



TÍTULO DEL TRABAJO DE TESIS

***"OBTENCIÓN DE OLEFINAS LIVIANAS POR HIDROGENACIÓN
DE CO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Fe SOBRE ZEOLITA-L"***

Ing. Químico María Virginia Cagnoli

Tesis presentada para el grado de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Depto. de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

UNLP

Director: Dr. Sergio Gustavo Marchetti

Julio de 2007

A mi FAMILIA.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi profundo agradecimiento a todos los miembros del grupo de investigación al que pertenezco, Ana Alvarez, Norma Gallegos, Vasco Bengoa, Gustavo Marchetti y Arturo Yeramián (mi primer jefe), por toda la colaboración brindada para que este trabajo de Tesis pueda concretarse, pero más que nada por su amistad, comprensión y paciencia a lo largo de todos estos años.

A todo el personal del CINDECA.

Al Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer del Dpto. de Física de la Fac. de Cs. Exactas (IFLP), por facilitar el espectrómetro Mössbauer para realizar las medidas necesarias.

Finalmente, en el plano institucional al CONICET, a la ANPCyT y a la UNLP por el apoyo económico brindado.

María Virginia Cagnoli

La Plata, 20 de Julio de 2007.

INDICE

| Descripción | Página |
|--|---------------|
| INTRODUCCION | 1 |
| CAPITULO I | |
| ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS | |
| <i>1.1. Síntesis de Fischer-Tropsch. Información General.</i> | 4 |
| <i>1.2 - Historia de las zeolitas.</i> | 11 |
| <i>1.3 - Características estructurales de las zeolitas.</i> | 13 |
| <i>1.4 - Zeolita L. Descripción estructural.</i> | 13 |
| <i>1.5 - Métodos de obtención de precursores de catalizadores de hierro soportados sobre zeolitas.</i> | 16 |
| <i>1.6. Características de la etapa de reducción y propiedades de los sistemas Fe/zeolita reducidos.</i> | 19 |
| <i>1.7 - Localización de las distintas especies de Fe dentro de la estructura de las zeolitas.</i> | 20 |
| <i>1.8 - Medición de tamaño de cristal metálico.</i> | 22 |
| <i>1.9 - Comportamiento de los catalizadores de Fe soportados sobre zeolitas durante la reacción de Fischer-Tropsch.</i> | |
| <i>Medidas de actividad selectividad.</i> | 24 |
| REFERENCIAS | 28 |
| CAPITULO II | |
| PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES DE Fe/ZEOLITA L | |
| <i>II.1 - Introducción.</i> | 33 |
| <i>II.2- Técnicas de caracterización empleadas.</i> | 33 |
| <i>II.3- Preparación de los soportes y precursores de Fe/ZLK y Fe/ZLH.</i> | 61 |
| <i>II.4- Resultados y Discusión.</i> | 62 |
| <i>II.5 - Conclusiones.</i> | 85 |
| REFERENCIAS | 87 |

CAPITULO III

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES DE Fe/ZLK y Fe/ZLH

| | |
|---|------------|
| <i>III. 1- Introducción.</i> | 89 |
| <i>III.2- Obtención de los catalizadores c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH.</i> | 89 |
| <i>III.3- Técnicas de caracterización.</i> | 90 |
| <i>III.4- Resultados y discusión.</i> | 111 |
| <i>III.5 - Conclusiones.</i> | 133 |

| | |
|--------------------|------------|
| REFERENCIAS | 135 |
|--------------------|------------|

CAPITULO IV

MEDICION DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE c- Fe/ZLK y c-Fe/ZLH

| | |
|--|------------|
| <i>IV.1 – Introducción.</i> | 138 |
| <i>IV.2 - Consideraciones teóricas.</i> | 138 |
| <i>IV.3 – Equipos y ensayos realizados.</i> | 140 |
| <i>IV.4 - Cálculo de parámetros vinculados con la actividad y selectividad de los catalizadores.</i> | 145 |
| <i>IV.5 – Resultados y discusión.</i> | 149 |
| <i>IV.6 – Conclusiones.</i> | 172 |

| | |
|--------------------|------------|
| REFERENCIAS | 174 |
|--------------------|------------|

| | |
|-------------------------------|------------|
| CONCLUSIONES GENERALES | 177 |
|-------------------------------|------------|

INTRODUCCIÓN

La tecnología de la Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT), la cual produce hidrocarburos a partir de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) sobre catalizadores de Fe y Co es muy efectiva. La SFT es una metodología comercialmente viable para convertir gas de síntesis en combustibles. La combustión de estos combustibles sintéticos produce una menor emisión de NO_x , CO, y materia nano-particulada que los combustibles tradicionales. La importancia económica y ecológica de los combustibles “verdes” derivados de la SFT reside en la posibilidad de producir gas de síntesis por conversión de biomasa (recursos renovables) y/o reformado de gas natural. Casi todos los materiales provenientes de la biomasa son adecuados para ser transformados por gasificación en gas de síntesis [1]. La anterior descripción justifica la existencia de una profusa bibliografía de estudios básicos acerca de la preparación y caracterización de catalizadores de Fe solo o aleado con otros metales, sobre diferentes tipos de soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , C, MgO, zeolitas, etc.). Una muestra representativa de los mismos se encuentra en las citas 2 a 19.

Sin embargo, el tema, lejos de encontrarse agotado, sigue planteando numerosos desafíos e interrogantes. Por ejemplo, se sabe que las propiedades fisicoquímicas del sistema final (metal soportado) dependen marcadamente de cada una de las etapas preparativas, pero aún no existen estudios sistemáticos que indiquen de qué manera es necesario pretratar al precursor de un catalizador de Fe para obtener determinadas especies de óxido de Fe y no otras, para que el tamaño de los cristales se encuentre en un determinado rango de valores, para que la distribución de estos tamaños no sea demasiado amplia, para que el sistema retenga sus propiedades en condiciones de reacción y/o luego de una regeneración, etc. El manejo a “voluntad” de todas estas características estructurales es esencial si uno desea lograr determinada actividad y en especial selectividad hacia un cierto producto. Esto se hace evidente si se tiene en cuenta que muchas reacciones resultan “sensibles a la estructura”, es decir que dependen del tamaño de cristal metálico y por lo tanto, si el catalizador presenta una amplia distribución de tamaños, difícilmente se podrá lograr una buena selectividad hacia un determinado producto. Esta cuestión es crítica en la reacción de Fischer-Tropsch, donde se obtiene una amplísima gama de hidrocarburos.

Con la intención de resolver alguno de estos problemas, en un pasado reciente se intentó soportar el Fe en sistemas zeolíticos. Los mismos, a diferencia de los soportes amorfos, ofrecen un tamaño de poro muy pequeño y uniforme. Sin embargo, se encontró que o bien el Fe no penetraba en los poros o en caso de hacerlo migraba hacia la superficie externa de la zeolita luego de tratamientos térmicos o de ser sometido a las condiciones de reacción [20]. No fue posible explicar este comportamiento, pero evidentemente debido a él, las características buscadas se perdían totalmente.

Por la vía de la química organometálica y de complejos del Fe tampoco se han conseguido resultados alentadores, pues los sistemas resultan de muy difícil manejo, en especial cuando se intenta trabajar con compuestos de Fe^0 , debido a su elevada capacidad de reoxidación [21-24]. Por lo tanto, la obtención de un material que muestre una distribución estrecha de muy pequeños tamaños de cristal de un tipo determinado de óxido de Fe, manteniendo estas características luego del proceso de reducción, constituiría un sólido con una importante selectividad cuando es utilizado como catalizador en la Síntesis de Fischer-Tropsch.

Con el propósito de superar los problemas antes mencionados y con el fin de obtener olefinas de bajo peso molecular a partir de la hidrogenación de CO (síntesis de Fischer-Tropsch), se van a preparar y caracterizar catalizadores de Fe soportados sobre zeolita L, sólido básico cristalino intercambiable.

La idea de emplear un sólido básico intercambiable responde a dos motivos:

-El intercambio de algunos cationes K^+ por iones Fe^{3+} , en caso de lograr que la solución de la sal impregnante de Fe^{3+} penetre en los poros de la zeolita, generaría un incremento del pH de la solución dentro de los mismos. Esto precipitaría y anclaría “clusters” de oxihidróxidos de Fe dentro de los poros. Presumiblemente, esta etapa permitiría retener los cristales de Fe^0 dentro de los canales resolviéndose de esta manera los problemas antes descritos. Además el K^+ coprecipitaría con los oxihidróxidos de Fe generando finalmente una promoción “in situ”.

-La hidrogenación catalítica de CO requiere de la ausencia de sitios ácidos si se desea obtener olefinas (fracción de productos interesantes para la industria a ser obtenidos por esta vía).

Los objetivos del presente trabajo pueden por lo tanto resumirse de la siguiente manera:

1) Preparar catalizadores de Fe^0 sobre un soporte básico con muy pequeño tamaño de cristal y una distribución muy estrecha de diámetros.

- 2) Caracterizar minuciosamente los sólidos y sus cambios frente a los tratamientos y condiciones de reacción.**
- 3) Analizar la actividad y selectividad de los sólidos en la hidrogenación de CO para obtener olefinas livianas y vincular los resultados con las características estructurales de los mismos.**

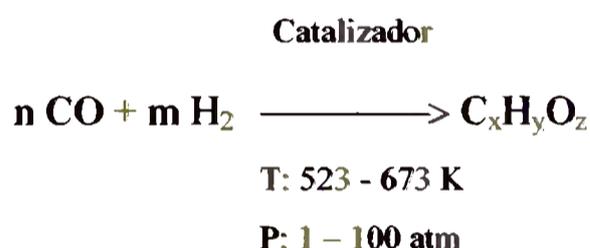
CAPITULO I: ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

I.1 - Síntesis de Fischer-Tropsch. Información general.

La protección del medio ambiente es, sin duda, uno de los desafíos más importantes que el hombre afronta permanentemente. Simultáneamente, la sustitución de recursos no renovables, tal como el petróleo, por vías alternativas que sean compatibles con el cuidado de los ecosistemas constituye otro problema a ser resuelto.

La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) hoy representa una opción para la obtención "limpia" de combustibles y productos químicos.

Esta síntesis posee una historia de aproximadamente setenta años [25, 26] y se fundamenta en un proceso catalítico heterogéneo: los gases CO e H₂ reaccionan sobre un catalizador obteniéndose como productos un amplio espectro de hidrocarburos, en lugar de la formación selectiva de productos individuales.



Así, a partir de precursores inorgánicos se obtiene una variada gama de compuestos orgánicos [25-27], tales como parafinas, olefinas y productos oxigenados como: alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos y ésteres. Mediante la optimización del rendimiento y de la selectividad de los productos de reacción, FT podría llegar a sustituir el uso de recursos no renovables en la obtención de cualquiera de los productos antes mencionados.

El interés actual en este proceso ha crecido como consecuencia de los cambios en las reservas energéticas, los desarrollos tecnológicos y las demandas del entorno. Específicamente las reservas de gas natural y carbón, asociadas con las de petróleo, se han incrementado significativamente, estimándose que en un futuro la síntesis de hidrocarburos

se hará basada en carbón, considerándose que la producción de este último excederá en diez veces la del petróleo (Figura 1).

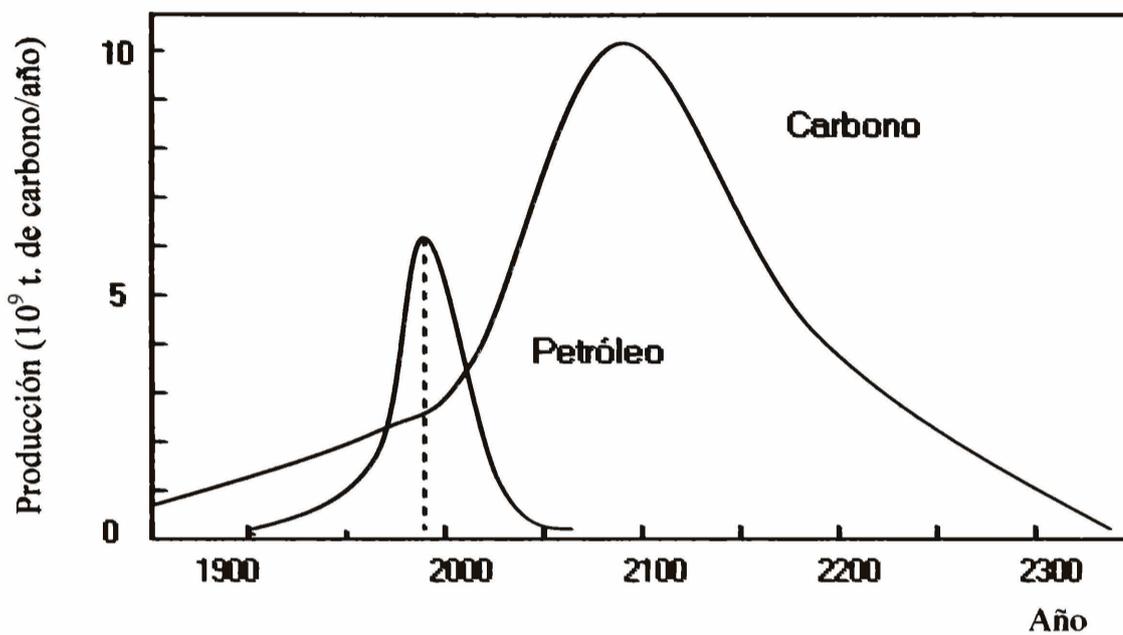


Figura 1: Producción de carbono/año a lo largo de los años.

El proceso de oligomerización reductiva de CO ha sido extensamente estudiado a nivel mundial y desde hace varios años se utiliza industrialmente con catalizadores de Fe másico en las plantas SASOL de Sudáfrica.

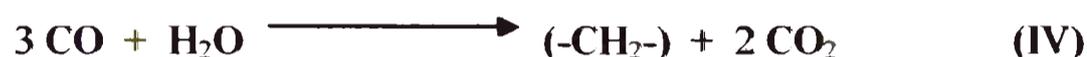
En 1925 Fischer y Tropsch reportaron la hidrogenación catalítica de CO, sobre un catalizador de Fe a presión atmosférica, dando una distribución de Schulz-Flory de alcanos y olefinas.



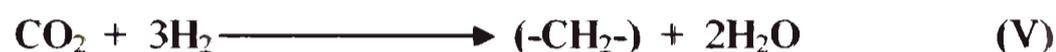
El agua formada en la reacción anterior puede reaccionar con otra molécula de CO ("water gas shift reaction")



Además de la reacción (I), unidades (-CH₂-) se pueden obtener de las siguientes reacciones.



El CO₂ producido por las reacciones (II), (III) y (IV), puede formar hidrocarburos de la siguiente manera:



Otra reacción secundaria indeseable además de la (II), que conduce a la deposición de carbono con la consiguiente desactivación del catalizador, es la reacción de Boudouard:



Utilizando catalizadores de níquel y rutenio, se forma preferentemente metano a bajas presiones y con catalizadores de hierro se obtienen parafinas, olefinas y en menor cantidad alcoholes a presiones medias (10-100 bar) y temperaturas de 483-583 K.

La probabilidad de formación de productos en un sistema de reacciones acopladas puede ser calculada a partir de equilibrios simultáneos. En sistemas complejos, como la síntesis de FT, es posible realizar un "modelado" suponiendo que las reacciones seleccionadas son independientes unas de otras y se encuentran en equilibrio termodinámico. Estos cálculos, basados en las ecuaciones (II) a (V), muestran, en un rango de 323–623 K, que la formación de metano es favorecida. La probabilidad de formación decrece en el orden CH₄ > parafinas > olefinas > oxigenados. Dentro del grupo de n-alcanos, la probabilidad de formación decrece con el largo de la cadena y en el grupo de n-olefinas este orden es inverso.

Sin embargo, la distribución real de productos de la síntesis de FT difiere significativamente de aquella estimada por la termodinámica. Consecuentemente, estas

reacciones son controladas cinéticamente. Por lo tanto, la distribución de los productos puede ser influenciada por las propiedades estructurales de los catalizadores utilizados, como así también por las condiciones de reacción.

La distribución de los productos obtenidos puede ser expresada por una ecuación simple, a partir de una analogía entre oligomerización y polimerización, obtenida por Herington en 1946 [28] y Anderson en 1950 [29, 30].

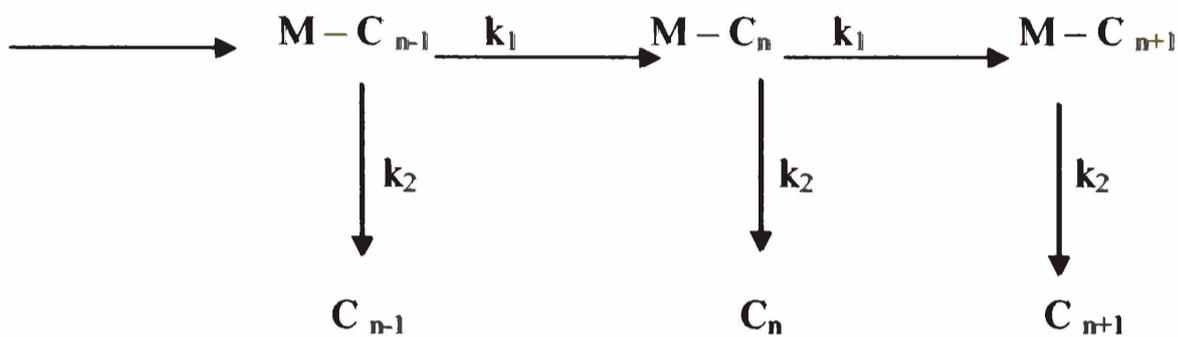


Figura 2: Esquema del proceso de crecimiento y terminación de la cadena de hidrocarburos.

Esencialmente esto significa que después de cada incorporación de un “monómero” C_1 , derivado del CO dentro de la cadena en crecimiento, puede ocurrir la propagación de la misma con una constante de velocidad k_1 , o que la cadena termine con una constante de velocidad k_2 (Figura 2).

En este simple método se supone que en condiciones de estado estacionario k_1 y k_2 son independientes del largo de la cadena, y que C_2 o “monómeros” más grandes no son insertados en la cadena.

La fracción másica W_n decrece de acuerdo con una progresión geométrica, donde α , definido como:

$$\alpha = k_1 / (k_1 + k_2)$$

es el coeficiente de la progresión:

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

Donde:

W_n = fracción másica del hidrocarburo de n átomos de carbono.

n = número de átomos de carbono.

De este modo, graficando $\log (W_n/n)$ vs el n° de carbonos, se obtiene una recta de cuya pendiente se extrae $\log \alpha$, y de allí la relación k_1/k_2 (Figura 3)

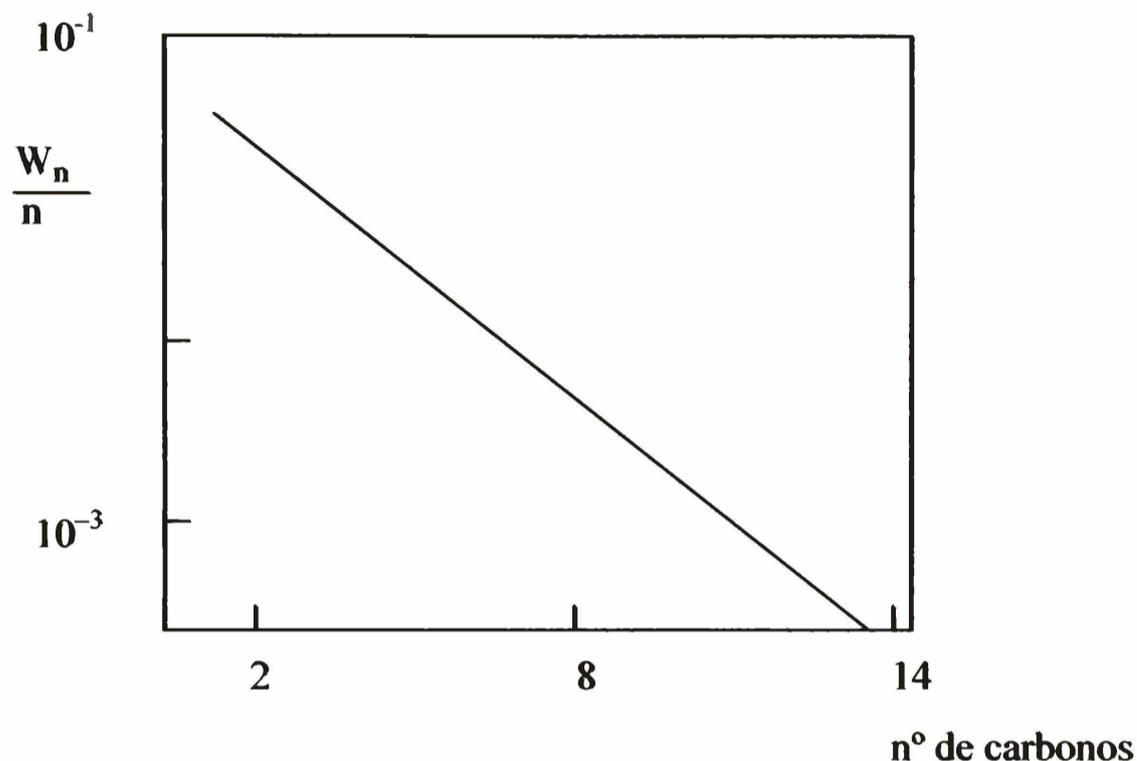


Figura 3: Representación del $\log (W_n/n)$ vs el n° de carbonos.

Si $k_1 \ll k_2$, esencialmente se forman productos de bajo peso molecular como metano o C_2 - C_4 , si $k_1 \cong k_2$ la reacción podría producir hidrocarburos en un amplio rango C_1 - C_{15} y si $k_1 \gg k_2$, la reacción permitirá obtener productos de alto peso molecular tales como ceras.

La máxima fracción en peso de hidrocarburos, $W_{n,\text{máx}}$, donde $n \geq 2$ es determinada por la ecuación:

$$W_{n,\text{máx.}} = \frac{4n(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}}$$

Esta ecuación limita la selectividad de la síntesis de FT, como se muestra en la Figura 4, en la cual puede verse claramente que es imposible obtener un catalizador con una selectividad tal que sólo produzca un componente, excepto metano y metanol.

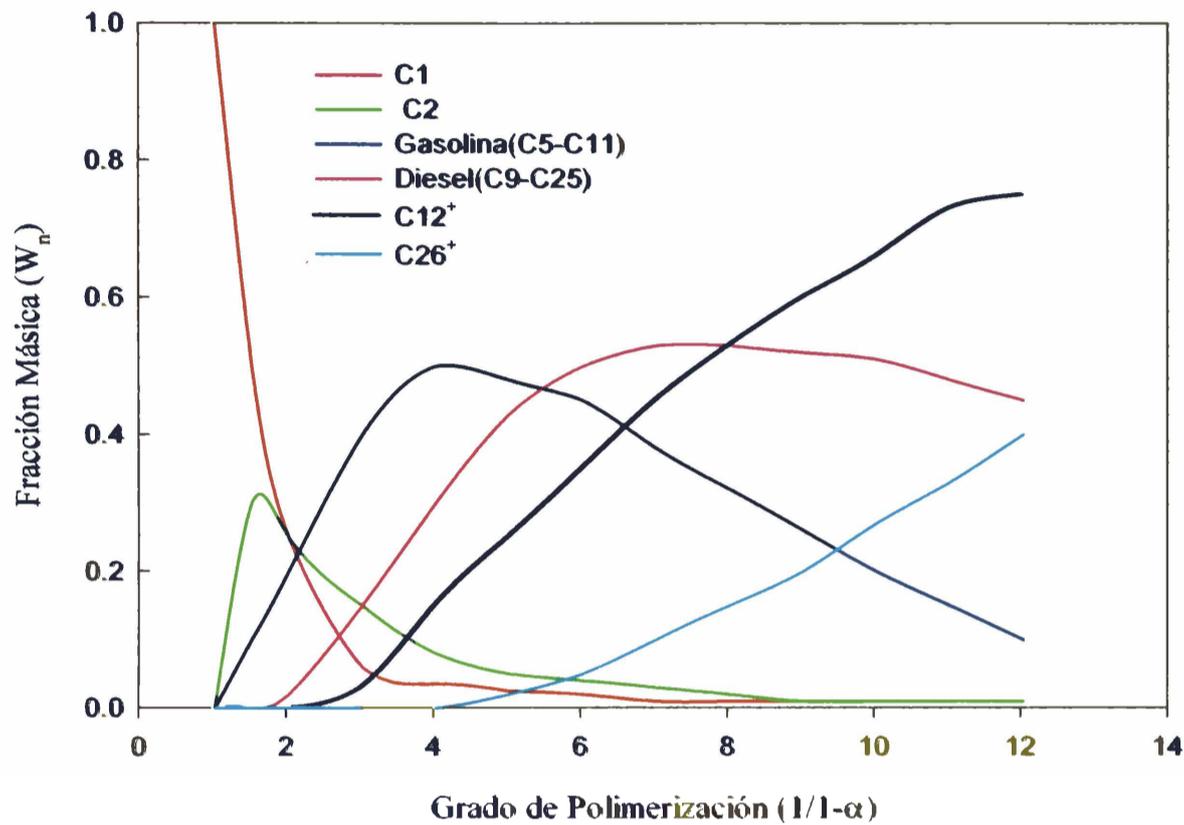


Figura 4: Fracción másica vs. Grado de polimerización en la síntesis de Fischer-Tropsch

La influencia de las condiciones de reacción tales como temperatura, presión, relación H_2/CO , conversión y velocidad espacial, en el largo y ramificación de la cadena, relación olefinas/parafinas, selectividad hacia alcoholes y deposición de carbono, puede verse en la Tabla 1.

| Parámetros | T | P | Relación H ₂ /CO | Conversión | Velocidad Espacial |
|---------------------------------|---|---|--------------------------------|------------|-----------------------|
| Largo de la cadena | < | > | < | ~ | ~ |
| Ramificación de la cadena | > | < | > | ~ | ~ |
| Selectividad hacia olefinas | ~ | ~ | < | < | > |
| Selectividad hacia alcoholes | < | > | < | < | > |
| Deposición de carbono | > | ~ | < | > | ~ |
| Selectividad hacia metano | > | < | > | > | < |

Tabla 1: Influencia de las variables operativas en la síntesis de Fischer-Tropsch

>: aumenta con el aumento del parámetro

~: relación compleja

<: disminuye con el aumento del parámetro.

Los catalizadores originales utilizados en la síntesis contenían principalmente metales fundidos: Co o Fe, y óxidos promotores sobre la superficie de los mismos [31-33]. En la segunda generación de catalizadores se utilizaron varios óxidos inorgánicos como soportes, los que aumentaron la versatilidad de los primeros. También se encontraron metales nobles activos, con los cuales se obtuvieron no sólo hidrocarburos, sino compuestos oxigenados [34] y olefinas de cadena corta [35, 36]. La variedad de formas de activación del CO, hicieron de FT una de las reacciones más versátiles. Bajo condiciones de reacción, los catalizadores están probablemente presentes en forma metálica, oxidada o carburizada. En ellos es posible la fisi y quimisorción de los componentes del gas de síntesis (CO + H₂) y la disociación del CO, lo que permite la realización de la reacción.

Dentro de los soportes típicos utilizados, se encuentra la alúmina (Al_2O_3), la sílica (SiO_2), MgO y carbones amorfos. La investigación está orientada hacia el uso de catalizadores metálicos del grupo VIII soportados, existiendo en la bibliografía internacional más de 100 trabajos sobre el tema, algunos de los cuales se citan en las referencias [2-19, 37]. Estos sólidos poseen amplias distribuciones de tamaños de poros que conducen a catalizadores metálicos soportados con una gran variedad de tamaños de partícula. Debido a que cristales metálicos de diferentes tamaños poseen selectividades distintas, estos catalizadores resultan poco selectivos [38].

En la búsqueda de soluciones para esta dificultad esencial que presenta la Síntesis de Fischer-Tropsch, en este trabajo se decidió utilizar como soporte una zeolita. Estos sólidos son silicoaluminatos microporosos cristalinos con una distribución muy estrecha de tamaños de poros. Por este motivo si logramos incorporar los cristalitos metálicos dentro de los poros de los mismos conseguiremos un doble efecto:

- Restringir el crecimiento y la ramificación de las cadenas de hidrocarburos formados por impedimentos estéricos dentro de los poros ("selectividad de forma").
- Estrechar la distribución de tamaños de cristal metálico con el consiguiente aumento de selectividad, como ya se mencionó anteriormente.

En nuestra opinión, si podemos alcanzar estos propósitos, estaríamos logrando un avance significativo en la solución de los problemas ya descritos. Teniendo en cuenta estas consideraciones, en los siguientes ítems nos centraremos en el estudio de los antecedentes vinculados con el empleo de zeolitas como soportes de catalizadores de Fe.

1.2 - Historia de las zeolitas.

La historia de las zeolitas comenzó en 1756, cuando el mineralogista sueco Cronstedt descubrió la primer zeolita mineral [39]. Él reconoció a las zeolitas como una nueva clase de minerales consistentes en aluminosilicatos hidratados de álcalis o tierras alcalinas.

A mediados de 1930 a 1940, Barrer comenzó a trabajar como pionero en la adsorción y síntesis de zeolitas. Presentó en 1945 [40] la primera clasificación de zeolitas basadas en

consideraciones de tamices moleculares y en 1948 reportó la primera síntesis definitiva de zeolitas [41].

El trabajo de Barrer inspiró a Milton [42] de la división Linde de Union Carbide Corporation para iniciar estudios en la síntesis de zeolitas para la selección de nuevos métodos de separación y purificación de aire. Entre 1949 y 1954, Milton y colaboradores [42] descubrieron un número significativo de zeolitas comerciales, tipo A, X e Y. En 1954, Union Carbide comercializó zeolitas sintéticas como una nueva clase de materiales industriales utilizados en separaciones y purificaciones. Las primeras aplicaciones fueron el secado de gas refrigerante y gas natural. En 1955, Reed y Breck [42] reportaron la estructura de la zeolita sintética A. En 1958, Breck [43] sintetizó por primera vez la zeolita L. Su cristalinidad ha sido discutida en términos de su composición química, la naturaleza de los reactantes utilizados en el gel y la temperatura de cristalización. La zeolita L es la única estructura que no ha sido observada como mineral y podría estar relacionada al tipo de la faujasita. En 1959, Union Carbide comercializó el proceso de separación de parafinas normales de iso-parafinas utilizando tamices moleculares selectivos y el proceso de isomerización catalítica usando un catalizador basado en zeolita Y. En 1962, la Mobil Oil introdujo el uso de zeolita X en el cracking catalítico. En 1969, Grace describió la primera modificación química basada sobre una zeolita Y para formar una zeolita Y “ultraestable”. En 1967-1969, la Mobil Oil reportó la síntesis de la zeolita beta y de la ZSM-5. En 1974, Henkel introdujo la zeolita A en la síntesis de detergentes en reemplazo de los fosfatos. En 1977, la Union Carbide inició la utilización de zeolitas en separaciones por intercambio iónico.

Desde su introducción en 1954 como una nueva clase de materiales industriales, la producción anual de zeolitas sintéticas y tamices moleculares ha crecido inmensamente. Las áreas de mayor aplicación son como adsorbentes, catalizadores y como materiales para intercambio iónico. Las aplicaciones como adsorbentes son variadas e incluyen: secado y purificación de gas natural y vapores petroquímicos, como etileno y propileno, separaciones “bulk” como xilenos y normal parafinas y en separaciones de aire para producir oxígeno a partir de procesos a presión o bajo vacío.

I.3 - Características estructurales de las zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos con una estructura cristalina característica, son altamente porosas y poseen canales submicroscópicos. Los distintos tipos de zeolitas se distinguen por diferencias en sus celdas unidad. La estructura de cada celda unidad es construida por “bloques tetraédricos” de SiO_4 , los cuales pueden ordenarse en variadas combinaciones.

La mayoría de las zeolitas de utilización industrial son sintéticas (se conocen aproximadamente 34 zeolitas de origen natural y más de 100 sintéticas) y se obtienen por síntesis hidrotérmica a partir de aluminatos, silicatos, ácido silícico e hidróxido de sodio, bajo condiciones rigurosamente controladas (temperatura, concentración de reactivos, tiempo, pH, promotores). De esta manera se obtiene un arreglo de tetraedros con una estructura abierta, porosa y con alta área superficial. Esta estructura variará de una zeolita a otra y el diámetro de poro estará determinado por la apertura resultante de anillos de átomos de oxígeno. Solamente aquellas con anillos de 8 y 12 miembros han encontrado aplicaciones catalíticas, ya que aperturas más pequeñas tendrán limitaciones de tamaños para adsorber y/o difundir moléculas por sus canales [43-50].

I.4 – Zeolita L. Descripción estructural.

La zeolita tipo L (según el código de la IZA, International Zeolite Association: Linde tipo L LTL) es un aluminosilicato con una composición $\text{K}_9\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por celda unidad. Es un arreglo de tetraedros MeO_4 , donde $\text{Me} = \text{Si}$ ó Al . La existencia de Al^{3+} genera tetraedros $[\text{AlO}_4]$, determinando un déficit de carga positiva en la red, esto es compensado con la presencia de cationes, generalmente iones Na^+ ó K^+ . Los cationes presentes, o al menos una fracción importante de ellos, pueden sufrir intercambio catiónico por otras especies. Este hecho hace factible la modificación de las propiedades ácido-base, como también posibilita la incorporación de precursores metálicos catiónicos en la preparación de catalizadores soportados [43].

El arreglo de tetraedros origina una estructura de canales en forma tridimensional. La zeolita tipo L tiene la particularidad de poseer canales unidireccionales y es una de las pocas zeolitas cuyo acceso al volumen interno está controlado por aperturas conteniendo 12 T átomos (T, especies tetraédricas Si, Al, Ga) o anillos de 12 átomos de oxígeno.

La estructura consta de dos tipos de construcciones, cajas cancriníticas, conectadas entre si en la dirección “Z”, a través de unidades de prismas hexagonales. La unión de dos columnas de cajas cancriníticas – prismas hexagonales da origen en el plano “ZY” a ventanas formadas por anillos de 8 miembros. Mientras que la unión de seis columnas de cajas cancriníticas - prismas hexagonales da origen en el eje “Z” a ventanas de 12 miembros, dando un tamaño en el plano perpendicular al eje “Z” de 0.71-0.74 nm, (Figura 5). Cada canal generado en la dirección “Z” se encuentra aislado de los vecinos y consiste de poliedros elipsoidales de dimensiones internas 0.48 x 1.24 x 1.07 nm conectados vía ventanas de anillos de 12 átomos [43, 51, 52].

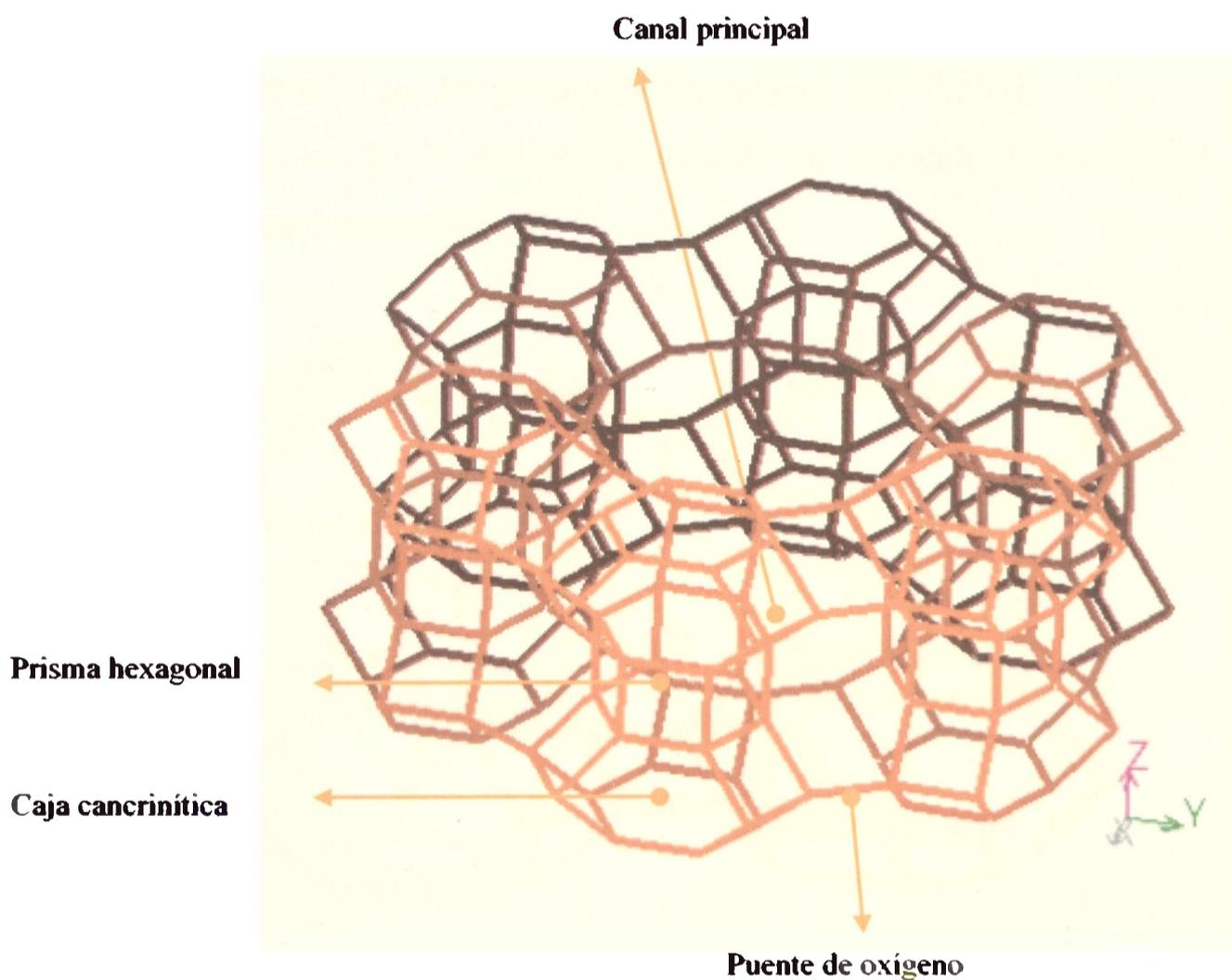


Figura 5: Estructura de la zeolita ZLK

Cinco sitios de intercambio de cationes han sido propuestos por Barrer y col. [47, 52] (Figura 6): sitio A, localizado en la mitad del prisma hexagonal, sitio B, en el centro de la unidad cacrínica, sitio C, en el medio entre centros de unidades cacrínicas adyacentes, sitio E, en el medio entre unidades prisma hexagonales adyacentes y sitio D, localizado en los canales de anillos de 12 miembros. Otro centro es propuesto por Sato y col. [53], un sitio F en el canal principal de la zeolita. En la zeolita hidratada, los sitios A y B se encuentran ocupados por iones K^+ , y los sitios C son parcialmente llenados por K^+ . Luego de la deshidratación, los sitios E son llenados por K^+ provenientes del canal principal. En el canal principal, los sitios D son ocupados por K^+ y Na^+ . Solamente los iones K^+ ubicados en los sitios D pueden intercambiarse catiónicamente a temperatura ambiente. A temperaturas mayores, por ej. : 368 K, iones como K^+ , NH_4^+ o Ba^{2+} se intercambian preferencialmente en sitios B (en las unidades cacrínicas) y cationes más pequeños se intercambian en sitios A (en los prismas hexagonales). [47, 52, 53].

Aproximadamente un 20 % de los cationes K^+ se encuentran en sitios A y B y son intercambiables catiónicamente.

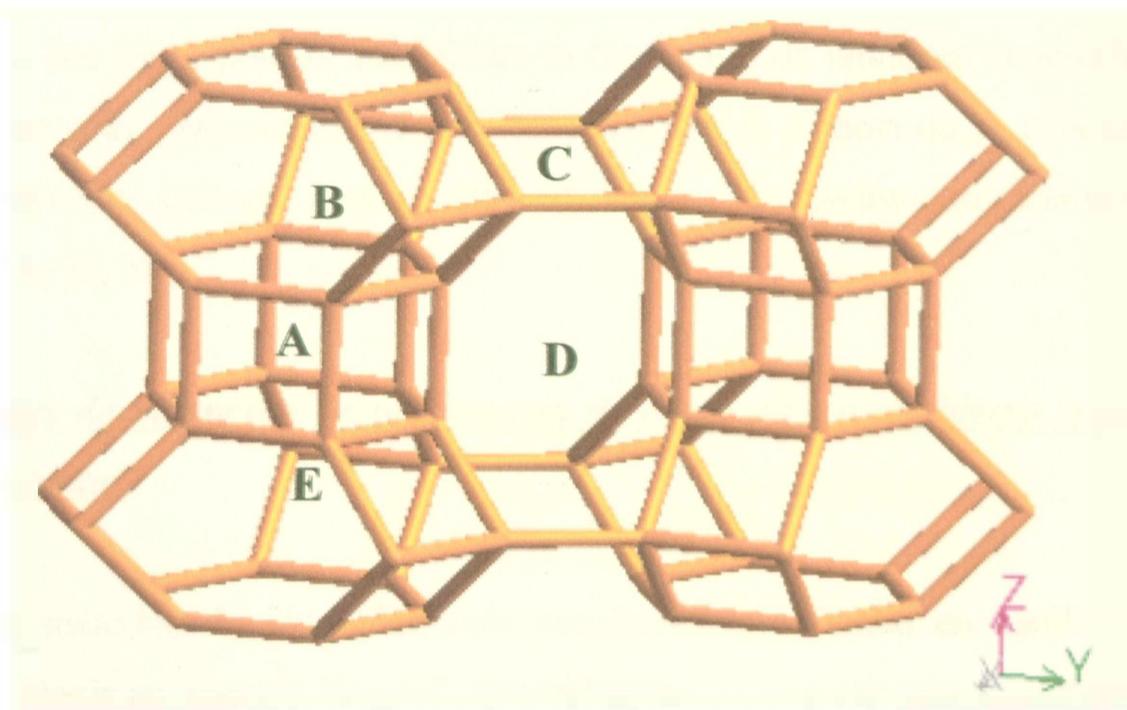


Figura 6: Diferentes sitios de intercambio de cationes en la estructura de ZLK

Artioli y col. [51] plantean la existencia de una distorsión de la unidad cancrinítica y de los prismas hexagonales debido a la presencia de iones potasio en su centro y un desplazamiento del sitio D cuando éstos son ocupados por iones Ba en la zeolita BaLTL.

Newsam y col. [54] observaron que los sitios D ocupados reducen las dimensiones de los canales libres de 1.26 a 0.92 nm y que además la ocupación simultánea de sitios E y D es dificultosa, debido a que la separación entre estos sitios es de 0.33 nm [51, 54]. Existen seis sitios D por celda unidad y alrededor de cuatro de éstos están ocupados. Estos sitios con iones K^+ en la zeolita KLTL, son los centros de adsorción de moléculas orgánicas, por ejemplo el benceno se adsorbe a través de la interacción de los cationes con la densidad electrónica π del anillo bencénico [55].

Dyer y col. [56] han estudiado la capacidad de intercambio iónico de zeolitas HLTL y NH_4^+ LTL con cationes Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba y establecieron que la ocupación de los sitios es dependiente de la carga del catión, del tamaño, del grado de hidratación, como así también del pretratamiento de la muestra.

Según Pichat y col. [57] la estabilidad térmica óptima depende esencialmente de los iones K^+ y la remoción de éstos en un 30 % provoca grandes reducciones de dicha estabilidad. Sin embargo la dealuminación no la afecta. En conexión con este hecho, Sato y col. [53] plantean que los iones potasio estabilizan la formación de unidades cancriníticas, pues en todas las muestras preparadas encontraron los sitios B (centro de la caja cancrinítica) y sitios E (entre dos prismas hexagonales adyacentes) ocupados completamente por estos iones [51, 53, 57, 58].

1.5 - Métodos de obtención de precursores de catalizadores de hierro soportados sobre diferentes zeolitas.

Uno de los métodos de obtención más comúnmente utilizado en catálisis heterogénea consiste en elegir un soporte “inerte”, generalmente de una elevada superficie específica y luego impregnarlo con una solución de una sal del metal de interés. En la mayoría de los casos se utiliza el denominado método de impregnación por mojado incipiente que consiste en agregar un volumen de solución, de concentración adecuada, exactamente igual al volumen de poros del soporte sólido elegido. Luego se procede a descomponer

térmicamente la sal, generándose óxidos, los que posteriormente son reducidos, o no, con el propósito de obtener el elemento catalíticamente activo.

Para el caso particular de catalizadores de Fe soportados, la sal más comúnmente utilizada es el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, debido a que se descompone fácilmente y además no deja residuos de otros iones que pudieran envenenar al futuro sólido catalítico, ya que el ión NO_3^- , se elimina bajo la forma de óxidos de nitrógeno.

Se presenta a continuación una revisión bibliográfica sobre diferentes métodos de preparación de precursores de catalizadores de Fe soportados sobre distintas zeolitas.

Obermeyer y col. [59] prepararon catalizadores de Fe soportado sobre ZSM-5 por impregnación de la zeolita con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ o con solución de nitrato férrico y observaron que las muestras impregnadas con carbonilos contienen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ultrafino de diámetro entre 6.0 y 6.6 nm, mientras que las muestras impregnadas con nitrato contienen partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 10 nm de diámetro.

Melson y col. [60] prepararon catalizadores de Fe soportados sobre distintas zeolitas como ZSM-5, 12X y mordenita, variando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los materiales fueron preparados a partir de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y consisten de óxidos de hierro altamente dispersados, con tamaños de partícula muy pequeños. Tratamientos de calcinación del catalizador a 573 K generan un aumento del tamaño de partícula de los óxidos de Fe sobre la superficie, manteniendo su tamaño original el Fe localizado en el interior de los poros.

Rao y col. [61] prepararon por impregnación a humedad incipiente bajo vacío, precursores de catalizadores de Fe y Co-Fe, soportados sobre ZSM-5 y silicalita, utilizando soluciones de nitratos del metal. Los catalizadores fueron obtenidos por reducción de estos sólidos en H_2 a 21 bar y 723 K durante 24 h.

Goldwasser y col. [62] sintetizaron dos series de catalizadores de Fe/tamiz molecular pentasílico. Una serie consistente en zeolita H-ZSM-5 con diferentes relaciones de Si/Al impregnada con nitrato férrico y otra que incluye ferrisilicatos con diferentes relaciones silicio/hierro.

Melson y col. [63] prepararon catalizadores de Fe soportados sobre zeolitas sintéticas ZSM-5, mordenita y 13X por técnicas de extracción con un porcentaje entre 1 y 17 % de Fe a partir de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Las zeolitas ZSM-5 y mordenita fueron usadas en la forma ácida, mientras que 13X se usó en la forma sódica. Se observó en todos los catalizadores una alta

dispersión de pequeñas partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con una pequeña fracción del Fe, (0.6 – 1.5 % de Fe dependiendo del soporte) localizado en los poros del soporte.

Lin [20] preparó una serie de catalizadores de Fe, Co y Fe-Co soportados sobre zeolitas Y y ZSM-5. Los sólidos fueron preparados por las técnicas de impregnación por humedad incipiente y por intercambio iónico, con soluciones acuosas de nitratos de Fe y Co. Las muestras preparadas por impregnación fueron secadas a 423 K durante una noche y luego calcinadas en aire a 723 K por 6 h. Las muestras preparadas por intercambio iónico fueron lavadas, secadas en corriente de N_2 a 373 K durante una noche y posteriormente calcinadas a 723 K por 15 h. Los catalizadores de Fe y/o Co sobre zeolita Y tienen tamaños de partícula metálica que inducen al autor a pensar que las mismas se encuentran totalmente afuera de la estructura de la zeolita y en consecuencia se reducen fácilmente. En los catalizadores de Fe y/o Co sobre zeolita ZSM-5, el autor duda sobre si los iones de los metales entraron o no a la estructura del sólido, debido a la alta hidrofobicidad del mismo y si lo hubieran hecho, debido a la alta movilidad de los iones, éstos migraron a la superficie externa durante la etapa de reducción.

Scherzer y col. [64] utilizaron un método diferente de preparación de catalizadores de metales soportados sobre zeolitas. El método está basado en la reacción entre una zeolita intercambiada con un metal y un complejo de coordinación conteniendo el metal, específicamente soluble en agua, complejo cianurado del metal. El producto de reacción es un compuesto insoluble distribuido sobre la zeolita. Una posterior reacción en hidrógeno, genera un metal finamente dispersado sobre la zeolita. Este método de preparación puede ser aplicado a catalizadores simples o polimetálicos. Un catalizador de metal simple es obtenido, cuando el metal en la zeolita intercambiada, es el mismo que el del complejo de coordinación. Si los metales son diferentes, resulta un catalizador bimetálico. El método puede ser usado para la preparación de una variedad de catalizadores metálicos. En este trabajo se utilizó una zeolita NaY en su forma amoniacal conteniendo Fe y/o Co, la que se hizo reaccionar con complejos cianurados de estos metales, solubles en agua. Los sólidos resultantes fueron lavados, secados y reducidos en corriente de H_2 a 673 K durante 4 h, obteniéndose catalizadores con distribuciones uniformes y alto grado de dispersión de los metales a lo largo de la zeolita.

Calis y col. [65] describen un método de preparación de zeolitas tipo ZSM-5 con Fe^{+3} , donde una fracción del mismo es incorporada en sitios tetraédricos de la estructura de la zeolita y la fracción restante precipita como pequeñas partículas de óxido de Fe sobre la superficie externa. Sintetizaron muestras con una relación total de Si/Fe entre 10 y 65.

Como puede verse de esta revisión bibliográfica no ha sido posible conseguir que los microcristales de óxidos de Fe se ubiquen predominantemente en el interior de los canales de las diferentes zeolitas empleadas como soportes, aún cuando se han utilizado diferentes metodologías de preparación y compuestos de Fe.

1.6 - Características de la etapa de reducción y propiedades de los sistemas Fe/zeolita reducidos.

Según qué método de obtención, pretratamiento térmico, tipo de zeolita soporte, concentración de Fe, procedimientos de reducción, etc. se utilice, es posible obtener sólidos de muy diversas propiedades estructurales. A continuación se exponen algunos de los estudios de la bibliografía que se han realizado acerca de la reducción de los catalizadores de Fe soportados sobre zeolitas. Esta es una etapa previa a la utilización del sólido como catalizador de Fischer-Tropsch.

Suib y col. [23] realizaron una revisión bibliográfica de la preparación de especies de Fe reducidas en zeolitas. Así, mencionan diversos procedimientos para tratar de obtener especies de Fe^0 . Kumer y col. [66] observaron una línea de Fe^0 en el espectro Mössbauer, luego de la deshidratación de la zeolita A intercambiada con Fe. Huang y col. [67] reportaron que los óxidos de hierro pueden ser reducidos con hidrógeno a hierro metálico. Ellos presentan evidencias que los iones ferrosos serían mucho más difíciles de reducir. Gunsser y col. [68] reportaron la reducción de iones ferrosos en zeolita 4A por vapores de sodio, observando la presencia de partículas de hierro superparamagnético a partir de medidas de susceptibilidad magnética y experimentos Mössbauer. Lee [69] también utilizó vapores de sodio para reducir iones ferrosos a $\alpha\text{-Fe}$ y a través de microscopía electrónica determinó que estas partículas están altamente dispersas (≈ 3.5 nm de diámetro). También intentó reducir iones ferrosos con borohidruro de Na, ocurriendo en este caso, “leaching” de Fe de la zeolita.

Obermeyer y col. [59, 70] introdujeron iones hierro dentro de la zeolita ZSM-5 vía impregnación a humedad incipiente con solución de nitrato férrico y por impregnación con $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ usando técnicas de extracción. Luego redujeron estos catalizadores a 723 K en corriente de H_2 durante 18 h. A partir de la técnica de espectroscopía Mössbauer pudieron determinar la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de ≈ 10 nm de diámetro y un 80 % de Fe° en el catalizador impregnado con nitrato férrico, mientras que en el catalizador tratado con dodeca-carbonilo de hierro se observó la presencia del mismo porcentaje de Fe metálico, además de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de ≈ 6.3 nm de diámetro.

Melson y col. [60] prepararon catalizadores conteniendo metales de transición soportados sobre ZSM-5, 12X, NU-1 y mordenita variando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. En hidrógeno a 723 K, aproximadamente un 80 % de los óxidos de hierro se reducen a hierro metálico.

En el caso de ZSM-5 y zeolita Y intercambiadas con Fe, Lin [20] observó que el hierro va dentro de la estructura de la zeolita luego de la impregnación, migrando hacia la superficie durante los tratamientos de reducción, comportamiento verificado por Jacobs y col. [71].

De la revisión bibliográfica presentada en este ítem, se desprende que cuando es posible introducir la sal de Fe dentro de los canales de la zeolita, en el transcurso de la etapa de reducción, el Fe migra hacia la superficie externa y además no se logra un grado de reducibilidad total.

1.7 - Localización de las distintas especies de Fe dentro de la estructura de las zeolitas.

Estudiando un sistema de zeolita Y intercambiado con Fe [72, 73] se ha encontrado que al variar la relación Si/Al, los cationes Fe^{2+} se ubican en sitios I', II', y/o II en la zeolita con mayor contenido de Si, mientras que lo hacen en sitios I en la zeolita convencional. Los sitios I, I' y II de la zeolita Y son equivalentes a los sitios A, B y D de la zeolita L. En contacto con O_2 , estos cationes se oxidan más fácilmente en la zeolita Fe-Y convencional, sugiriendo que son necesarios dos cationes Fe^{2+} próximos para que ocurra la oxidación. Además, los iones Fe^{2+} en sitios I' y/o II' pueden adsorber H_2O pero no CO a temperatura ambiente. Mientras que el Fe^{2+} en sitios II puede adsorber ambos gases.

En otros trabajos, Aparicio y col. [73 - 75] estudiaron zeolitas Y intercambiadas simultáneamente con Fe y Ca, La, Eu, Cr, Mn, Co, Ni ó Cu, y las caracterizaron por

medidas de susceptibilidad magnética y espectroscopía Mössbauer. Los autores observaron que los cationes Ca, La y Eu en FeCa-Y, FeLa-Y y FeEu-Y ocupan fundamentalmente sitios I, forzando a una gran fracción de cationes Fe^{2+} a sitios I', II', y/o II. Cointercambiadas con cationes de la primera fila de los metales de transición, el efecto sobre el Fe es diferente. Por ejemplo, los cationes Mn, Ni y Cu en FeMn-Y, FeNi-Y y FeCu-Y facilitan la oxidación del Fe^{2+} . O sea que Ca, La y Eu producen un efecto estérico, mientras que Mn, Ni y Cu provocan un efecto electrónico.

Roque-Malherke y col. [76] determinaron la localización de diversas especies de Fe en zeolitas naturales, tales como clinoptilolita, mordenita y erionita. Asignaron a Fe^{3+} de alto spin, a aquel localizado en sitios tetraédricos de la red; a $Fe(H_2O)_6^{3+}$ libre, al localizado fuera de la red y a Fe^{2+} de alto spin en coordinación octaédrica, en sitios fuera de la red.

Goldwasser y col. [62] sintetizaron dos series de catalizadores: una de Fe soportado sobre H-ZSM-5 impregnado con nitrato férrico y otra de ferrisilicatos. Encontraron en las dos muestras diferencias en las fases de hierro producidas durante la activación y el comportamiento catalítico en la síntesis de Fischer-Tropsch, en presencia del gas de síntesis. En las series de H-ZSM-5, el hierro extracristalino evoluciona hacia fases carburo, mientras que en los ferrisilicatos, éste permanece como Fe(III) – Fe(II) dentro de la red.

Lázár y col. [77, 78] estudiaron los cambios en la coordinación de los iones Fe^{2+} localizados dentro de la estructura de la zeolita NaX durante la reacción de Fischer-Tropsch. Observaron que el estado de coordinación de los iones Fe^{2+} residentes en las supercajas y caja sodalítica, ha sido transformado de entornos tetraédricos a octaédricos durante la hidrogenación de CO. Estos iones Fe^{2+} tetraédricos que cambiaron su coordinación, serían los responsables de la formación de carburos de hierro a altas temperaturas. Los iones Fe^{2+} en coordinación octaédrica, localizados en los prismas hexagonales de la red de la zeolita, son menos accesibles para los componentes de la reacción y su estado no ha sido significativamente modificado bajo las condiciones de reacción estudiadas.

Fitch y col. [79] estudiaron el efecto progresivo de la deshidratación de la zeolita KL intercambiada con $FeSO_4$, a través de la técnica de Espectroscopía Mössbauer. Demostraron que los iones ferrosos localizados en sitios D de la zeolita, migran hacia sitios A y E durante un proceso de deshidratación a elevada temperatura. Un subsiguiente proceso

de readsorción progresivo de agua en la misma zeolita deshidratada, no reproduce la distribución original de los sitios catiónicos. Si bien se genera el retorno de los iones ferrosos de los sitios E a los D, los iones en sitios A permanecen en esa localización con la rehidratación.

De este ítem se desprende que es necesario conocer la localización de las diferentes especies de Fe en las zeolitas para predecir la accesibilidad de los diferentes gases reactivos, destacándose la gran movilidad de los iones Fe ante los diversos tratamientos a los que se someta el sólido zeolítico.

1.8 - Medición de tamaño de cristal metálico.

Indudablemente, el tamaño de cristal metálico de los catalizadores de Fe soportado, resulta una propiedad de interés fundamental, debido al relevante papel que juega en la etapa de reacción química. Es por ello que son numerosos los esfuerzos que se realizan para poder obtener una determinación segura del mismo. Una de las técnicas tradicionales utilizadas con este fin es la difracción de rayos X. Sin embargo, resulta inaplicable en sistemas altamente dispersos con bajo contenido de metal y por ello es necesario implementar nuevas técnicas. Métodos directos como TEM tampoco pueden ser aplicados confiablemente en sistemas conteniendo metales altamente reoxidables como el Fe^0 . La medida de la capacidad de quimisorción de metales soportados provee estimaciones del área superficial del metal y del diámetro promedio del cristalito. Estas propiedades son importantes cuando los sólidos son usados como catalizadores y es necesario conocer el número de potenciales sitios activos disponibles. Por esta razón, las técnicas de quimisorción de gases parecen ser las más adecuadas y son ampliamente usadas.

Para evaluar el número de sitios activos en catalizadores de Fe “bulk”, Emmett y Brunauer [80] usaron quimisorción de CO a 193 K y observaron una estequiometría promedio de Fe: CO = 2:1.

Boudart y col. [81] encontraron tamaños de partícula metálica confiables, a partir de la técnica de quimisorción de CO en el sistema de Fe soportado sobre MgO. Estos resultados fueron corroborados por comparación con otras técnicas.

Topsøe y col. [82] encontraron que en catalizadores de Fe/MgO, en los cuales el tamaño de partícula de Fe es mayor que 5.0 nm, la estequiometría de quimisorción Fe: CO a 193 K es constante e igual a 2Fe: 1CO, pero ésta no se mantiene para diámetros menores. Además, ellos observaron que la presencia de otras especies de Fe, diferentes al Fe⁰, como Fe₃O₄ y Fe²⁺, no produjeron ningún efecto en el comportamiento quimisorcivo del CO. Estos autores determinaron que la adsorción de CO sobre Fe₃O₄ no es significativa en acuerdo con Kubsh y col. [83] y demostraron que la adsorción de CO sobre Fe²⁺ en MgO no es importante. Además, ellos encontraron que la quimisorción de H₂ es un proceso activado, y para catalizadores de Fe/MgO con diámetro de partícula mayor que 5.0 nm, se logra una estequiometría de adsorción de Fe: H = 1:1 a 473 K.

La técnica de quimisorción puede también aplicarse al hierro soportado sobre otros sólidos como carbón; así Jung y col. [5] demostraron que, trabajando bajo las mismas condiciones experimentales que Topsøe y col. [82], la quimisorción de CO es un método apropiado para estimar el número de átomos de Fe⁰ superficiales para partículas de aproximadamente 2.0 nm de diámetro. Ellos también detectaron que la quimisorción de H₂ es un proceso activado y observaron que los resultados a 373 K están en acuerdo con aquellos obtenidos por quimisorción de CO para partículas de Fe mayores que 30 nm.

Bianchi y col. [84] compararon diferentes técnicas quimisorcivas en Fe/Al₂O₃: quimisorción por pulsos de CO puro a temperatura ambiente, quimisorción estática de CO a 298 y 193 K en un aparato volumétrico y adsorción de H₂ a temperaturas superiores a 373 K por el método de Amelse y col. [85]. Ellos encontraron tamaños de partícula coincidentes con medidas de TEM y DRX cuando usaron quimisorción estática de CO a 193 K y concluyeron que este método es el único confiable para determinar el área superficial metálica en sistemas Fe/Al₂O₃. Por otro lado, el hidrógeno se adsorbe disociativamente como una monocapa bien definida en Fe/SiO₂ y Fe/Al₂O₃ con una estequiometría Fe:H = 1:1 si las medidas incluyen la cantidad total quimisorbida (reversible e irreversiblemente) [86].

Bartholomew y col. [86] modificaron la metodología de Amelse [85] y encontraron que este método está limitado a sistemas Fe/Al₂O₃ y Fe/SiO₂ de moderada o alta concentración (≥15%). Posteriormente, la quimisorción de CO volumétrica-estática a 193 K fue también usada satisfactoriamente con contenidos de Fe menores que 15 % en sólidos de Fe/Al₂O₃,

Fe/SiO₂ y Fe/SiO₂ – MgO [16, 19]. Los diámetros volumétricos promedio de cristales de Fe determinados por esta técnica fueron coincidentes con la secuencia de tamaños de partícula deducidos a partir de espectroscopía Mössbauer.

El comportamiento quimisorbtivo cambia drásticamente cuando el Fe es soportado sobre zeolitas; se encontró que el CO se enlaza en sitios diferentes a los de la superficie de Fe⁰. Por ejemplo, Wicherlová y col. [87] y Aparicio y col. [72] determinaron que el CO se quimisorbe sobre el Fe²⁺ localizado en sitios II de la zeolita Y. Además, el Fe²⁺ intercambiado en zeolita Y y X también quimisorbe CO [88] con una fracción de CO adsorbido que puede ser removida fácilmente y otra fracción que permanece sobre la superficie a temperaturas tan altas como 673 K en corriente de Ar.

Estas consideraciones muestran que no hay un método standard de quimisorción para determinar el Fe⁰ superficial y su tamaño de cristal metálico en sólidos soportados. Por lo tanto, es necesario analizar cada sistema cuidadosamente, especialmente cuando el soporte es una zeolita.

I.9 - Comportamiento de los catalizadores de Fe soportados sobre zeolitas durante la reacción de Fischer-Tropsch.

Medidas de actividad y selectividad.

Entre los años 1975 y 1977 aparecieron los trabajos que pueden ser considerados pioneros en el empleo de sólidos amorfos (alúmina y sílica), como soportes para metales del grupo VIII y en especial del Fe, en la hidrogenación de CO [1, 2]. En ellos, Vannice logró demostrar que la naturaleza del soporte utilizado juega un rol significativo sobre la actividad y selectividad del catalizador. Sin embargo, la caracterización de los materiales resultaba verdaderamente insuficiente para obtener mayores conclusiones.

Por ese mismo año, apareció el primer trabajo que empleó un sólido básico cristalino de baja superficie específica (MgO), como soporte para el Fe. En él, Boudart y col. [81] utilizaron técnicas que en la actualidad se han vuelto imprescindibles para caracterizar sistemas de pequeñas partículas de Fe soportado, tales como la quimisorción de CO a 193 K, la oxidación volumétrica y la espectroscopía Mössbauer. Con respecto a esta última técnica, que hoy resulta esencial para encarar cualquier caracterización acabada de sistemas

de Fe, los autores mostraron algunos de los primeros espectros de precursores óxidos a temperaturas inferiores a la ambiente (77 K). En cambio, no lograron realizar este tipo de medidas en los catalizadores reducidos. El empleo simultáneo de este conjunto de técnicas, les permitió concluir que habían obtenido partículas verdaderamente pequeñas, del orden de 1.5 a 3.0 nm de Fe metálico, junto con “clusters” de Fe(II) en óxido de magnesio y que este óxido no se comporta como un mero soporte inerte, sino que interactúa con el Fe de una manera muy particular para la producción y estabilización de las pequeñas partículas metálicas. Esta caracterización más elaborada ha demostrado ser esencial a la hora de vincular las propiedades estructurales con los resultados catalíticos tales como la actividad, selectividad y estabilidad de los sólidos.

Con respecto a la aplicación de estos sólidos en la síntesis de Fischer-Tropsch, muchos autores han realizado minuciosos estudios de la reacción [27, 89-92]. Pero todos ellos se basaron en el análisis de catalizadores máxicos de Fe o de Fe soportado sobre sólidos amorfos o cristalinos de baja superficie específica, siendo numerosas las cuestiones básicas a resolver cuando se trata de sistemas soportados sobre sólidos cristalinos de alta superficie específica tales como las zeolitas.

El uso de tamices moleculares como soportes de catalizadores óxidos y metálicos ha despertado un interés creciente, pues estos catalizadores presentan “selectividad de forma” en ciertas reacciones. Además, dentro de los canales de las zeolitas, los cristales óxidos ó metálicos tienen tamaños que no pueden exceder ciertos diámetros y esto les confiere mayor selectividad en reacciones “sensibles a la estructura” tal como lo es la reacción de Fischer-Tropsch.

Así, por ejemplo, Melson y col. [63] prepararon una serie de catalizadores de Fe soportado sobre zeolitas con un porcentaje de Fe variando de 1 a 17 %. Las zeolitas utilizadas fueron ZSM-5, mordenita y 13X. La evaluación catalítica de estos materiales en la conversión de gas de síntesis permitió determinar que todos producen significativas cantidades de hidrocarburos, cuya distribución varía en función del soporte usado: Fe/ZSM-5 produce el mayor porcentaje de aromáticos, Fe/mordenita produce fundamentalmente olefinas y con Fe/13X se obtienen principalmente hidrocarburos saturados.

Rao y col. [61] analizaron las diferencias de selectividad en la reacción de conversión de gas de síntesis entre los catalizadores de Fe/ZSM-5 y Fe/silicalita, a partir de las diferencias

de acidez y entre Fe/ZSM-5 y Fe-Co/ZSM-5, a partir de las diferencias en electrones 3d del metal de transición. Observaron que la acidez de la zeolita juega un rol importante en la formación de aromáticos a partir del gas de síntesis. La adición de Co al catalizador de Fe/ZSM-5 conduce a la disminución de la producción de CO₂ y aromáticos. La silicalita impregnada con Fe y promovida con K, es altamente selectiva hacia hidrocarburos insaturados de bajo peso molecular.

Obermeyer y col. [59] observaron que muestras de ZSM-5 impregnadas con carbonilo de Fe contienen γ -Fe₂O₃ ultrafino de diámetro entre 6.0 y 6.6 nm, mientras que las muestras impregnadas con nitrato del metal, contienen partículas de α -Fe₂O₃ de aproximadamente 10.0 nm de diámetro. Estos autores determinaron que la mayor estabilidad de los catalizadores impregnados con carbonilo, durante la conversión de gas de síntesis, podría estar influenciada por la presencia de cantidades sustanciales de Fe₃O₄, además de χ -Fe₅C₂. Además, relacionaron su actividad catalítica y selectividad con las dispersiones de Fe ultrafino en ZSM-5 determinadas a través de estudios Mössbauer “in situ” y de magnetización.

Goldwasser y col. [62] sintetizaron dos series de catalizadores: una de Fe soportado sobre H-ZSM-5 impregnado con nitrato férrico y otra de ferrisilicatos. Encontraron en las dos muestras diferencias en las fases de hierro producidas durante la activación y el comportamiento catalítico en presencia del gas de síntesis. En las series de H-ZSM-5, el hierro extracrystalino evoluciona hacia fases carburo, mientras que en los ferrisilicatos, éste permanece como Fe(III) – Fe(II) dentro de la red. La diferencia de fases presentes causa la variación en la distribución de hidrocarburos. La carburización de los sólidos, previa a someter las muestras a la reacción de conversión de gas de síntesis, produce catalizadores más estables con una selectividad mayor hacia la formación de compuestos en el rango del diesel, mientras que los ferrisilicatos son selectivos hacia la formación de i – C₄.

Xu y col. [93] demostraron que utilizando un catalizador de Fe soportado sobre silicalita y promovido con MgO y K₂O es posible lograr una aceptable selectividad hacia olefinas livianas, a partir de la hidrogenación de CO₂.

Lin [20] observó, trabajando con catalizadores de Fe soportados sobre zeolitas Y y ZSM-5 en la síntesis de Fischer-Tropsch, mayores conversiones de CO en Fe/ZSM-5 que en Fe/Y a 523 K, relación CO:H₂= 1:1 y 1 atm de presión. En cuanto a la selectividad pudo ver una

mayor relación C_2^-/C_2 y C_3^-/C_3 en Fe/Y que en Fe/ZSM-5. Al elevar la presión a 14 atm, manteniendo el resto de las condiciones de reacción, pudo observar la formación de metanol y aromáticos con ambos catalizadores.

Luego del presente análisis bibliográfico y con el objetivo de encontrar un catalizador selectivo hacia olefinas livianas –productos de interés en la industria petroquímica- y con una aceptable actividad, se ha seleccionado la zeolita L comercial como soporte para el Fe. Con fines comparativos se ha preparado un catalizador de Fe soportado sobre zeolita L parcialmente protonada (intercambiada con $NH_4 NO_3$).

En trabajos previos hemos corroborado que el Fe sobre un soporte básico como el MgO [17] presenta buena selectividad hacia olefinas livianas, comparado con catalizadores soportados sobre SiO_2 o Al_2O_3 [16, 17]. Sin embargo, el MgO presenta algunas desventajas: su baja superficie específica conduce a una pobre dispersión de la fase activa y la facilidad con que se hidroxila y carbonata, en contacto con el aire, provoca cambios en sus principales aspectos catalíticos.

El soporte seleccionado en esta Tesis resulta adecuado ya que, en su forma comercial no posee sitios ácidos que disminuyan la capacidad de producir olefinas [16], permitiría obtener una estrecha distribución de tamaños de cristal y selectividad de forma, impidiendo reacciones secundarias y al mismo tiempo permitiría obtener una buena dispersión del metal [94]. Además, presenta una buena estabilidad en condiciones de reacción y durante el almacenamiento y la presencia del K^+ confiere basicidad al soporte, favoreciendo la disociación del CO. Llamativamente, a pesar de las bondades descritas, existe escasa bibliografía sobre caracterización y utilización del sistema Fe/ZLK, en la síntesis de Fischer-Tropsch.

- [1] Graham, U.M., Dozier, A., Khatri, R.A., Srinivasan, R. and Davis, B.H., “Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis”. *Studies in Surface Science and Catalysis* (Davis, B.H. and Ocelli, M.L., Eds.) 101, Elsevier (2007).
- [2] Vannice, M.A., *J. Catal.* **37**, 449 (1975).
- [3] Vannice, M.A., *J. Catal.* **50**, 228 (1977).
- [4] Amelse, J.A., Butt, J.B., and Schwartz, L.H., *J. Phys. Chem.* **82**, 5 (1978).
- [5] Kellner, C.S., and Bell, A.T., *J. Catal.* **75**, 251 (1982).
- [6] Jung, H.J., Vannice, M.A., Mulay, L.N., Stanfield, R.M. and Delgass, W.N., *J. Catal.*, **76**, 208 (1982).
- [7] Van Dijk, W.L., Niemantsverdriet, J.W., van der Kraan, A.M. and van der Baan, H.S., *Appl. Catal.*, **2**, 273 (1982).
- [8] Barrault, J., Forguy, C. and Perrichon, V., *Appl. Catal.*, **5**, 119 (1983).
- [9] Yeh, E.B., Schwartz, L.H. and Butt, J.B., *J. Catal.*, **91**, 241 (1985).
- [10] Jones, V.K., Neubauer, L.R. and Bartholomew, C.H., *J. Phys. Chem.*, **90**, 4832 (1986).
- [11] Venter, J., Kaminsky, M., Geoffroy, G.L. and Vannice, M.A., *J. Catal.*, **103**, 450 (1987).
- [12] Kreitman, K.M., Baerns, M. and Butt, J.B., *J. Catal.*, **105**, 319 (1987).
- [13] Snel, R., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29(4)**, 361 (1987).
- [14] Malessa, R. and Baerns, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 279 (1988).
- [15] Venter, J.J. and Vannice, M.A., *Catal. Lett.*, **7**, 219 (1990).
- [16] Janardanaro, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1735 (1990).
- [17] Cagnoli, M.V., Marchetti, S.G., Gallegos, N.G., Alvarez, A.M., Mercader, R.C., and Yeramían, A.A., *J. Catal.*, **123**, 21 (1990).
- [18] Cagnoli, M.V., Marchetti, S.G., Gallegos, N.G., Alvarez, A.M., Yeramían, A.A., and Mercader, R.C., *Materials Chemistry and Physics*, **27**, 403 (1991).
- [19] Bartholomew, C.H., “New Trends in CO Activation”. *Studies in Surface Science and Catalysis* (Guczi, L., Ed.) 158, Elsevier (1991).
- [20] Lin T., Northwestern University, Ph. D., University Microfilms International, 300 N. Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106 (1984).
- [21] Brenner, A. and Hucul, D. A., *Inorganic Chemistry*, **18**, 10, 2836 (1979).

- [22] Ballivet-Tkatchenko, D., Coudurier, G., Mozzanega, H., Tkatchenko, I. and Kiennemann, A., *J. Mol. Catal.*, **6**, 293 (1979).
- [23] Suib, S.L., McMahon, K.C. and Psaras, D., *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symposium Series, **218**, 301 (1983).
- [24] Iton, L.E., Beal, R.B. and Hodul, D.T., *J. Mol. Catal.*, **21**, 151 (1983).
- [25] Fischer, F., Tropsch, H., *Brennstoff-Chem.* **7**, 97 (1926).
- [26] Fischer, F., Tropsch, H., *Brennstoff-Chem.* **11**, 489 (1930).
- [27] Pichler, H., in: Frankenburg, W., Rideal, E., Komarewsky, V. (Eds.), *Advances in Catalysis*, vol. IV, Academic Press, New York, p. 271 (1952).
- [28] Herington, E.F.G.: *Chem. Ind. (London)* 346 (1946).
- [29] Friedel, R.A. and Anderson, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1212 and 2307 (1950).
- [30] Anderson, R.B., Hofer, L.E. and Storch, H.H: *Chem. Ing. Tech.* **30**, 560 (1958).
- [31] Pichler, H., Roelen, O., Schnur, F., Rotting, W., Kölbel, H., Kohlenoxidhydrierung, in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3rd ed., vol. 9, Urban a. Schwarzenberg München-Berlin,, p. 685, 1957.
- [32] Fischer, F., Pichler, H., *Brennstoff-Chem.* **20**, 41 (1939).
- [33] Fischer, F., Pichler, H., *Ges. Abh. Kenntn. Kohle* **13**, 407 (1937).
- [34] Poutsma, M.L., Elek, L.F., Ibarbia, P.A., Risch, A.P., Rabo, J.A., *J. Catal.* **52**, 157 (1978).
- [35] Dry, M.E., in: Anderson, J.R., Boudart, M., (Eds.), *Catalysis, Science and Technology*, **1**, 159 (1981).
- [36] Martino, G., *Studies in Surface Science and Catalysis* (Corma, A., Merlo, F.V., Mendioroz, S. and G. Fierro, J.L., Eds.) **130**, 83 Elsevier (2000).
- [37] Anderson R.B. "The Fischer-Tropsch Synthesis" Academic Press Inc. London (1984).
- [38] McDonald, M.A., Storm, D.A. and Boudart, M.: *J. Catal.* **102**, 386 (1986).
- [39] Cronstedt, A.F., *Akad. Handl. Stckholm*, **18** (1756) 120-130.
- [40] Barrer, R.M., *J. Soc. Chem. Ind.*, **64** (1945) 130.
- [41] Barrer, R.M., *J. Chem Soc.*(1948) 2158.
- [42] Flanigen E.M., *Studies in Surface Science and Catalysis* (van Bekkum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A. and Jansen J.C., Eds.) **137**, 11 Elsevier (2001).

- [43] Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley, J. and sons, Eds., New York, 1974.
- [44] Kerr, G.T., *Scientific American*, 1989.
- [45] Gates, B.C., “Chemistry of catalytic processes”, Mc Grow Hill Co., Cap. 2, 1979.
- [46] Rabo, J.A., “Zeolite chemistry and Catalysis”, ACS Monograph, 171, American Chemical Society, 1976.
- [47] Barrer, R.M., “Hydrothermal Chemistry of Zeolites”, Academic Press, 1982.
- [48] Newsam, J.M., “The zeolite cage structure” en *Science*, **231**(4742), 1093 (1986).
- [49] Barrer, R.M., “Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves”, Academic Press, 1978.
- [50] Joshi, P.N., Kotasthane, A.N. and Shiralkar, V.P., *Zeolites* **10**, 598 (1990).
- [51] Artioli, G. and Kvick, A., *Eur. J. Mineral*, **2**, 749 (1990).
- [52] Barrer, R.M. and Villiger, H., *Z. Krystalloids*, **128**, 352 (1969).
- [53] Sato, M., Morikawa, K. and Kurosawa, S., *Eur. J. Mineral*, **2**, 851 (1990).
- [54] Newsam, J.M., *J. of Physical Chemistry*, **93**, 7689 (1989).
- [55] Silbernagel, B.G., García, A.R., Newsam, J.M. and Hulme, R., *J. Phys. Chem.*, **93**, 4640 (1990).
- [56] Dyer, A., Amini, S., Enamy, H., El-Nagar, H.A. and Anderson, M.W., *Zeolites*, **13**, 281 (1993).
- [57] Pichat, P., Franco-Parra, C. and Bartholomeuf, D., *J.C.S. Faraday I*, **71**, 991 (1975).
- [58] Parra, C.F., Ballivet, D. and Barthomeuf, D., *J. Catal.*, **40**, 52 (1975).
- [59] Obermeyer, R.T., Mulay, L.N., Lo, C., Oskooie-Tarizi, M. and Rao, V.U.S., *J. Appl. Phys.*, **53**(3), 2683 (1982).
- [60] Melson, G.A., Crawford, J.E., Crites, J.W., Mbadcam, J., Stencel, J.M. and Rao, V.U.S., American Chemical Society. Las Vegas Meeting, 1982.
- [61] Rao, V.U.S. and Gormley, R.J., *Hydrocarbon Processing*, 139 (1980).
- [62] Goldwasser, M.R., Navas, F., Pérez Zurita, M.J., Cubeiro, M.L., Lujano, E., Franco, C., González Jiménez, F., Jaimes, E. And Moronta, D., *Appl. Catal. A*, **100**, 85 (1993).
- [63] Melson, G.A., Crawford, J.E., Crites, J.W., Mbadcam, K.J., Stencel, J.M. and Rao, V.U.S., *Intrazeolite Chemistry (Stucky and Dwyer, Eds.)* **24**, 397 (1983).
- [64] Scherzer, J. and Fort, D., *J. Catal.*, **71**, 111 (1981).

- [65] Calis, G., Frenken, P., de Boer, E., Suolfs, A. and Hefni, M.A., *Zeolites*, **7**, 319 (1987).
- [66] Kumer, L., Posch, H., Kaltseis, J., *Phys. Lett.*, **40 A**, 59 (1972).
- [67] Huang, Y.Y., Anderson, J.R., *J. Catal.*, **40**, 143 (1975).
- [68] Gunsser, W., Adolph, J., Schmidt, F., *J. Magn. Magn. Mat.*, **15-18**, 1115 (1980).
- [69] Lee, J.B., *J. Catal.*, **68**, 27 (1981).
- [70] Lo, C., Rao, K.R.P.M., Mulay, L.N., Rao, V.U.S., Obermeyer, R.T. and Gormley, R.J., "Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications" (Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, N^o 194, (J.G. Stevens, G.K. Shenoy, Eds.). Chapter 27, 573 (1981).
- [71] Jacobs, P.A. in: *Metal Microstructures in Zeolites. Preparation–Properties–Applications. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 12, eds. Jacobs, P.A., Jaeger, N.Y., Jiru, P. and Schulz–Ekloff, G. (Elsevier, Amsterdam, 1982) p.71.
- [72] Aparicio, L.M., Dumesic, J.A., Fang, S.M., Long, M.A., Ulla, M.A., Millman, W.S. and Hall, W.K., *J. Catal.*, **104**, 381 (1987).
- [73] Aparicio, L.M., Hall, W.K., Fang, S.M, Ulla, M.A, Millman, W.S. and Dumesic, J.A., *J. Catal.*, **108**, 233 (1987).
- [74] Aparicio, L.M., Ulla, M.A., Millman, W.S. and Dumesic, J.A., *J. Catal.*, **110**, 330 (1988).
- [75] Ulla, M.A., Aparicio, L.M., Balse, V.R., Dumesic, J.A. and Millman, W.S., *J. Catal.*, **123**, 195 (1990).
- [76] Roque-Malherke, R., Díaz-Aguila, C., Reguera-Ruiz, E., Fundora-Llitas, J., López-Colado, L. and Hernández-Vélez, M., *Zeolites* **10**, 685 (1990).
- [77] Lázár, K., Guzzi, L. and Choudary, B.M., *Solid State Ionics* **32/33**, 1000-1005 (1989).
- [78] Guzzi, L., and Kiricsi, I., *Appl. Catal. A: General* **186**, 375 (1999).
- [79] Fitch, F.R. and Rees, L.V.C., *Zeolites* **2**, 33 (1982).
- [80] Emmett P.H. and Brunauer S., *J. Amer. Chem. Soc.* **59**,1553 (1937).
- [81] Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J.A., Khammouma, S., Topsøe, H., *J. Catal.* **37**, 486 (1975).
- [82] Topsøe, H., Topsøe, N., Bohlbro, H. Dumesic, J.A., in: Seiyama, T., Tanabe, K. (Eds.), *Proceedings VII International Congress on Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 247.

- [83] Kubsh, J.E., Lund, C.R.F., Yuen, S., Dumesic, J.A., in: 72nd Annual AICLE Meeting, San Francisco USA, 1979.
- [84] Bianchi, D., Borcar, S., Teule-Gay, F., Bennett, C.O., *J. Catal.* **82**, 442 (1983).
- [85] Amelse, J.A., Schwartz, L.H., Butt, J.B., *J. Catal.* **72**, 95 (1981).
- [86] Bartholomew, C.H., *Catal. Lett.* **7**, 27 (1990).
- [87] Wichterlová, B., Kuvelková, L., Nováková, J., and Jíru, P. in: Jacobs, P.A., Jaeger, N.I., Jíru, P., and Schultz, G. (Eds.), *Metal Microstructures in Zeolites in Studies in Surface Science and Catalysis, Preparation-Properties-Applications*, vol.12 (1982), p.143.
- [88] Rabic, V.M., Hercigonja, R.V., Dondur, V.J., *Microporous and Mesoporous Mater.* **27**, 27 (1999).
- [89] Storch, H., Golumbic, N., and Anderson, R., "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", Wiley, New York (1951).
- [90] Emmett P.H.; (Ed.), "Catalysis", vol.4, Reinhold, New York (1956).
- [91] Pichler, H., and Hector, A., *Kirk-Othmer Encyclopedia Chem. Tech.* **IV**, 446 (1964).
- [92] Pichler, H., and Schultz, H., *Chem. Ing. Tech.*, **42**, 1162 (1970).
- [93] Xu, L., Wang, Q., Liang, D., Wang, X., Lin, L., Cui, W., and Xu, Y., *Appl. Catal. A: General* **19**, 173 (1998).
- [94] Goldwasser, M.R., Lejed, F., Franco, P.C., Cubeiro, M.L., Pérez Zurita, M.J., D'Leon, C., and González-Giménez, F., *Actas de "XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis"* **2**, 1125 (1994).

CAPITULO II: PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES DE Fe/ZEOLITA L.

II.1 - Introducción.

Como fue descrito en el Capítulo I, en sistemas catalíticos del tipo Fe/zeolitas, lograr ubicar mayoritariamente las partículas de óxido de Fe en el interior de los canales de la zeolita sigue constituyendo un desafío. Por otra parte, como se mencionó en la Introducción General, la ubicación predominante de los microcristales de óxido de Fe dentro de la estructura zeolítica es esencial para poder conseguir catalizadores con distribuciones estrechas de tamaño de cristal metálico y en consecuencia alcanzar buenas selectividades en la síntesis de Fischer-Tropsch. Teniendo en cuenta estas consideraciones, en el presente capítulo se describe detalladamente la metodología empleada en la preparación y caracterización de los precursores de los catalizadores.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: isothermas de adsorción de N₂, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer. Debido a que esta última técnica no se encuentra ampliamente difundida en el campo de la catálisis, se incluye una descripción mas detallada de sus fundamentos teóricos.

II.2- Técnicas de caracterización empleadas.

II.2.1- Determinación de superficie específica, volumen de poros y distribución de radio de poro.

II.2.1.a- Equipos y ensayos realizados.

Para llevar a cabo las medidas de superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaños de poros se utilizó un equipo Aecusorb 21000 E de Micromeritics. El equipo permite registrar los cambios de presión que ocurren cuando a una muestra previamente pesada (a la cual se le ha limpiado su superficie mediante evacuación en vacío y calentamiento), se le admiten incrementos de N₂ a la temperatura de trabajo (78 K). De esta manera, se obtienen las isothermas de adsorción-desorción. A partir de éstas se calculan los valores de las propiedades texturales mencionadas.

II.2.2- Determinación de contenidos elementales de Fe y K.

II.2.2.a- Equipos y ensayos realizados.

Para determinar el contenido de Fe y K se utilizó un equipo de absorción atómica AA/AE Spectrophotometer 457 de Instrumentation Laboratory Inc. Las muestras fueron tratadas según los métodos convencionales de esta técnica.

II.2.3- Difracción de Rayos X (DRX).

II.2.3.a- Equipos y ensayos realizados.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Philips PW 1110 con radiación $K\alpha$ de un anticátodo de Cu con filtro de Ni. Este filtro permite eliminar la fluorescencia provocada por la presencia de Fe en las muestras. Las condiciones operativas utilizadas son: rango de 2θ : 3-50°, velocidad de barrido: 0.02 °/paso y velocidad de adquisición: 1 s/paso.

II.2.4- Espectroscopía Infrarroja (IR).

II.2.4.a- Equipos y ensayos realizados.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro marca: Bruker Modelo: IFS66. La resolución: 1 cm^{-1} , n^o. de scan: 32. Se hacen pastillas de KBr de 1mg de muestra cada 100 mg de KBr.

II.2.5- Espectroscopía Mössbauer (EM).

El punto crítico de varias de las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización de catalizadores, es que por lo general las medidas experimentales se realizan en condiciones que distan mucho de ser las reales de un proceso catalítico. Por ejemplo, se requiere el uso de ultra alto vacío y que las muestras sean films o monocristales. En ese caso, las muestras son muy distintas a lo que es un catalizador de pequeñas partículas soportadas. A diferencia de otras técnicas, la espectroscopía Mössbauer, permite realizar medidas “in situ” del catalizador, constituyéndose en una técnica ideal para el estudio de la estructura de los mismos. Existen varios libros y

reviews que describen en detalle la técnica [2 – 5]. A continuación se realizará una descripción introductoria de la misma, poniéndose especial énfasis en su aplicación a la caracterización de sistemas de pequeñas partículas de compuestos de Fe.

II.2.5.a- Consideraciones teóricas.

Esta técnica permite observar las transiciones que ocurren a nivel nuclear, las cuales son afectadas por la interacción entre el núcleo y los electrones (conocidas como interacciones hiperfinas). A su vez, éstas se alteran por los distintos entornos químicos. Así, cada núcleo puede considerarse como una especie de ventana microscópica que permite observar al átomo y su entorno.

El núcleo está compuesto por nucleones, las cuales poseen un momento angular orbital (representado por el número cuántico l) y un momento angular de spin (representado por el número cuántico s). Dichos nucleones obedecen a la estadística de Fermi-Dirac (s solo puede tomar el valor $1/2$) y están sujetos al principio de exclusión de Pauli. Si el núcleo tiene dos o más nucleones, los mismos se ubican en distintos niveles nucleares (estados cuánticos); la combinación de los momentos angulares individuales de los nucleones generan el momento angular nuclear, caracterizado por el número cuántico I . **Mediante la absorción o emisión resonante de un fotón γ (sin ensanchamiento térmico y sin pérdida de energía por retroceso del núcleo), efecto Mössbauer, se pueden estudiar las transiciones de los nucleones entre los niveles nucleares, como se describirá a continuación.**

Breve explicación de la ocurrencia del fenómeno.

Para esta explicación se llevará a cabo un tratamiento matemático en una sola dimensión utilizando la mecánica clásica. La utilización de una única dimensión no provoca una pérdida de la generalidad cuando las componentes del movimiento en otras direcciones permanecen inalteradas. Si un núcleo en un estado excitado con una energía E_e , moviéndose con una velocidad V_{1x} se encuentra libre en un gas, al des-excitarse emite un cuanto γ , produciéndose los siguientes cambios (en función de los principios clásicos de conservación de la energía y cantidad de movimiento):

Núcleo emisor:

Antes de la emisión

$$p_t = p_n^A = M_1 V_{1x}$$

$$E_t = E_e + \frac{M_1 V_{1x}^2}{2}$$

Después de la emisión

$$p_t = p_n^D + p_\gamma = p_n^D + \frac{E_\gamma}{C}$$

$$p_n^D = M_1 \left(V_{1x} - \frac{E_\gamma}{M_1 C} \right)$$

$$E_t = E_g + \left[\frac{M_1 \left(V_{1x} - \frac{E_\gamma}{M_1 C} \right)^2}{2} \right] + E_\gamma$$

$$E_\gamma = (E_e - E_g) + \left(\frac{V_{1x} E_\gamma}{C} \right) - \frac{E_\gamma^2}{2M_1 C^2}$$

$$E_\gamma = E_0 + E_D - E_R$$

p_t = Cantidad de movimiento total del sistema.

p_n^A = Cantidad de movimiento del núcleo antes de la emisión.

p_n^D = Cantidad de movimiento del núcleo después de la emisión.

p_γ = Cantidad de movimiento del cuanto γ emitido.

M_1 = Masa del núcleo.

C = Velocidad de la luz.

E_t = Energía total del sistema.

E_e = Energía del estado excitado del núcleo.

E_g = Energía del estado fundamental del núcleo.

E_γ = Energía del cuanto γ .

E_D = Energía debido al efecto Doppler.

E_R = Energía de retroceso.

E_0 = Diferencia de energía entre el estado excitado y fundamental del núcleo.

Se observa que la energía del cuanto emitido disminuye en una cantidad igual a E_R como consecuencia del retroceso experimentado por el núcleo después de la emisión. También existe un ensanchamiento en la distribución de la energía, producido como consecuencia del movimiento térmico del núcleo, efecto Doppler (E_D), que incrementa la energía del cuanto γ .

Si un núcleo, que se encuentra en su estado fundamental (E_g) absorbe el cuanto γ , se excita a un estado E_e , siendo las expresiones que describen la situación las siguientes:

Núcleo absorbente:

Antes de la absorción

$$p_i = p_n^A + p_\gamma = M_1 V_{2x} + \frac{E_\gamma}{C}$$

$$E_i = E_g + \frac{M_1 V_{2x}^2}{2} + E_\gamma$$

Después de la absorción

$$p_i = p_n^D$$

$$p_n^D = M_1 \left(V_{2x} + \frac{E_\gamma}{M_1 C} \right)$$

$$E_i = E_e + \left[\frac{M_1 \left(V_{2x} + \frac{E_\gamma}{M_1 C} \right)^2}{2} \right]$$

$$E_\gamma = (E_e - E_g) + \left(\frac{V_{2x} E_\gamma}{C} \right) + \frac{E_\gamma^2}{2M_1 C^2}$$

$$E_\gamma = E_0 + E_D + E_R$$

Se observa que el cuanto γ debe poseer una energía mayor a E_0 , en una cantidad igual a E_R para que la absorción ocurra. Por lo tanto, la diferencia entre la energía del cuanto emitido y la energía necesaria para la absorción es igual a $2E_R$. Podría pensarse en obtener resonancia por medio del ensanchamiento Doppler generado en las distribuciones de energía, tanto del absorbente como del emisor, a causa del movimiento térmico al azar. Pero al mismo tiempo que la distribución de energía se ensancha disminuye en intensidad, por consiguiente la resonancia mencionada ocurre en un porcentaje despreciable.

Este déficit energético también podría compensarse por el ensanchamiento originado en el tiempo finito de vida media del estado nuclear excitado (ancho natural de línea). Pero dicho valor está unos seis órdenes de magnitud por debajo del valor de E_R .

Puede afirmarse entonces que para que exista efecto Mössbauer, es decir para que un cuanto emitido por un núcleo sea absorbido de manera resonante por otro, **la pérdida de energía de retroceso debe ser eliminada. Esto es posible cuando el núcleo emisor y el absorbente están “anclados” dentro de la estructura de un sólido** cuya energía de enlace E_B sea mayor que E_R .

En un sólido la energía de retroceso es tomada por las vibraciones de la red como un todo. Estas vibraciones están cuantizadas y el cuanto se llama fonón. Por lo tanto, si E_R

es mayor que la energía necesaria para crear un fonón de energía mínima, $hW_L/2\pi$ (W_L es la frecuencia de vibración de la red en el modelo de Einstein), la energía E_R se perderá aún cuando los núcleos estén anclados. Por otra parte, si E_R es menor que $hW_L/2\pi$, numerosos eventos nucleares sin excitación fonónica tendrán lugar y se observará la resonancia de rayos γ . El número de eventos capaces de producir resonancia γ está dado por la fracción de aquellos que están libres de retroceso y cuya expresión, en la aproximación armónica, es la siguiente:

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right)$$

donde

$\langle x^2 \rangle$ = Amplitud vibracional cuadrática media del núcleo absorbedor o emisor.

λ = Longitud de onda del rayo γ

La ecuación de f expresa que la fracción de eventos libres de retroceso será mayor cuanto menor sea la energía de transición nuclear (mayor la longitud de onda del cuanto γ). Las transiciones nucleares del Fe y el Sn cumplen esta condición. Además, f será mayor cuanto más rígida sea la red que contiene al núcleo en estudio (es decir cuanto menor sea la amplitud vibracional cuadrática media de los átomos en la red). Si el sólido responde al modelo de Debye, esto implica que cuanto mayor sea la temperatura de Debye del sólido (θ_D) mayor será el número de eventos libres de retroceso. Los compuestos másicos de Fe poseen valores elevados de θ_D , del orden de 500 K y por lo tanto resultan adecuados para su estudio utilizando E.M.

Una segunda condición debe ser satisfecha para observar el efecto Mössbauer: se necesitan núcleos que en estado excitado actúen como fuente de los cuantos γ . En el caso del Fe se utiliza como fuente emisora el ^{57}Co . Este decae, con una vida media de 270 días, a un estado excitado de ^{57}Fe , el cual decae rápidamente (con una vida media de $\approx 10^{-8}$ s) generando el cuanto γ de 14.4 keV necesario para producir la absorción resonante en la muestra a estudiar. Puede verse entonces que una condición necesaria para observar el efecto es que la fuente decaiga al estado excitado del núcleo que se desea estudiar, de manera lo suficientemente lenta para que la experiencia sea práctica y luego deberá desexcitarse lo más rápidamente posible para que el ancho de las líneas de

absorción sea mínimo. Sólo un número limitado de elementos satisface esta condición. En catálisis los más importantes son: Fe, Sn, Sb, Ru, Ir y Pt.

Finalmente, es necesario considerar que en general la muestra en estudio tiene un entorno químico diferente al del átomo emisor en la fuente. Puesto que el núcleo está acoplado a su entorno a través de las interacciones hiperfinas (como se describirá a continuación) los niveles nucleares del absorbedor serán ligeramente distintos a los del emisor. Nuevamente el efecto Mössbauer no será observado ya que la energía del cuanto γ emitido no es exactamente igual a la diferencia de energía de los niveles del absorbedor. Por lo tanto se necesita variar esta energía. Esto se hace utilizando el efecto Doppler. Si el emisor se mueve hacia el absorbedor con una velocidad v , entonces la energía del fotón será:

$$E(v) = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

donde:

$E(v)$: energía del cuanto γ emitido por la fuente.

v : velocidad de la fuente.

E_0 : diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental del núcleo.

c : velocidad de la luz.

En esta ecuación se han despreciado los efectos de orden superior tales como $v^2/2c^2$. Con el propósito de compensar las diferencias de energía entre los niveles del absorbedor y el emisor es necesario barrer un rango de energías del orden de $5 \cdot 10^{-8}$ ev alrededor de E_0 , esto se logra con velocidades Doppler del orden de -12 a +12 mm/s. Por estas razones **un espectro Mössbauer es un gráfico de la intensidad de los rayos γ transmitidos por el absorbedor vs. la velocidad de la fuente.**

Interacciones Hiperfinas.

En este apartado se detallará cómo se puede obtener información química a partir de la alta precisión del efecto Mössbauer. El Hamiltoniano de interacción total para el átomo es la clave del problema, el mismo contiene términos que relacionan las interacciones entre el núcleo y los electrones (y en consecuencia el entorno químico). El Hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots$$

H_0 representa todos los términos en el Hamiltoniano para el átomo excepto las interacciones hiperfinas que están en estudio; E_0 tiene en cuenta las interacciones monopolar eléctrica entre el núcleo y los electrones, M_1 se refiere a las interacciones dipolar magnética y E_2 se refiere a las interacciones cuadrupolar eléctrica. Los términos superiores se han despreciado.

La interacción coulombiana E_0 altera la separación de energía entre los estados fundamental y excitado del núcleo, lo que produce un ligero corrimiento en la posición de la línea de resonancia observada. Este corrimiento cambia de un compuesto químico a otro y por ello es conocido como “corrimiento isomérico químico”.

Las otras interacciones (cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética) generan espectros de líneas múltiples y por lo tanto brindan mucha información.

Para que estas interacciones hiperfinas se puedan observar, dos condiciones son necesarias:

- El desdoblamiento hiperfino debe ser mayor que el ancho de línea de la distribución de energía de rayos γ . En otras palabras la vida media del estado nuclear excitado τ_n debe ser mayor que el tiempo de precesión de Larmor τ_L (para que los números cuánticos m_s no resulten indefinidos).

- Si el campo hiperfino magnético (H) sufre una fluctuación (se relaja), el tiempo de relajación τ_H debe ser mayor que τ_L , de lo contrario H promediará a cero en el núcleo y el desdoblamiento hiperfino no podrá observarse.

A continuación se describirá cada interacción en particular.

Corrimiento isomérico δ

Muchas veces se considera al núcleo como una carga puntual que influye sobre los electrones a través de un potencial coulombiano. Pero el núcleo tiene un volumen finito que debe tomarse en cuenta cuando se consideran las interacciones electrón-núcleo, ya que la función de onda de los electrones “s” tiene un valor distinto de cero dentro del núcleo. Además, durante una transición nuclear, hay un cambio en el tamaño efectivo nuclear, lo que altera la energía de interacción núcleo-electrón. Este cambio es sólo una mínima fracción de la interacción coulombiana total, pero depende del entorno químico. A pesar de que no se puede medir en forma absoluta, se lo puede comparar con una

referencia adecuada que puede ser la fuente Mössbauer de radiación γ u otro absorbedor.

Si la radiación γ que proviene de la fuente incide sobre un absorbedor, que tiene sus núcleos enlazados químicamente de la misma manera y ubicados en la misma red cristalina que la fuente, entonces se producirá una absorción resonante como ya se describió. Si en cambio, el entorno químico del núcleo absorbedor es distinto al de los núcleos de la fuente, surge entonces una muy pequeña diferencia de energía que debe ser compensada para que ocurra la absorción. Para cumplir esta condición es necesario impartir una velocidad definida al absorbedor respecto de la fuente, cambiando de esta manera la energía del cuanto emitido, hasta que esta coincida exactamente con la energía de excitación del núcleo absorbente. Según que la energía de excitación del absorbedor sea mayor o menor que la de la fuente, esta última deberá acercarse o alejarse del absorbedor, haciendo que la velocidad impartida sea positiva o negativa. Este corrimiento relativo al cero de velocidad es lo que se denomina corrimiento isomérico δ . En la Figura 2.1 se esquematiza este efecto. Se puede encontrar una expresión matemática del corrimiento isomérico a partir de la diferencia de energía resultante cuando se considera que el núcleo tiene un tamaño finito respecto del modelo que considera al núcleo como un punto. Para ello se calcula la energía de interacción electrostática entre la densidad de carga nuclear y el potencial electrostático producido por los electrones en el núcleo.

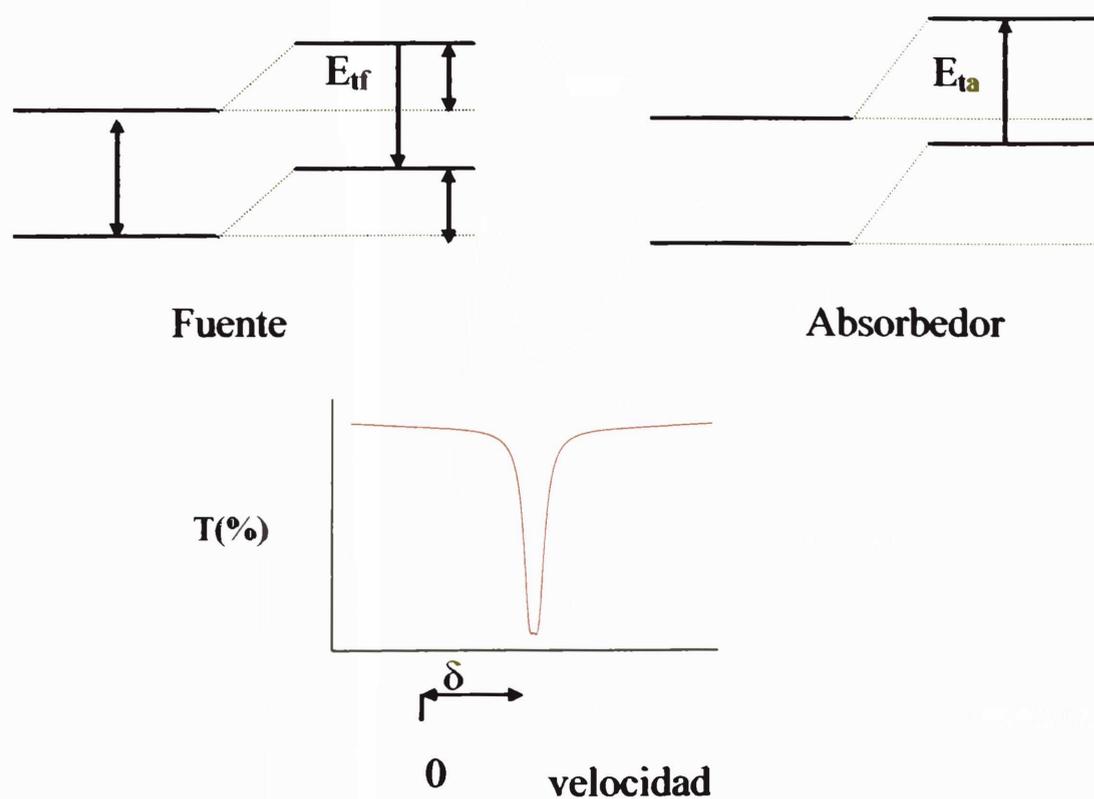


Figura 2.1: Esquematización del corrimiento isomérico δ

Después de realizar algunas simplificaciones y considerando que los núcleos existentes en la fuente tienen un entorno químico diferente al del absorbedor se puede llegar a la siguiente expresión:

$$\delta = \Delta E = \frac{2}{3} \pi e^2 Z \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_F^2 \left(\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \right) \right]$$

Ze = carga del núcleo.

$|\Psi(0)|_A^2$ = probabilidad de encontrar un electrón por unidad de volumen en el núcleo del absorbedor.

$|\Psi(0)|_F^2$ = probabilidad de encontrar un electrón por unidad de volumen en el núcleo de la fuente.

$\langle r^2 \rangle_e$ = valor cuadrático medio del radio del núcleo en el estado excitado.

$\langle r^2 \rangle_g$ = valor cuadrático medio del radio del núcleo en el estado fundamental.

Información derivada del corrimiento isomérico.

Los únicos electrones con probabilidad de encontrarse en el núcleo son los “s” y los “p_{1/2}”, pero el efecto de estos últimos es despreciable, por lo tanto δ es una función lineal de la densidad de electrones “s” en el núcleo. El resto de los electrones (p, d, f) puede tener una influencia indirecta sobre el valor de δ , a través de un apantallamiento de los electrones “s”. Así, por ejemplo, la adición de un electrón “d” reduce, por apantallamiento, la carga nuclear “percibida” por los electrones “s”, esto conduce a una expansión de la nube de electrones “s” y a un decrecimiento en la densidad electrónica en el núcleo. **Por lo tanto, una medida de δ refleja en alguna extensión la distribución total de electrones que rodean al núcleo, dando información del átomo, de su estado de oxidación y de sus características de enlace.** Para el Fe, el núcleo en el estado excitado es de menor tamaño que en el estado fundamental, es decir que el término $(\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g)$ es menor que 0, entonces un aumento en la densidad electrónica “s” en el núcleo produce una disminución en δ . El Fe⁰ (Ar 3d⁶4s²) tiene un corrimiento isomérico menor que los iones Fe²⁺ (Ar 3d⁶) y Fe³⁺ (Ar 3d⁵) debido a la ocupación del orbital “4s”. En cambio, el corrimiento isomérico del Fe²⁺ es más

positivo que el del Fe^{3+} ya que en el primer caso el electrón “3s” está más fuertemente apantallado por el electrón “3d” adicional.

Además del comportamiento del corrimiento isomérico a una dada temperatura, también es de importancia su dependencia con la temperatura. Esta tiene origen en el movimiento vibratorio del átomo emisor o absorbente en la red cristalina que lo contiene, el que genera una variación de energía por efecto Doppler. Puesto que la frecuencia de vibración es del orden de 10^{12} seg^{-1} , la velocidad promedio del átomo ($\langle v \rangle$) será igual a cero para la escala de tiempo del decaimiento nuclear desde el estado excitado (del orden de 10^{-8} seg.). Pero existe una dependencia de segundo orden del corrimiento Doppler con $\langle v^2 \rangle$ y puesto que $\langle v^2 \rangle$ es distinto de cero, se genera una variación en energía del rayo γ absorbido en una cantidad igual a:

$$\Delta E_{\gamma} = -\frac{\langle v^2 \rangle E_{\gamma}}{2c^2}$$

Este es el llamado efecto Doppler de segundo orden. Puesto que $\langle v^2 \rangle$ depende de la temperatura, aparece entonces una variación de δ con T. El corrimiento Doppler de segundo orden provee una información química análoga a la obtenida de la fracción libre de retroceso. Así, un átomo débilmente enlazado (que tiene un gran valor de $\langle x^2 \rangle$ y una pequeña fracción de eventos libres de retroceso) tendrá un gran valor de $\langle v^2 \rangle$ y por lo tanto un gran valor de corrimiento Doppler de segundo orden.

Interacción cuadrupolar eléctrica.

Cualquier núcleo que presenta un número cuántico de spin nuclear I de valor mayor que 1/2 posee una distribución de carga no esférica, la cual si se expande como una serie de multipolos contiene un término cuadrupolar. La magnitud de la deformación de la carga es descripta por el momento cuadrupolar nuclear Q, dado por:

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) dv$$

Donde e: carga del protón

ρ = densidad de carga nuclear en el elemento de volumen nuclear dv

r = distancia desde el centro del núcleo

θ = ángulo entre r y el eje de cuantización de spin nuclear.

El signo de Q depende de la forma de la deformación. Un momento cuadrupolar negativo indica que el núcleo está aplanado a lo largo del eje de spin, mientras que si es positivo el núcleo está elongado.

Por otro lado, la presencia de una distribución de carga electrónica asimétrica genera un gradiente de campo eléctrico en el núcleo. Dicho gradiente de campo eléctrico viene dado por un tensor $V_{ij} = [-\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j]$, donde $x_i, x_j = \text{"x"}, \text{"y"}, \text{"z"}$ y V es el potencial electrostático. Se acostumbra a definir el sistema de ejes del átomo de tal manera que $V_{zz} = eq$ sea el valor máximo del gradiente de campo eléctrico en la dirección "z". Además, la ecuación de Laplace requiere que el tensor de gradiente campo eléctrico sea de traza nula, o sea que:

$$V_{zz} + V_{xx} + V_{yy} = 0$$

Por lo tanto, sólo dos parámetros independientes son necesarios para especificar completamente el gradiente de campo eléctrico. Lo usual es utilizar V_{zz} y un parámetro de asimetría η definido por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

usando la convención que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ se asegura que $0 \leq \eta \leq 1$.

Entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico electrónico se produce una interacción que puede ser evaluada a través del correspondiente Hamiltoniano.

Para el caso particular donde el gradiente de campo eléctrico tiene simetría axial ($V_{xx} = V_{yy}$ y $\eta = 0$) la resolución del Hamiltoniano conduce a la siguiente expresión para la energía de los niveles nucleares.

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)]$$

Es decir que para valores de $I > 1/2$ se produce el desdoblamiento de los niveles en función de los valores que puede tomar $|m_I|$ (valor absoluto de la proyección del número cuántico de spin nuclear sobre el eje z)

En general, las transiciones Mössbauer ocurren entre dos niveles nucleares y ambos pueden poseer momento cuadrupolar. O sea que tanto el estado fundamental como el excitado pueden mostrar interacción cuadrupolar con el gradiente de campo eléctrico y

encontrarse desdoblados. Puesto que la diferencia de energía entre estados desdoblados es muy pequeña, por encima de 1 K todos están igualmente poblados. Durante la transición nuclear las leyes de conservación del momento angular y de la paridad permiten que sólo ocurran los tránsitos con cambio en el número cuántico m_I : $[(m_I)_{\text{excitado}} - (m_I)_{\text{fundamental}}] = 0 \text{ ó } \pm 1$. En la Figura 2.2 se ejemplifica la transición para el ^{57}Fe con estado fundamental $I=1/2$ y estado excitado $I=3/2$. De la explicación anterior se desprende que sólo se desdobla el estado excitado y sólo pueden existir dos transiciones, de igual intensidad si la muestra es isotrópica. Utilizando la ecuación anterior del valor de energía de cada nivel modificado por la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico, es posible determinar que la separación entre ambas líneas es igual a $\Delta = e^2qQ/2$ si la simetría es axial. El centro del doblete corresponde a la energía de transición γ sin interacción cuadrupolar así que aún es posible medir el corrimiento isomérico.

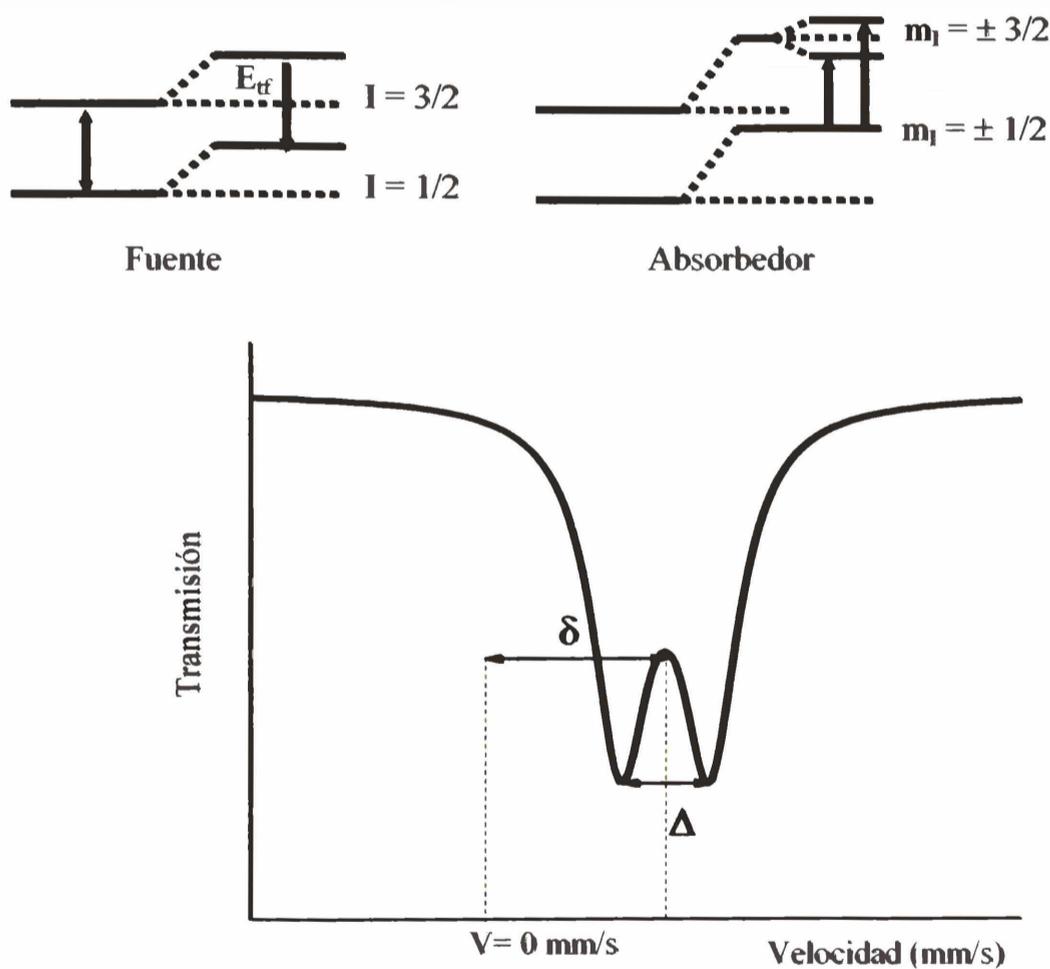


Figura 2.2: Esquema del desdoblamiento cuadrupolar.

Información derivada del desdoblamiento cuadrupolar.

El gradiente de campo eléctrico es la derivada segunda del potencial eléctrico en el núcleo debido a todas las cargas eléctricas que lo rodean y tiene cuatro aportes:

- Los electrones de valencia desapareados.
- La polarización que generan los electrones de valencia desapareados sobre los electrones internos.
- Los iones que rodean el átomo.
- La polarización que los iones que rodean al átomo producen sobre los electrones internos.

Por lo tanto, en átomos con capas llenas o semillenas de electrones no existirá gradiente de campo eléctrico (excepto por la deformación provocada por cargas externas). No debe olvidarse que la ocupación de los orbitales de valencia puede estar condicionada por la existencia de un campo cristalino y puesto que esta puede depender fuertemente de la temperatura entonces también el desdoblamiento cuadrupolar dependerá fuertemente de ella.

Aún en aquellos casos donde el desdoblamiento cristalino no resulte en un gradiente de campo eléctrico, la asimetría de las cargas de la red puede generarlo. A diferencia del caso anterior este efecto es muy poco dependiente de la temperatura. Por lo tanto, el gradiente de campo eléctrico en el núcleo y su dependencia con la temperatura reflejan la simetría del átomo a través de efectos debidos al desdoblamiento de campo cristalino, transferencia de carga entre el átomo central y sus vecinos y distribución de cargas eléctricas sobre los sitios de la red. De esta información de simetría es que en ocasiones puede ser establecida la posición del átomo resonante en el material catalítico.

De la anterior discusión se desprende que el Fe^{3+} por tratarse de un ión d^5 con capa de valencia semillena no tendrá gradiente de campo eléctrico debido a los electrones de valencia. Sólo aparecerá un valor de desdoblamiento cuadrupolar cuando el ión se encuentre en un sitio asimétrico y el mismo sólo dependerá ligeramente de la temperatura. Para un ión Fe^{2+} (d^6) la situación dependerá de que el compuesto sea de alto o bajo spin. Si el desdoblamiento resulta fuertemente dependiente de la temperatura es evidente que el ión se encuentra en estado de alto spin. Por otro lado, en este estado la presencia de un electrón desapareado genera un alto valor de desdoblamiento cuadrupolar.

Interacción magnética hiperfina.

Si en el núcleo existe un campo magnético ocurrirá este tipo de interacción. Dicho campo magnético se puede originar dentro del átomo mismo, dentro del cristal por interacciones de intercambio o aplicando un campo magnético externo al compuesto. Cualquiera sea el origen, la dirección de este campo H define el eje principal z .

De la resolución del Hamiltoniano, que describe la interacción entre el campo magnético H y el momento nuclear magnético, es posible obtener la siguiente expresión para la energía de los niveles nucleares:

$$E_m = -g\mu_N H m_l$$

Donde:

g = factor nuclear = $\mu/I\mu_N$

μ = momento magnético nuclear

I = número cuántico de spin nuclear

μ_N = magnetón nuclear de Bohr

m_l = número cuántico magnético que representa la proyección sobre el eje z de I y como esta se encuentra cuantizada, toma los valores $m_l = I, I-1, \dots, -I$

El resultado de esta interacción es que un nivel nuclear de spin I se desdobra en $(2I+1)$ subniveles equiespaciados no degenerados. Teniendo en cuenta que las transiciones Mössbauer entre los diferentes niveles nucleares pueden ocurrir si el cambio de m_l es 0 ó ± 1 , en la Figura 2.3 se ilustran las transiciones permitidas entre los estados $I=1/2$ e $I=3/2$, correspondientes al núcleo de un átomo de ^{57}Fe .

Otra vez esta interacción hiperfina es el producto de un término nuclear, constante para una dada transición Mössbauer, y un campo magnético que, como será discutido, puede ser producido por la estructura electrónica.

El campo magnético en el núcleo puede originarse de varias maneras. Una expresión general es:

$$H = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_S + H_L + H_D$$

Donde:

H_0 = campo magnético en el núcleo generado por un campo externo

$-DM$ = campo demagnetizante

$4/3\pi M$ = campo de Lorentz (el coeficiente sólo es válido para simetría cúbica)

H_S = término de contacto de Fermi

H_L = interacción entre el momento magnético nuclear y el momento angular orbital del átomo

H_D = interacción entre el momento magnético nuclear y el spin electrónico total del átomo

Los términos $-DM$ y $4/3\pi M$ son muy pequeños y resultan de la magnetización de la partícula dentro de la cual se encuentra el átomo. H_S surge de la interacción del núcleo con un desbalance de la densidad de spines “s” en el núcleo. Su origen puede ser debido a un desapareamiento de los electrones “s” o puede ser generado indirectamente por efecto de polarización sobre orbitales “s” llenos. Esto puede ocurrir si los átomos tienen electrones desapareados en orbitales “d” o “f”, o si el átomo en cuestión está químicamente unido a uno de tales átomos. Intuitivamente es posible ver que la interacción de un electrón “d” desapareado con un electrón “s” de spin paralelo será diferente que un electrón “s” de spin antiparalelo. El resultado es un ligero desbalance en la densidad de spines en el núcleo. Si el momento angular orbital del átomo es distinto de cero aparece H_L y si el spin electrónico total del átomo es distinto de cero surge H_D . A la suma $H_S + H_L + H_D$ se la denomina generalmente campo magnético interno y puede ser del orden de 10-100kG.

De la explicación dada respecto al origen de este campo magnético interno cabría esperar que todos los compuestos con electrones de valencia desapareados debieran presentar desdoblamiento hiperfino magnético. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la escala de tiempo de observación del fenómeno Mössbauer es del orden de 10^{-8} segundos y que el spin electrónico, que genera a H , está sujeto a cambios de dirección (relajación del spin electrónico). Así, en compuestos paramagnéticos la relajación es muy rápida y H promediará a cero en el tiempo de observación y por lo tanto no se observa desdoblamiento magnético. En cambio el desdoblamiento es registrado en

compuestos ferro o antiferromagnéticos por debajo de la temperatura de orden magnético, ya que en este caso las velocidades de relajación son más lentas debido a los fenómenos cooperativos.

Puesto que el campo magnético interno de los materiales ordenados magnéticamente en general es proporcional a la magnetización, su dependencia con la temperatura reflejará esto y se seguirá una función de Brillouin. Así, el valor del campo crece al bajar la temperatura hasta alcanzar un valor de saturación y se vuelve cero al aumentarla y alcanzar la temperatura de Neel o Curie.

Es importante destacar que cuando dos o más redes de magnetización están presentes en un sólido, el espectro Mössbauer dará el campo interno de cada sitio individual, mientras que las medidas de magnetización darán un valor promedio. Esta diferenciación es particularmente importante en compuestos anti-ferromagnéticos donde las medidas de magnetización darán un valor igual a cero, en cambio por Mössbauer se puede demostrar de manera concluyente que existe un ordenamiento magnético.

Interacciones magnética y cuadrupolar combinadas.

El corrimiento isomérico químico causa un corrimiento uniforme de todas las líneas de resonancia sin producir un cambio en su separación cuando el espectro presenta desdoblamiento magnético ó cuadrupolar. Si estos dos últimos efectos están presentes simultáneamente en el espectro, el mismo puede resultar muy complejo.

En el caso particular en que el tensor gradiente de campo eléctrico tenga simetría axial y su eje principal forme un ángulo θ con el eje magnético, es posible obtener una solución sencilla siempre que $e^2qQ \ll \mu H$. En este caso puede considerarse que la interacción cuadrupolar es una perturbación de primer orden a la interacción magnética. La ecuación que representa los niveles de energía nucleares resulta ser:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)$$

En la Figura 2.3 se esquematiza el efecto de la presencia simultánea de la interacción cuadrupolar y magnética sobre las transiciones con $I=1/2$ e $I=3/2$.

Cuando el ángulo θ es desconocido la expresión $\frac{e^2qQ}{2} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right)$ se indica como 2ε y se denomina corrimiento cuadrupolar.

Información derivada del desdoblamiento hiperfino magnético.

El valor del desdoblamiento magnético es directamente proporcional a la magnitud del campo magnético interno. Por lo tanto, los compuestos ordenados magnéticamente son fácilmente estudiados por espectroscopía Mössbauer y se obtiene información detallada no solo de los materiales ferro y ferrimagnéticos (los cuales poseen un momento magnético neto y por lo tanto se los puede estudiar por métodos magnéticos convencionales) sino que también es posible estudiar materiales antiferromagnéticos, fases magnéticas mezcladas, y compuestos donde existen distribuciones de campos magnéticos y sólidos amorfos.

Fenómenos de relajación.

Cuando un campo magnético actúa sobre un núcleo se produce un movimiento de precesión del spin nuclear alrededor de la dirección del campo denominado precesión de Larmor.

Esta frecuencia de precesión puede calcularse de la siguiente manera [6]:

$$\omega_L = -4.77 \cdot 10^3 \mu_e \left(\frac{m_I}{I_e} \right) H$$

Donde μ_e = momento magnético del núcleo en estado excitado en magnetones de Bohr.

m_I = número cuántico magnético de spin

I_e = spin nuclear en el estado excitado

H = campo magnético expresado en Oe

Si se aplica a un núcleo de ^{57}Fe en el primer estado excitado y con un campo interno de 500 kOe:

$$\mu_e = -0.10353 \mu_{\text{bohr}}$$

$$m_I = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$$

$$I_e = 3/2$$

$$H = 500 \cdot 10^3 \text{ Oe}$$

Por lo tanto, $\omega_L (^{57}\text{Fe}_{\pm 3/2} \text{ en un campo de } 500 \text{ kOe}) = \pm 2.47 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$

Mientras que, $\omega_L (^{57}\text{Fe}_{\pm 1/2} \text{ en un campo de } 500 \text{ kOe}) = \pm 8.23 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$

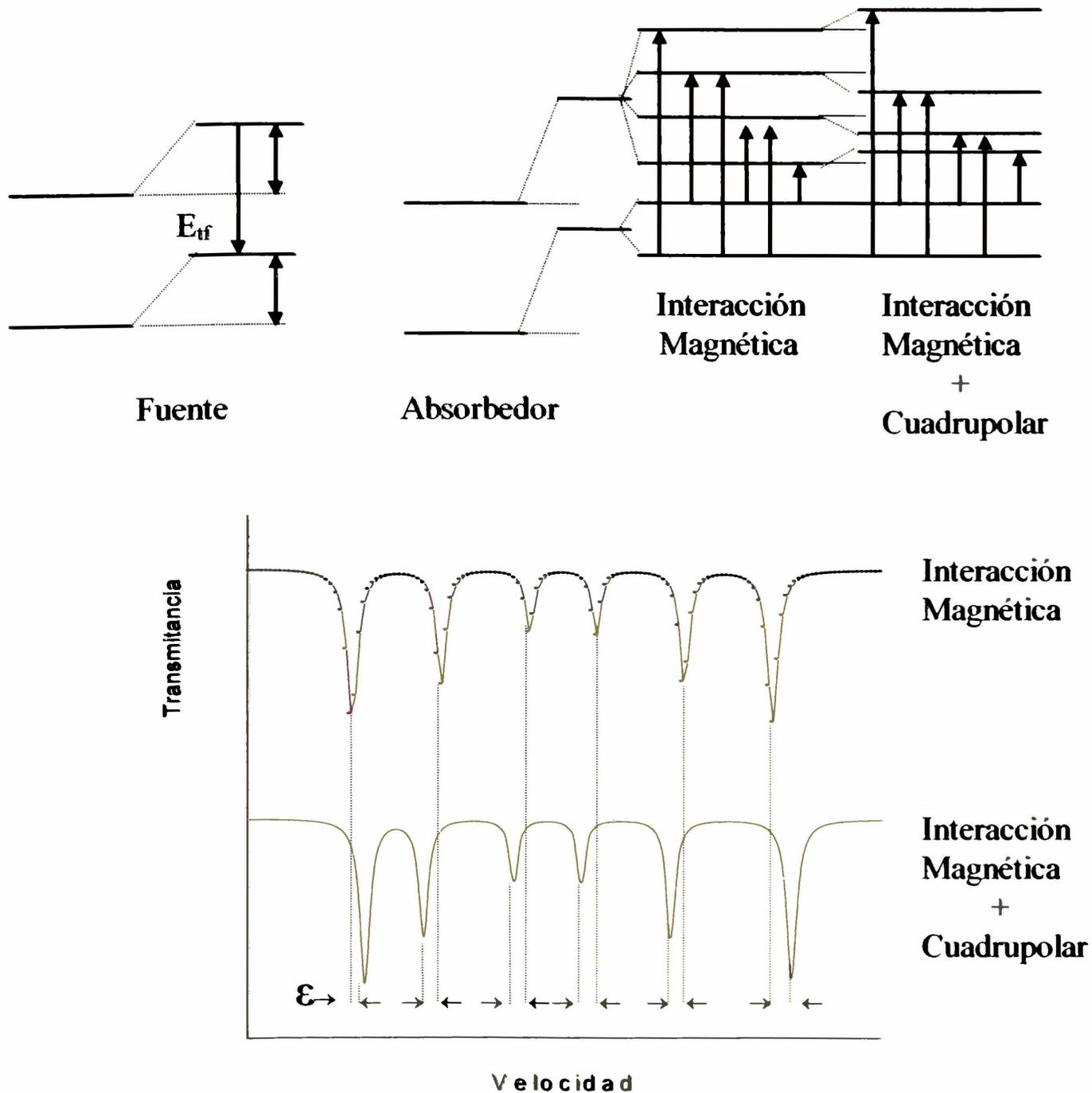


Figura 2.3: Esquema de la interacción magnética hiperfina y de interacciones magnética y cuadrupolar combinadas en un núcleo con $I_g=1/2$ y $I_e=3/2$.

Donde el signo solo indica si la dirección de precesión es en el sentido horario o antihorario, por lo tanto:

$$\tau_L = \frac{2\pi}{\omega_L}$$

$$\tau_L^{3/2} = 2.54 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

$$\tau_L^{1/2} = 7.63 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

Para que una interacción hiperfina pueda ser observada, el núcleo en el estado excitado debe “vivir” un tiempo suficiente como para sentir los efectos del campo magnético que actúa sobre él. Esto ocurrirá cuando el tiempo de vida media del estado nuclear excitado (τ_N) sea mayor que el tiempo necesario para completar una precesión de Larmor (τ_L). Como se muestra esquemáticamente en las siguientes figuras, si el núcleo decae antes de que se complete un giro, entonces el núcleo no “verá” definidos a los números cuánticos magnéticos m_I .

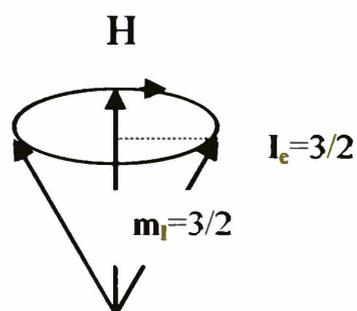


Figura 2.4: $\tau_N > \tau_L$ por lo tanto el vector spin nuclear completa una vuelta antes que el núcleo decaiga y éste “ve” el número cuántico m_I correctamente definido.

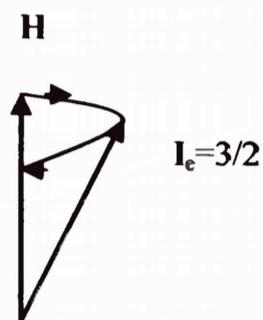
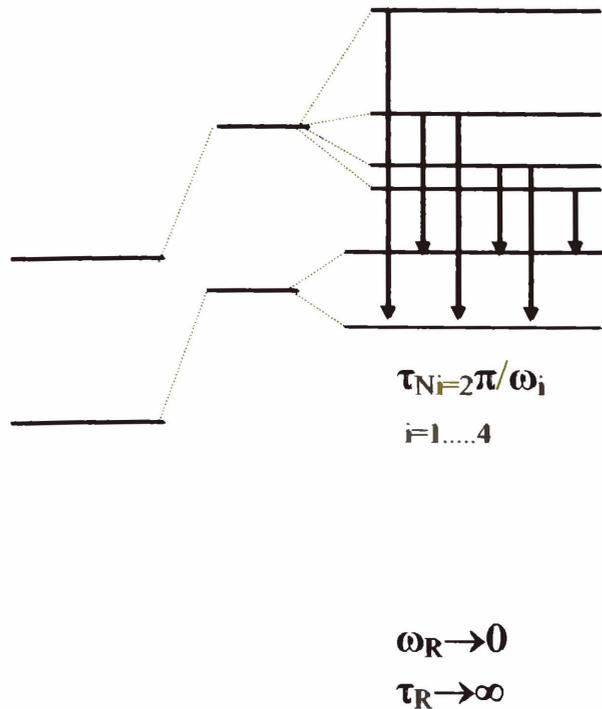


Figura 2.5: $\tau_N < \tau_L$ por lo tanto el spin nuclear no completa una vuelta antes que el núcleo decaiga y entonces éste no “ve” el número cuántico m_I correctamente definido.

Por lo tanto, la primera condición que debe cumplirse para detectar las interacciones hiperfinas por Mössbauer es que $\tau_N > \tau_L$. Esta condición es cumplida por el núcleo de ^{57}Fe ya que $\tau_N \cong 10^{-7}$ s y $\tau_L \cong 10^{-8}$ s.

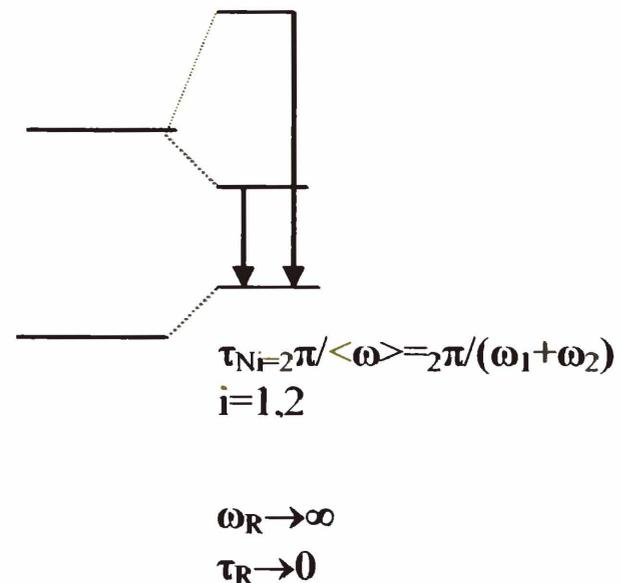
Supongamos que tenemos un ión Fe^{3+} en un compuesto magnético con interacción cuadrupolar eléctrica estática (no relajante) y que el campo hiperfino magnético que “siente” el núcleo posee una fluctuación en el tiempo, con una frecuencia de relajación ω_R .

Fe^{3+} en un campo magnético hiperfino interno con muy baja velocidad de relajación y con interacción cuadrupolar eléctrica estática.



Se ven 6 líneas

Fe^{3+} en un campo magnético hiperfino interno con muy elevada velocidad de relajación y con interacción cuadrupolar eléctrica estática (sin relajación).



Se ven 2 líneas

Figura 2.6: Representación esquemática de un proceso de relajación superparamagnética en un sistema con gradiente cuadrupolar eléctrico

Si la velocidad con la cual se produce la relajación de H es muy pequeña ($\omega_R \rightarrow 0 \therefore \tau_R \rightarrow \infty$) el núcleo va a decaer al estado fundamental antes de que se produzca el cambio de H y en el espectro se verán seis líneas. Por lo tanto, en este sistema para “ver” seis líneas deben cumplirse simultáneamente las siguientes dos condiciones [7]:

$$\tau_N > \tau_L \text{ y } \tau_R \gg \tau_N \text{ (Límite estático. Se observan 6 líneas delgadas).}$$

En el otro extremo, si la velocidad de la relajación es muy rápida ($\omega_R \rightarrow \infty \therefore \tau_R \rightarrow 0$) antes que el núcleo decaiga el sistema relaja varias veces y además antes que el spin nuclear de un giro de precesión, el sistema ha relajado varias veces, por lo tanto los números

cuánticos magnéticos no están definidos. Cuando esto ocurre se tiene el denominado “Límite de estrechamiento”, y se observan dos líneas delgadas ($\tau_N > \tau_L$ y $\tau_L \gg \tau_R \therefore \tau_N \gg \tau_R$). Cabe aclarar que si no existiera interacción cuadrupolar eléctrica, en lugar de dos líneas se vería una sola.

Para situaciones intermedias se verán dos ó seis líneas ensanchadas.

De acuerdo a la forma en la cual los sólidos se ordenan magnéticamente éstos pueden ser clasificados como: paramagnéticos, ferro, ferri ó antiferromagnéticos.

Para compuestos paramagnéticos (donde los spines de los iones, átomos o moléculas se comportan independientemente uno del otro, es decir no están acoplados) existen dos procesos de relajación del campo hiperfino magnético. Un modo involucra el “salto” de spin acompañado por la creación y/o aniquilación de un fonón de red (relajación spin-red). El otro modo es debido a un “salto” mutuo de spines vecinos, de tal manera que el equilibrio entre los spines se mantiene (relajación spin-spin). El tiempo de relajación spin-spin es muy pequeño para sólidos magnéticamente concentrados, pero se incrementa rápidamente cuando la distancia entre iones paramagnéticos crece, o sea con la dilución magnética. Para la relajación spin-red, τ_R disminuye cuando aumenta la temperatura (debido a su dependencia con los fonones), mientras que la relajación spin-spin es independiente de la temperatura. En ambos casos $\tau_N \gg \tau_R$.

Cuando los spines están fuertemente acoplados ferro, ferri o antiferromagnéticamente, el salto individual de los spines es energéticamente desfavorable comparado con el salto de spines compartidos colectivamente. Esto genera una inversión de los spines con forma de onda (onda de spin) y si está cuantizada recibe el nombre de magnón. Las ondas de spin son oscilaciones de las orientaciones relativas de los spines en los sitios de la red, de manera similar a las vibraciones de la red que son oscilaciones en las posiciones relativas de los átomos en la red. **Por lo tanto, la relajación del campo hiperfino magnético en los núcleos debe estar acompañada por la fluctuación colectiva del sistema completo de spines. Este fenómeno recibe el nombre de superparamagnetismo.** En sistemas de pequeñas partículas, tales como las que se encuentran en catalizadores óxidos o metálicos soportados, nanométricas, cada partícula puede ser considerada como un sistema separado de spines (monodominios magnéticos). En este caso un único vector de magnetización M cuya relajación es dependiente de la temperatura, puede ser asociado a cada sistema de spin.

En general la energía magnética no es isotrópica con respecto a la orientación de la magnetización. Es decir que existen ciertas direcciones de baja energía a lo largo de las cuales M tiende a alinearse y el salto de M desde una dirección de baja energía a otra ocurre atravesando barreras de energía de anisotropía magnética. Comparando la magnitud promedio de la barrera de energía de anisotropía magnética E_A a la energía térmica kT , Néel [8] obtuvo la siguiente expresión para el tiempo de relajación de la magnetización:

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)$$

donde τ_0 es un parámetro de proporcionalidad. Para anisotropía uniaxial (sistema con dos direcciones de baja energía desplazadas por π radianes) esta expresión es muy buena para $\frac{E_A}{kT} \geq 0.5$ y para anisotropía cúbica sólo es válida para valores de $\frac{E_A}{kT} \geq 4$.

Uno de los orígenes de la anisotropía magnética es la anisotropía magnetocristalina, es decir que la energía magnética no es isotrópica con respecto a los ejes cristalográficos. Para el Fe metálico la dirección de menor energía de M es la del eje $[100]$ y M deberá pasar a través de barreras de alta energía con el propósito de moverse desde una dirección de baja energía a otra. Todos los átomos del sistema de spin contribuyen a esta barrera de energía anisotrópica magnética y por lo tanto la magnitud de la barrera de energía es proporcional al volumen del sistema de spin. Para pequeñas partículas, monodominios magnéticos, el sistema de spin es la partícula y una medida de la barrera de energía de anisotropía magnética se transforma en una medida del tamaño de la partícula.

Debido a los efectos de demagnetización la forma de la partícula también puede producir una anisotropía magnética. Las direcciones de baja energía para M son ahora determinadas por la forma de la partícula y corresponderán a las direcciones elongadas de las partículas. Puede ocurrir que en materiales con grandes valores de magnetización la anisotropía de forma sobrepase a la anisotropía magnetocristalina.

Además, la menor simetría de los átomos superficiales comparados con los átomos “bulk” genera una anisotropía superficial. Esta será tanto más importante cuanto mayor sea la relación superficie/volumen de la partícula, es decir cuanto menor sea el tamaño

de la partícula. Finalmente, existen otras anisotropías magnéticas por ej.: por tensión, de intercambio y debido a impurezas que pueden ser importantes para un sistema particular.

Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas (CME).

Para una partícula con un volumen V y con simetría uniaxial, la energía anisotrópica puede escribirse en la siguiente forma:

$$E(\theta) = -K_{\text{eff}}V \cos^2 \theta$$

Donde K_{eff} es la constante de energía anisotrópica y θ es el ángulo entre el vector de magnetización y la dirección fácil.

El proceso de relajación superparamagnético ha sido descrito en términos de las transiciones entre dos orientaciones de magnetización dadas por $\theta=0$ y $\theta=\pi$. Dicho modelo de dos niveles reproduce la mayoría de los comportamientos de los espectros experimentales. Sin embargo, el modelo no puede explicar la reducción que se produce en el campo hiperfino, ni el ensanchamiento asimétrico de línea, que muchas veces se observa por debajo de la temperatura de bloqueo. Esta temperatura se define como aquella en la cual el 50% de la muestra se encuentra en régimen superparamagnético y el 50% restante posee desdoblamiento magnético.

Mørup y col. [9,10] demostraron que la disminución del valor de campo hiperfino en pequeñas partículas, por debajo de la temperatura de bloqueo, puede ser explicado por las fluctuaciones del vector de magnetización alrededor de un mínimo de energía, que se corresponde con una dirección fácil de magnetización.

A este fenómeno se lo llama excitaciones magnéticas colectivas. El valor medio de la magnetización a una temperatura T viene dado por:

$$M_{\text{ob}}(V, T) = M(V = \infty, T) \langle \cos \theta \rangle_T$$

donde:

$M_{\text{ob}}(V, T)$: magnetización observada para la partícula de volumen V a la temperatura T

$M(V=\infty, T)$: magnetización de una partícula “bulk” a la temperatura T .

$$\langle \cos \theta \rangle_T = \frac{\int_0^{\pi/2} \exp\left\{-\frac{E(\theta)}{kT}\right\} \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp\left\{-\frac{E(\theta)}{kT}\right\} \sin \theta \cdot d\theta}$$

Para valores de $kT/K_{\text{eff}}V \leq 0.05$ (por debajo de la temperatura de bloqueo), se encuentra que $\langle \cos \theta \rangle_T \cong 1 - \frac{kT}{2K_{\text{eff}}V}$.

Cuando las fluctuaciones de la magnetización alrededor del mínimo de energía son más rápidas que el tiempo de precesión nuclear de Larmor, el desdoblamiento magnético hiperfino del espectro Mössbauer es proporcional a $\langle \cos \theta \rangle_T$

Por lo tanto:

$$H_{\text{ob}}(V, T) = H(V = \infty, T) \langle \cos \theta \rangle_T$$

Si $kT/K_{\text{eff}}V \leq 0.05$ para simetría uniaxial:

$$H_{\text{ob}}(V, T) = H(V = \infty, T) \left(1 - \frac{kT}{2K_{\text{eff}}V}\right)$$

Nuevamente, conociendo K_{eff} y midiendo $H(V, T)$ es posible estimar $\langle V \rangle$

Metodología de análisis de los espectros Mössbauer.

Un espectro Mössbauer es una fuente potencial de información y se busca obtener de él la mayor cantidad posible de la misma. Dicha información consiste de los parámetros hiperfinos y de otros parámetros espectrales tales como ancho y área de los picos, los cuales pueden vincularse a propiedades físicas y químicas de la muestra.

Con el propósito de obtener los valores más precisos de estos parámetros es esencial analizar numéricamente los espectros. Los métodos más utilizados consisten en calcular una serie finita de subespectros variando los parámetros de una manera apropiada hasta que el espectro calculado “ajuste” suficientemente bien al espectro medido. Una medida de la “bondad del ajuste” es provista por el χ^2 , que puede expresarse como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(S_{\text{exp},i} - S_{\text{cal},i})^2}{S_{\text{exp},i}} \right]$$

donde $S_{\text{exp},i}$ = número experimental de cuentas correspondiente al canal i .

$S_{\text{cal},i}$ = número calculado de cuentas correspondiente al canal i .

n = número total de canales en el espectro.

El procedimiento de ajuste busca minimizar χ^2 permitiendo obtener los valores óptimos de los parámetros espectrales.

El espectro Mössbauer es una convolución de la línea de la fuente y la función espectral del absorbedor. Matemáticamente esto puede definirse por medio de la llamada integral de transmisión, la cual no puede ser expresada algebraicamente. Sin embargo, si el absorbedor es delgado, el espectro puede ser bien descrito por una suma de líneas Lorentzianas. Teniendo en cuenta la línea de base B , el espectro puede expresarse como:

$$S(V) = B - \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ de líneas}} [I_i L(V_i, \Gamma_i)]$$

Donde: $S(V)$: número calculado de cuentas correspondientes al rango de velocidades medido.

I_i : intensidad relativa de la línea i . Es un parámetro lineal.

$L(V_i, \Gamma_i)$: línea Lorentziana normalizada de ancho Γ_i y posición V_i (donde V_i es la velocidad en la cual aparece el pico). V_i y Γ_i son parámetros no lineales.

$$L(V_i, \Gamma_i) = \frac{\Gamma_i / 2\pi}{\left[(V_0 - V_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2} \right)^2 \right]}$$

Donde: V_0 : equivalente en mm/s a la energía del tránsito Mössbauer (para ^{57}Fe : 14.4 Kev).

Las posiciones de las líneas en el espectro son determinadas por los parámetros hiperfinos. Así, por ejemplo, para un doblete las posiciones de las dos líneas están determinadas por:

$$V_1 = \delta - 1/2\Delta$$

$$V_2 = \delta + 1/2\Delta$$

E inversamente, los parámetros hiperfinos de interés son calculados a partir de las posiciones de las líneas:

$$\delta = (V_1 + V_2)/2$$

$$\Delta = V_2 - V_1$$

Como ya se mencionó, el análisis del espectro consiste en optimizar un cierto número de parámetros minimizando χ^2 .

Para un espectro simple, por ejemplo con un doblete, el número de parámetros es pequeño: un área, un ancho de línea y dos parámetros hiperfinos (δ y Δ). Sin embargo, en muestras con varios componentes de Fe, o con los núcleos de Fe en diferentes entornos el número de parámetros se incrementa notoriamente. Por este motivo, a veces es necesario mantener algunos parámetros constantes durante el ajuste o introducir ciertas restricciones. Estas restricciones vienen determinadas por el modelo de ajuste elegido, el cual a su vez dependerá de propiedades conocidas de la muestra o es el resultado de ensayos de prueba y error. Situaciones complejas aparecen cuando la muestra presenta distribuciones de parámetros hiperfinos o fenómenos de relajación superparamagnética. Las distribuciones de parámetros hiperfinos ocurren por ejemplo, porque los entornos de los núcleos de Fe son diferentes o porque dichos núcleos se encuentran ubicados en pequeñas partículas de diferentes tamaños. En estos casos es necesario utilizar una función de distribución que represente la variación del correspondiente parámetro hiperfino. En general la forma de esta distribución no es conocida “a priori” y por lo tanto también debe ser obtenida del procedimiento de ajuste. Con respecto a los fenómenos de relajación superparamagnética, como ya se discutió, existen condiciones de medida en las cuales el ordenamiento magnético se encuentra parcialmente bloqueado. En esos casos los espectros muestran la superposición de dobletes y sextupletes con líneas ensanchadas y el fondo curvado. El método desarrollado para simular y ajustar este tipo de espectro utiliza el modelo de Blume y Tjon [11] para las fluctuaciones del campo hiperfino magnético, suponiendo que el mismo fluctúa al azar entre dos direcciones a lo largo de un mismo eje. Estas fluctuaciones pueden caracterizarse por el tiempo promedio que tardan en ocurrir los “saltos” : τ_R .

En el presente trabajo, los espectros fueron evaluados utilizando un programa comercial de ajuste llamado Recoil. El mismo posee diferentes opciones de ajuste que permiten tener en cuenta todos los casos antes descriptos.

II.2.5.b- Equipos y ensayos realizados.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos utilizando un espectrómetro de aceleración constante de 512 canales con geometría de transmisión. Se usó una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh de 50mCi nominales. La calibración de las velocidades se llevó a cabo con una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 6 μm de espesor. Todos los corrimientos isoméricos están referidos a este standard. La temperatura se varió entre 17 y 298 K mediante un sistema criogénico Displex DE 202 de ciclo cerrado.

En la Figura 2.7 se observa el esquema del espectrómetro Mössbauer.

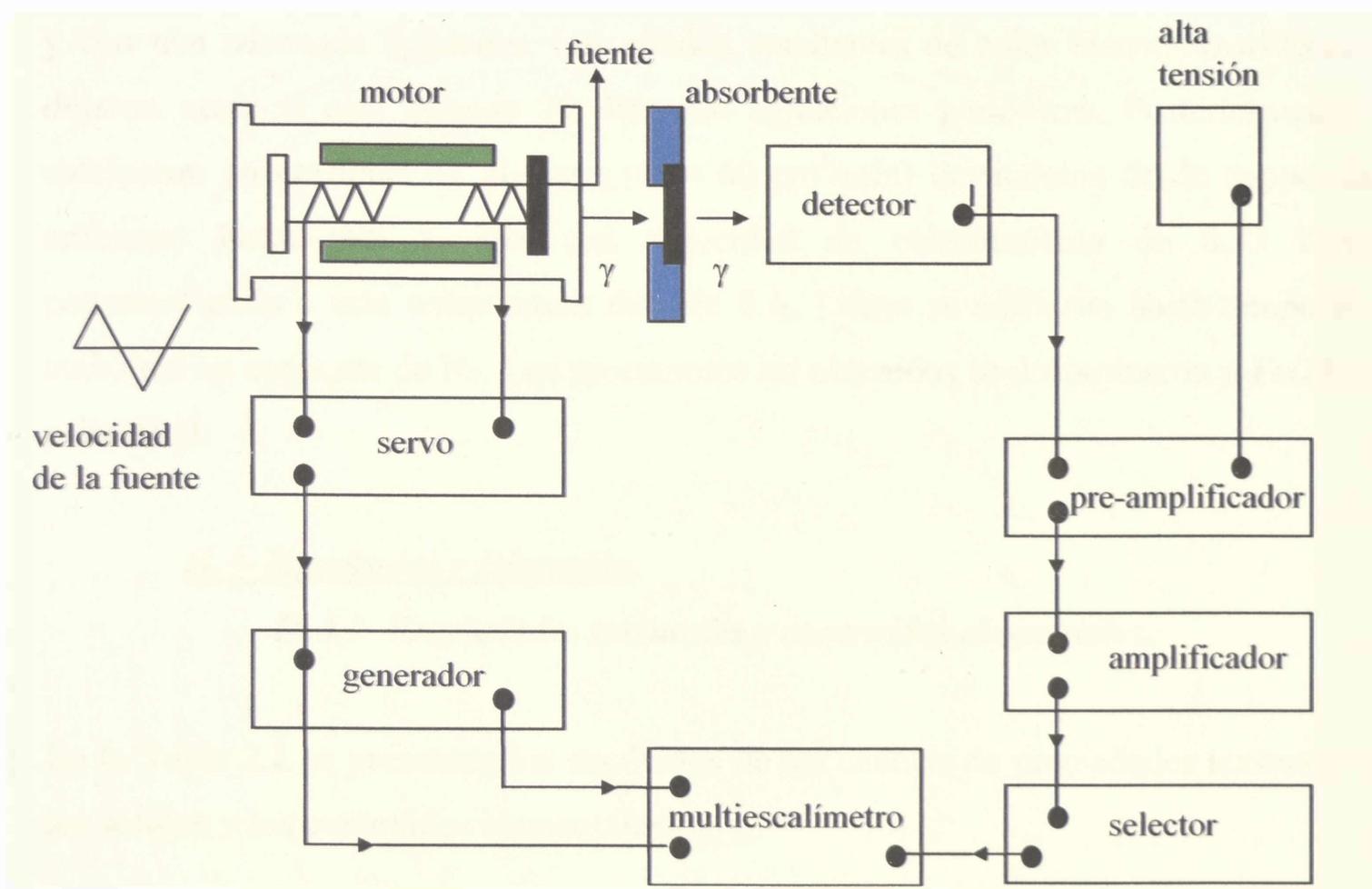


Figura 2.7: Representación esquemática del espectrómetro Mössbauer

II.3- Preparación de los soportes y precursores de Fe/ZLK y Fe/ZLH.

Zeolita L en su forma potásica (ZLK) e intercambiada (ZLH) fue utilizada como soporte de las diferentes fases de óxido de hierro. La primera es la forma comercial (Tosoh.

Corp.) de la zeolita L con una composición de celda unidad ideal en la forma deshidratada de $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$.

ZLH fue obtenida a partir de ZLK luego de tres procesos de intercambio con solución de NH_4NO_3 (0.3 M) durante 5 h a 368 K, seguidos de calcinaciones en aire a 873 K por 22 h.

Los precursores de Fe/ZLK y Fe/ZLH se obtuvieron por el método de impregnación a seco, con una solución de $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ Merck de calidad analítica (pH=0.5), en agua bidestilada con una concentración adecuada para que la cantidad de Fe presente en el catalizador sea de 5% p/p, teniendo en cuenta que el volumen de solución impregnante es el equivalente al volumen de poros del soporte a impregnar. La solución se agregó desde una bureta sobre los soportes previamente secados, gota a gota y con una adecuada agitación. Los sólidos resultantes de color blanco-amarillento se dejaron secar al aire durante 20 días con agitaciones periódicas. Posteriormente se calcinaron en corriente de N_2 seco ($Q = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$) llevándolos desde temperatura ambiente hasta 698 K con una velocidad de calentamiento de 0.33 K/min, permaneciendo a esta temperatura durante 8 h. Luego se enfriaron hasta temperatura ambiente en corriente de N_2 . Los precursores así obtenidos se denominaron p-Fe/ZLK y p-Fe/ZLH.

II.4- Resultados y Discusión.

II.4.1- Propiedades texturales y contenidos elementales.

En la Tabla 2.1 se presentan los resultados de los análisis de propiedades texturales de los sólidos y los contenidos elementales:

| <i>Muestra</i> | <i>% K (p/p)^a</i> | <i>%Fe (p/p)^a</i> | <i>S_g (m²/g)</i> | <i>V_p (cm³/g)</i> |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|--|---|
| <i>p-Fe/ZLK</i> | 13.1 | 5.84 | 33±2 | — |
| <i>p-Fe/ZLH</i> | 3.2 | 4.95 | 66±3 | — |
| <i>ZLK</i> | 13.1 | — | 271±14 | 0.79 |
| <i>ZLH</i> | 3.2 | — | 345±17 | — |

^a: La concentración del metal se reporta % p/p con respecto a la muestra seca.

S_g: Superficie específica. V_p: Volumen de poro.

Tabla 2.1: Contenidos elementales y propiedades texturales de ZLK, ZLH, p-Fe/ZLK y p-Fe/ZLH.

II.4.2- Caracterización de los soportes.

El diagrama de DRX de ZLK (Figura 2.8) es coincidente con el diagrama publicado en [12] indicando que este sólido posee una estructura cristalina Linde tipo L (LTL). Las propiedades texturales, presentadas en Tabla 2.1, son típicas de este sólido microporoso y el contenido de potasio (Tabla 2.1) se corresponde con la composición de la celda unidad ya mencionada.

Los tratamientos de intercambio condujeron a una reducción del contenido de K del 75.6 % con respecto a ZLK.

De acuerdo con Barrer y Villiger [13] en una zeolita L potásica existen 4 tipos de sitios ya descritos en el Capítulo I, con las siguientes poblaciones y niveles de ocupación:

| | A | B | C | D | E |
|-------------------------------|-----|---|-----|-----|---|
| N° de sitios por celda unidad | 2 | 2 | 3 | 6 | 3 |
| Ocupación relativa | 0.8 | 2 | 2.7 | 3.6 | — |

Los sitios que primero se intercambian son los D. Dicho intercambio puede ocurrir aún a temperatura ambiente. A mayores temperaturas se logra remover los iones K^+ de los sitios C y A. Los iones ubicados en los sitios B (centro de las cajas cancriniticas) no pueden ser intercambiados ya que no es posible su difusión a través de las ventanas de anillos de cuatro y seis tetraedros [13 -15]. El contenido de K en ZLH es coincidente con una remoción completa de este elemento de los sitios D, C y A. Porcentajes mayores de intercambio conducen a un colapso de la estructura cristalina.

El diagrama de DRX de ZLH (Figura 2.8.) indica que el sólido ha conservado su estructura con una ligera pérdida de cristalinidad. Es importante destacar la aparición de tres nuevos picos (indicados con flechas en la figura) en relación con ZLK. Estos picos pueden ser asignados a Al_2O_3 de acuerdo con los valores obtenidos de los archivos de difracción de rayos X, PDF N° 01-1243, 02-0921 y 02-1421. Un diagrama similar de DRX para ZLH fue obtenido por Ono y col. [16]. Estos autores no dan ninguna explicación para este resultado. La Al_2O_3 mencionada provendría de la dealuminación de la zeolita intercambiada. Dicha dealuminación ocurriría durante la etapa de calcinación en contacto con el vapor proveniente del agua adsorbida [15].

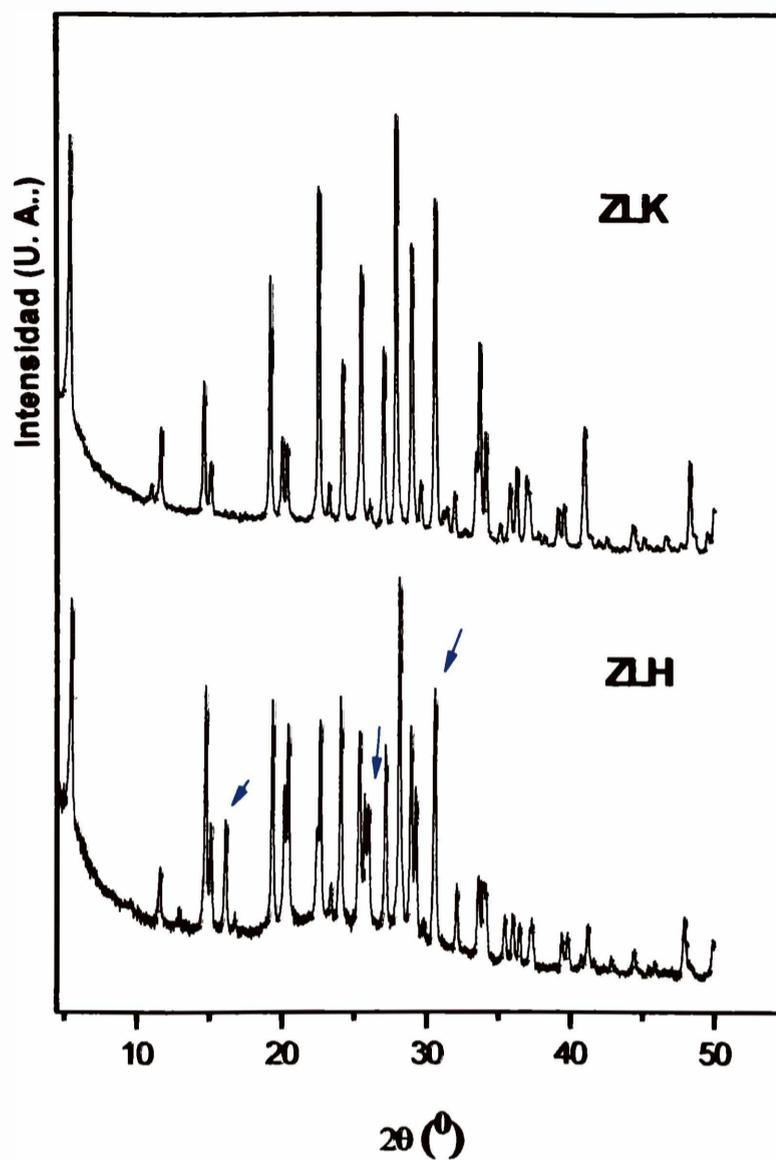
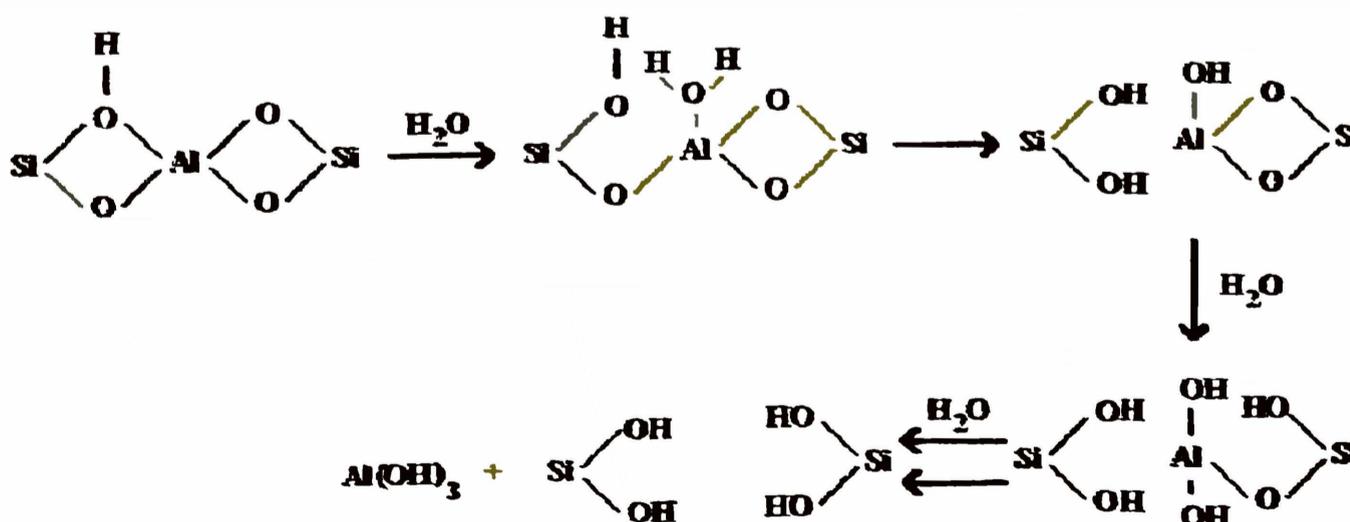


Figura 2.8: Diagramas de DRX de los soportes.

La presencia de vapor en conjunción con el aumento de temperatura permite la ruptura de enlaces Al-O creando Al_2O_3 extra-red y silanoles de acuerdo con el siguiente esquema:



La ruptura del enlace Al-O se ve favorecida cuando en lugar de K^+ , el catión es un protón, ya que disminuye el carácter enlazante de los puentes Al-O-Si [15]. Por este motivo la dealuminación resulta apreciable en ZLH, pero no ocurre en ZLK aún cuando se calcine en iguales condiciones.

Este proceso de dealuminación produce la ruptura de enlaces y la apertura de anillos, permitiendo acceder a otras cavidades con el consiguiente aumento de superficie específica (Tabla 2.1).

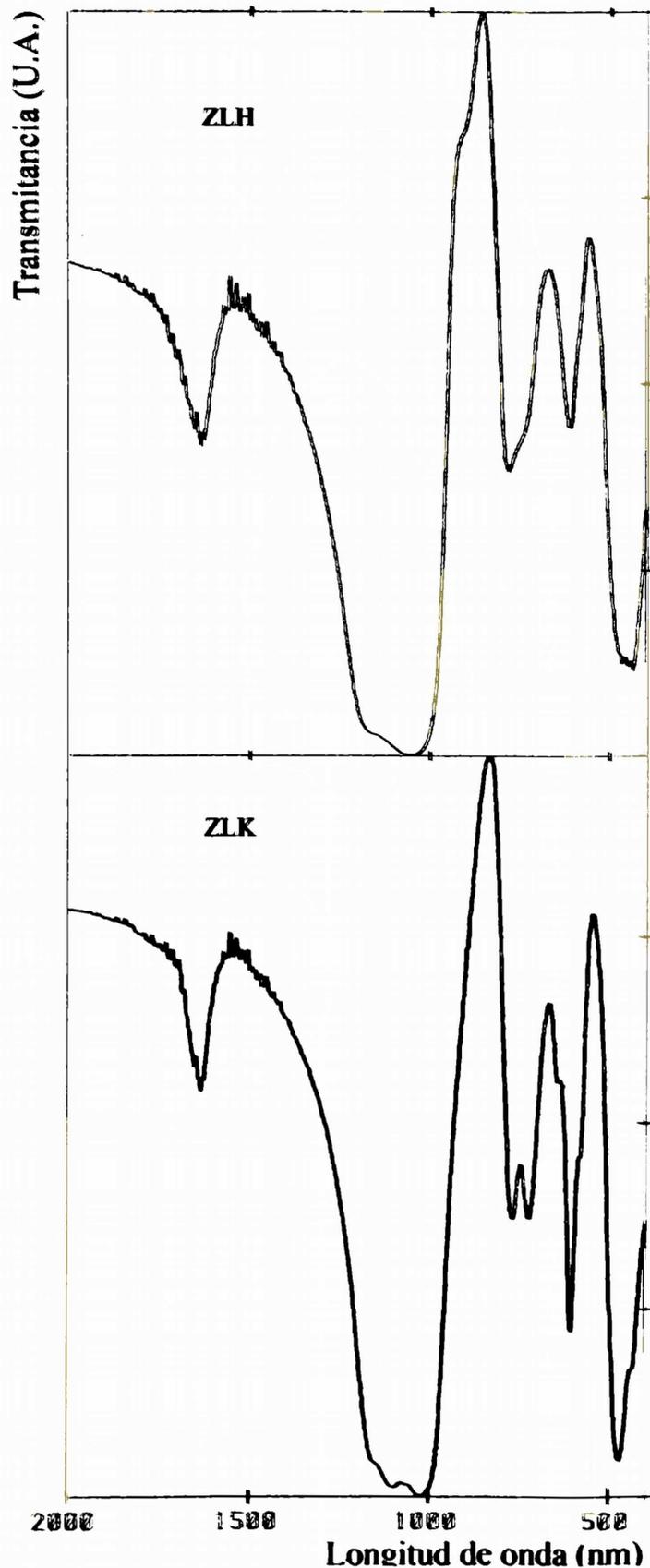


Figura 2.9: Diagramas de IR de los soportes

El espectro infrarrojo de ZLK en la zona de las vibraciones estructurales (Figura 2.9.) es coincidente con el encontrado en la literatura [17]. Así, las bandas cerca de 1160, 1080 y 1015 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramiento asimétrico de los tetraedros internos y las bandas cercanas a 767 y 721 cm^{-1} se asignan a los estiramientos simétricos

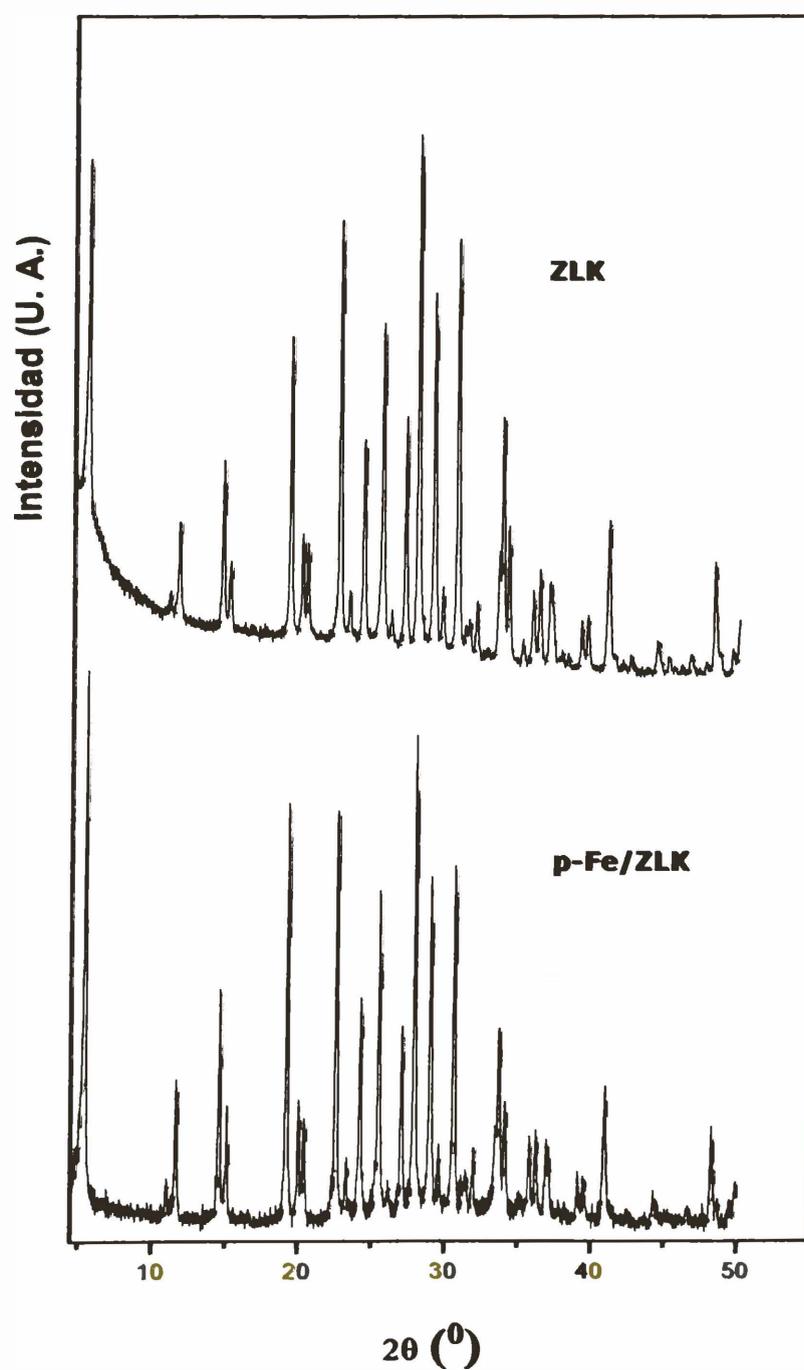


Figura 2.10: Diagramas de DRX de ZLK y p-Fe/ZLK

de dichos tetraedros. Las bandas próximas a 642, 606 y 580 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los tetraedros de los anillos dobles de la red. La banda cerca de 474 cm^{-1} se vincula con el modo de deformación del enlace Si-O ó Al-O y el hombro alrededor de 435 cm^{-1} es característico de la apertura de las uniones externas del poro. ZLH presenta la totalidad de las bandas típicas aunque con una ligera disminución de la estructura fina de las mismas. Esto confirma la conservación de su estructura cristalina. La no aparición de las bandas de deformación de NH en 1420, 1480 y 1680 cm^{-1} indica que la totalidad de los iones NH_4^+ ha sido eliminada durante la etapa de calcinación con la correspondiente aparición de H^+ en los sitios de intercambio [16].

II.4.2- Caracterización de los precursores.

Los contenidos elementales y las propiedades texturales de p-Fe/ZLK y p-Fe/ZLH se muestran en la Tabla 2.1. Ambos precursores presentan una importante disminución de S_g en relación con sus respectivos soportes. Este resultado podría asignarse a dos efectos:

- pérdida de cristalinidad debido a la acidez del medio de impregnación.
- presencia de óxido de hierro dentro de los canales de la zeolita y/o en las bocas de los mismos, bloqueando totalmente el acceso.

Como puede observarse en las Figuras 2.10. y 2.11., los precursores p-Fe/ZLK y p-Fe/ZLH han conservado su estructura con una ligera pérdida de cristalinidad luego de la impregnación y calcinación. Por lo tanto, la disminución de las superficies específicas puede atribuirse principalmente a la presencia de óxidos de Fe dentro de los canales de la zeolita. La existencia de canales unidireccionales, no interconectados explica el importante bloqueo detectado aún con los bajos contenidos de Fe empleados en este trabajo.

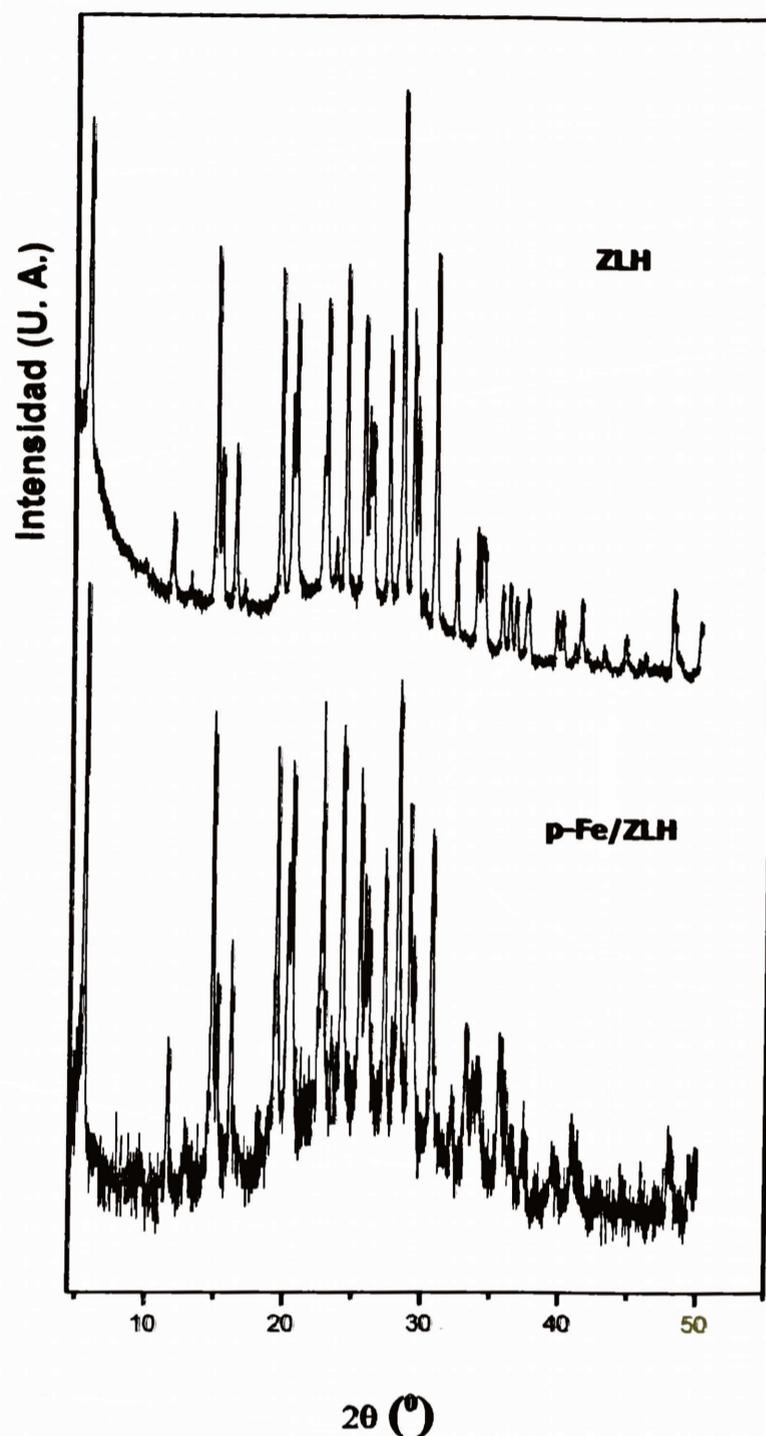


Figura 2.11: Diagramas de DRX de ZLH y p-Fe/ZLH.

Determinación de las especies de Fe presentes.

p-Fe/ZLK

La Figura 2.12. muestra los espectros Mössbauer de p-Fe/ZLK en todo el rango de temperaturas en que fueron adquiridos, mientras que en la Figura 2.13. se ven con mayor detalle los espectros a 298 y 17 K. A temperatura ambiente se observa la presencia de dos picos centrales (doblete) y cuatro pequeños picos distribuidos en dos

grupos de dos, a ambos lados del doblete central. A medida que la temperatura disminuye, la señal predominante sigue siendo el doblete y el fondo comienza a curvarse. Este comportamiento indica la existencia de relajación superparamagnética (sp), con una fase que comienza a bloquearse magnéticamente a 17 K, pero que aún no ha completado su “congelamiento”. El espectro a 298 K fue ajustado con un doblete y un sextuplete, mientras que el resto de los espectros fueron ajustados con un doblete y dos sextupletes, uno de ellos en régimen de relajación. En la Tabla 2.2 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos por el ajuste de los espectros, los mismos son característicos de Fe^{3+} . Los parámetros hiperfinos del sextuplete magnético que se evidencia desde 298 K y cuyo porcentaje permanece prácticamente constante en todo el rango de temperaturas, se corresponde con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ másico [18]. Así, a 17 K se alcanza el valor de saturación del campo hiperfino. Además, a partir del valor de 2ε puede observarse que entre 200 y 150 K se produce la denominada transición de Morin típica del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta transición ocurre por debajo de 260 K en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ másico, cuando se produce un “salto” de los spines de las subredes magnéticas cambiando su orientación desde el plano basal hacia una orientación paralela al eje “c”. Cuando esa transición ocurre el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que es débilmente ferromagnético por encima de 260 K, se comporta como antiferromagnético [19, 20].

Los parámetros hiperfinos de la segunda señal, ajustada con un sextuplete relajante, pueden ser asignados a:

- Cristales extremadamente pequeños de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnético [19, 21].
- Fe_2O_3 amorfo [22].

El campo hiperfino magnético de esta señal posee un valor reducido en ~15 % con respecto al valor del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ másico a 17 K. Como ya se mencionó en el Capítulo II

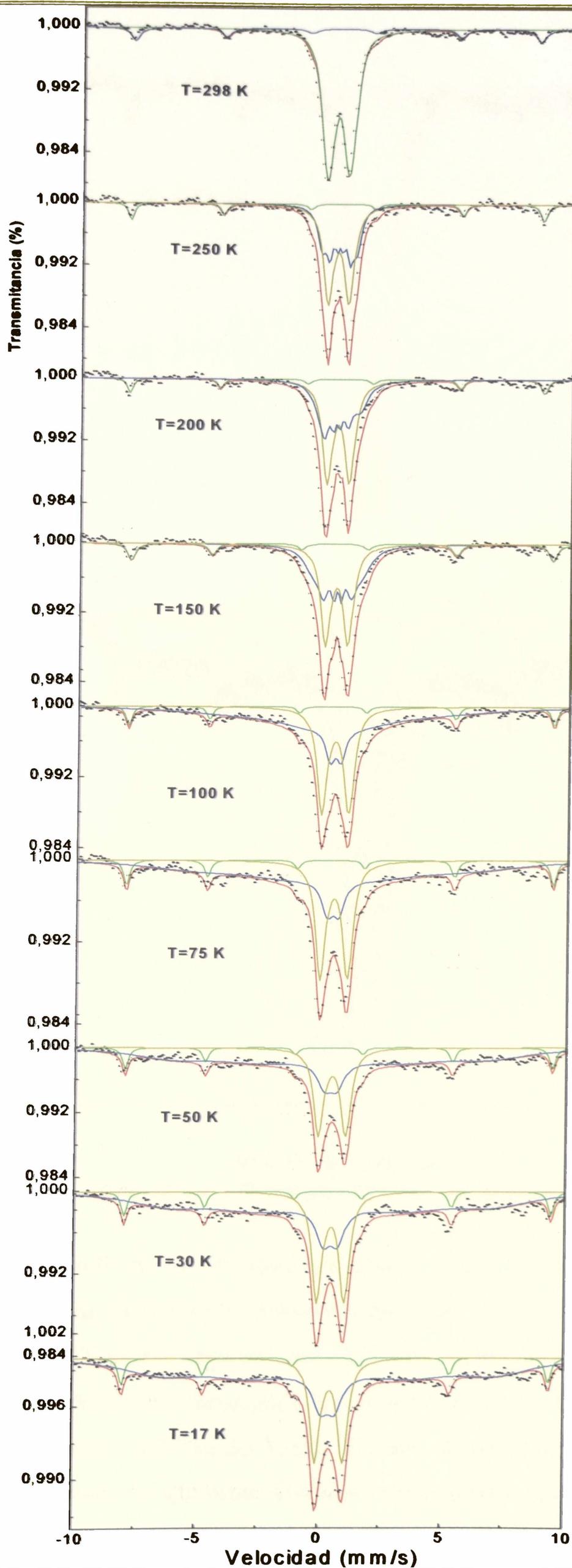


Figura 2.12: Espectros Mössbauer de p-Fe/ZLK.

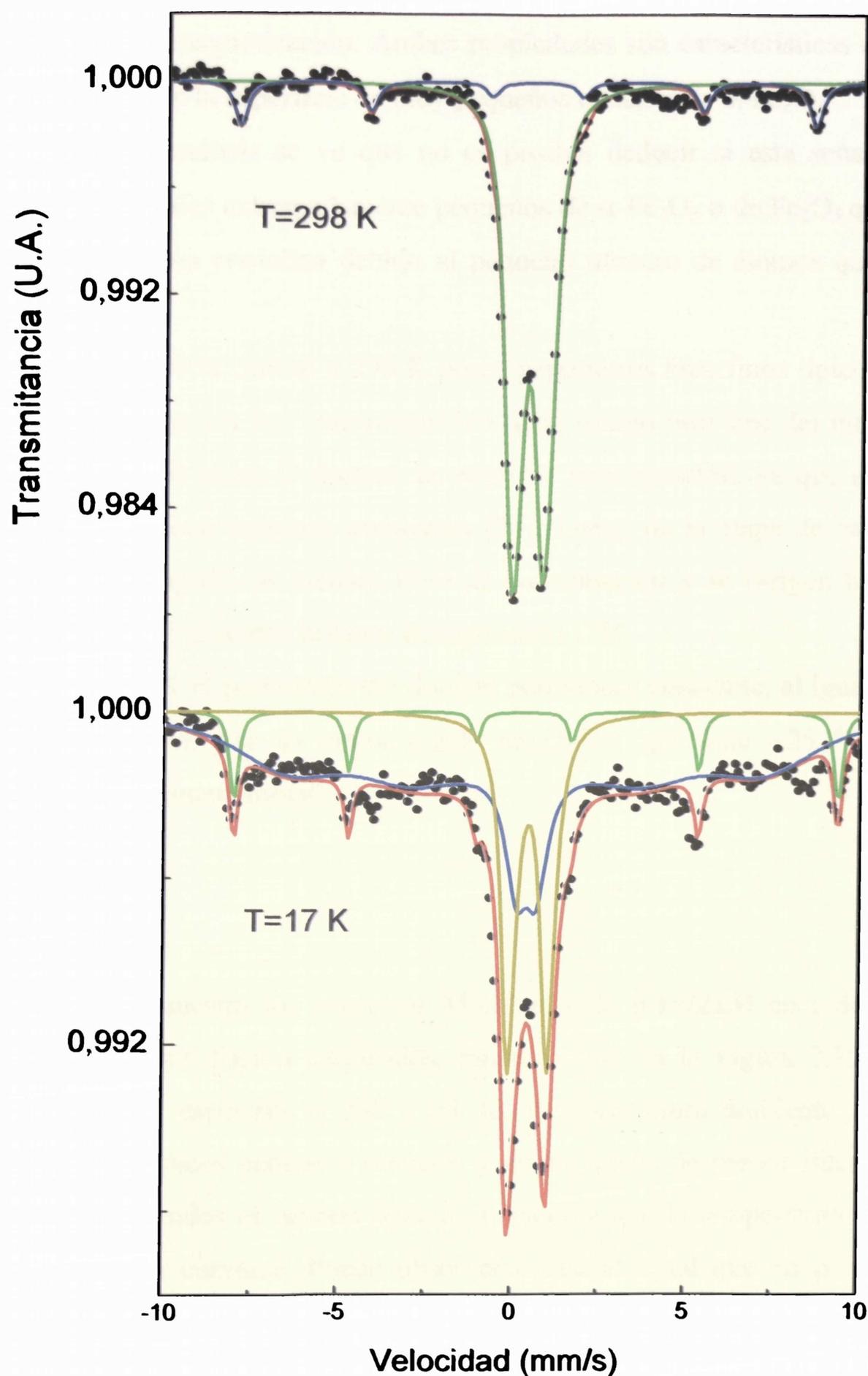


Figura 2.13: Espectros Mössbauer de p-Fe/ZLK

(página 58), el modelo de las excitaciones magnéticas colectivas permite explicar disminuciones de H de hasta $\approx 13\%$ por efecto del pequeño tamaño de cristal. Por otro lado, Ayyub y col. [22] encontraron un valor de $H = 492$ kOe para Fe_2O_3 amorfo. Además, el valor de 2ε es aproximadamente igual a cero en todo el rango de temperaturas. De acuerdo con Van der Kraan [23] esto puede corresponder a la ausencia de una dirección definida del gradiente de campo eléctrico o a una orientación al azar de

la dirección de la magnetización. Ambas propiedades son características de los átomos de Fe^{3+} ubicados en la superficie de muy pequeños cristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A partir de este análisis se ve que no es posible deducir si esta señal relajante es generada por cristales extremadamente pequeños de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o de Fe_2O_3 que no alcanza a adquirir estructura cristalina debido al pequeño número de átomos que constituyen cada agregado.

Finalmente, el doblete central a 298 K posee parámetros hiperfinos típicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnético y/o Fe^{3+} paramagnético. Este último proviene del intercambio con los iones K^+ de los sitios D durante la etapa de impregnación, ya que esta zeolita es capaz de intercambiar cationes trivalentes [24]. Luego de la etapa de calcinación, los iones Fe^{3+} paramagnéticos pierden H_2O de coordinación y se dirigen hacia sitios de mayor simetría: E (entre dos prismas hexagonales) [25].

Por debajo de 50 K el porcentaje del doblete permanece constante, al igual que la señal magnética relajante. Por lo tanto, puede concluirse que este ~25 % corresponde únicamente a Fe^{3+} intercambiado.

p-Fe/ZLH

La Figura 2.14. muestra los espectros Mössbauer de *p-Fe/ZLH* en todo el rango de temperaturas en que fueron adquiridos, mientras que en la Figura 2.15. se ven con mayor detalle los espectros a 298 y 21 K. A temperatura ambiente se observa la presencia de dos picos centrales intensos y cuatro picos de menor intensidad que se encuentran distribuidos en ambos flancos. A medida que la temperatura disminuye, el fondo comienza a curvarse. Puede observarse que al igual que en *p-Fe/ZLK* existe relajación superparamagnética (sp), con una fase que aún a 21 K no ha completado su bloqueo magnético. El espectro a 298 K fue ajustado con un doblete y un sextuplete, mientras que el resto de los espectros fueron ajustados con un doblete, un sextuplete y un segundo sextuplete en proceso de relajación. En la Tabla 2.3 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos por el ajuste de los espectros, los mismos son característicos de Fe^{3+} .

Capítulo II: Preparación y caracterización de los precursores de Fe/ZLK y Fe/ZLH.

| Especie | Parámetro | Temperatura (K) | | | | | | | | |
|--|-----------------------------|-----------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 298 | 250 | 200 | 150 | 100 | 75 | 50 | 30 | 17 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (m) | H (kOe) | 513±2 | 522±1 | 524±2 | 534±2 | 538±2 | 540±1 | 541±1 | 540(*) | 540±1 |
| | δ (mm/s) | 0.39±0.03 | 0.41±0.02 | 0.41±0.03 | 0.45±0.03 | 0.47±0.02 | 0.46±0.02 | 0.47±0.02 | 0.48±0.02 | 0.45±0.02 |
| | 2ε (mm/s) | -0.23±0.06 | -0.23±0.05 | -0.13±0.06 | 0.32±0.05 | 0.38±0.05 | 0.37±0.04 | 0.42±0.04 | 0.41±0.04 | 0.38±0.04 |
| | % | 13±1 | 11±1 | 9±1 | 12±1 | 8±1 | 9±1 | 8±1 | 7±1 | 8±1 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sp) | H (kOe) | ----- | 360(*) | 380(*) | 400(*) | 420(*) | 430(*) | 440(*) | 450(*) | 460(*) |
| | δ (mm/s) | ----- | 0.37(*) | 0.38(*) | 0.41(*) | 0.41(*) | 0.37±0.03 | 0.35±0.04 | 0.4(*) | 0.36±0.04 |
| | 2ε (mm/s) | ----- | -0.02±0.02 | 0.08±0.02 | 0.02(*) | 0.02(*) | 0.02(*) | 0.02(*) | 0.02(*) | 0.02(*) |
| | $\tau_R \times 10^{11}$ (s) | ----- | 8±2 | 16±3 | 21±4 | 196±28 | 311±42 | 442±57 | 428±53 | 456±46 |
| Fe^{3+} y/o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sp) | % | ----- | 39±5 | 40±4 | 44±3 | 56±4 | 58±5 | 64±4 | 65±5 | 67±5 |
| | δ (mm/s) | 0.32±0.01 | 0.34±0.01 | 0.39±0.01 | 0.38±0.01 | 0.40±0.01 | 0.40±0.01 | 0.41±0.01 | 0.41±0.01 | 0.41±0.01 |
| | Δ (mm/s) | 0.89±0.01 | 0.85±0.02 | 0.91±0.02 | 0.92±0.02 | 1.10±0.01 | 1.11±0.02 | 1.11±0.02 | 1.12±0.02 | 1.13±0.03 |
| | % | 87±1 | 50±4 | 51±1 | 43±3 | 36±1 | 33±1 | 28±1 | 27±1 | 25±1 |

H: campo hiperfino magnético

δ (Fe): corrimiento isomérico con respecto al $\alpha\text{-Fe}^0$ a 298 K

2ε : corrimiento cuadrupolar

Δ : desdoblamiento cuadrupolar

τ_R : tiempo necesario para que el vector de magnetización fluctúe entre dos direcciones fáciles (tiempo de relajación).

(*): parámetros fijos en el ajuste

Tabla 2.2: parámetros hiperfinos de p-Fe/ZLK

El análisis de los parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer de p-Fe/ZLH a diferentes temperaturas, permite concluir que en dicho sistema existen las mismas especies de Fe que en p-Fe/ZLK: α -Fe₂O₃, muy pequeños cristales de α -Fe₂O₃ y/o Fe₂O₃ amorfo y Fe³⁺ intercambiado. Sin embargo, pueden observarse diferencias importantes. Así, el porcentaje de la especie con parámetros hiperfinos típicos de α -Fe₂O₃ másico es aproximadamente cuatro veces mayor en p-Fe/ZLH con respecto a p-Fe/ZLK. En el ítem correspondiente a la determinación de tamaño de cristal óxido, se explicará el origen de esta diferencia de porcentajes. El Fe³⁺ intercambiado en p-Fe/ZLH es alrededor de la mitad del detectado en p-Fe/ZLK. Por otro lado, el menor valor de Δ del Fe³⁺ intercambiado en p-Fe/ZLH con respecto a p-Fe/ZLK indica que parte de los iones se han ubicado en un entorno de mayor simetría. Como ha sido mostrado para la zeolita Y, cationes polivalentes tienen fuerte preferencia por sitios I, porque en estos sitios ellos están enlazados a seis átomos de oxígeno que pueden balancear su carga catiónica [26]. Los sitios A en la zeolita L tienen una estructura muy similar a los sitios I en la zeolita Y. Dos efectos están involucrados en la preferencia de estos cationes por dichos sitios [26]:

- la carga de los cationes y
- el tamaño de los cationes

Por lo tanto, durante la etapa de calcinación en corriente de nitrógeno, en p-Fe/ZLH, los efectos de carga y tamaño producirían el desplazamiento de H⁺ por Fe³⁺ de los sitios A. En cambio, en p-Fe/ZLK el tamaño es el efecto predominante y los iones Fe³⁺ no pueden reemplazar los K⁺ de los sitios A quedando ubicados en los sitios E de menor simetría.

Finalmente, los cristales muy pequeños de α -Fe₂O₃ y/o Fe₂O₃ amorfo relajante poseen tiempos de relajación mayores en p-Fe/ZLH que en p-Fe/ZLK, lo que indicaría que dicha fracción tiene un mayor tamaño de partícula, como se explicará en detalle en el siguiente ítem.

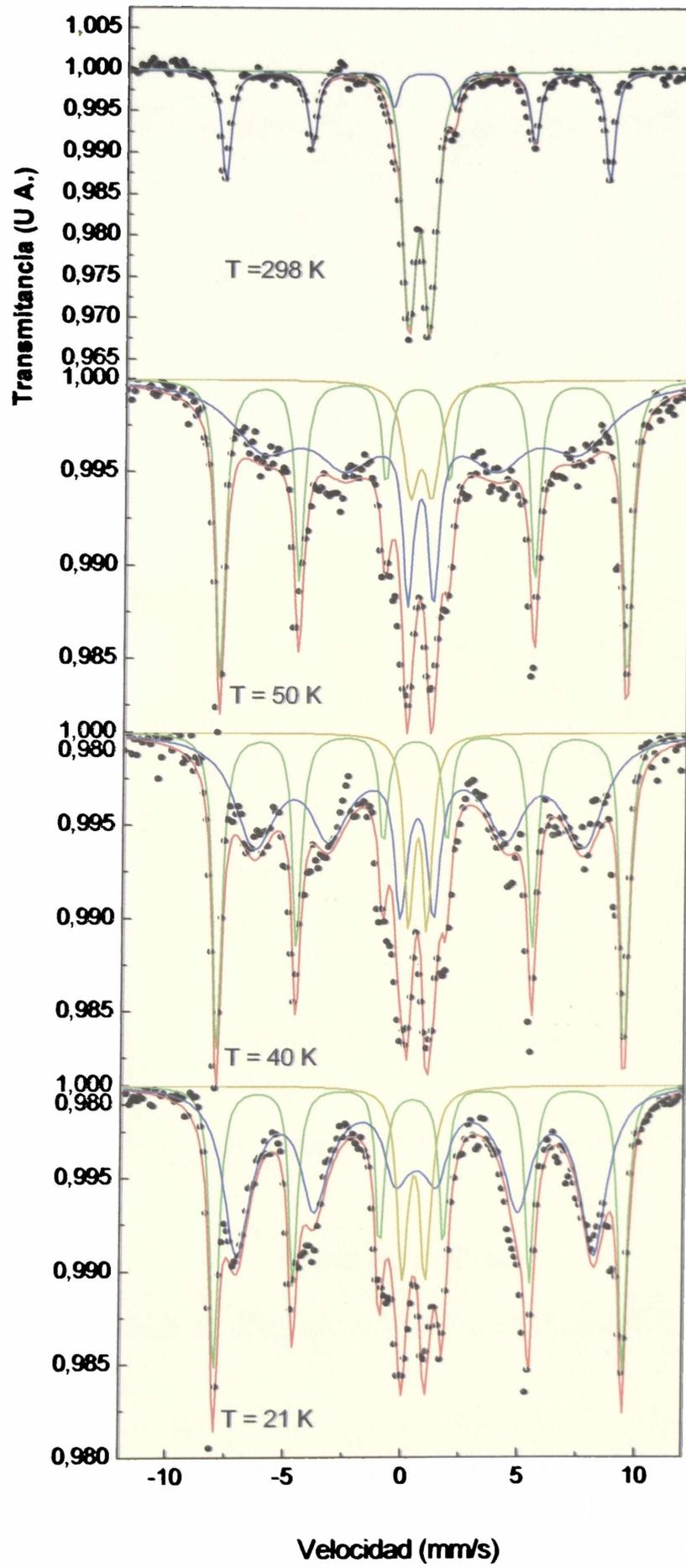


Figura 2.14: Espectros Mössbauer de p-Fe/ZLH.

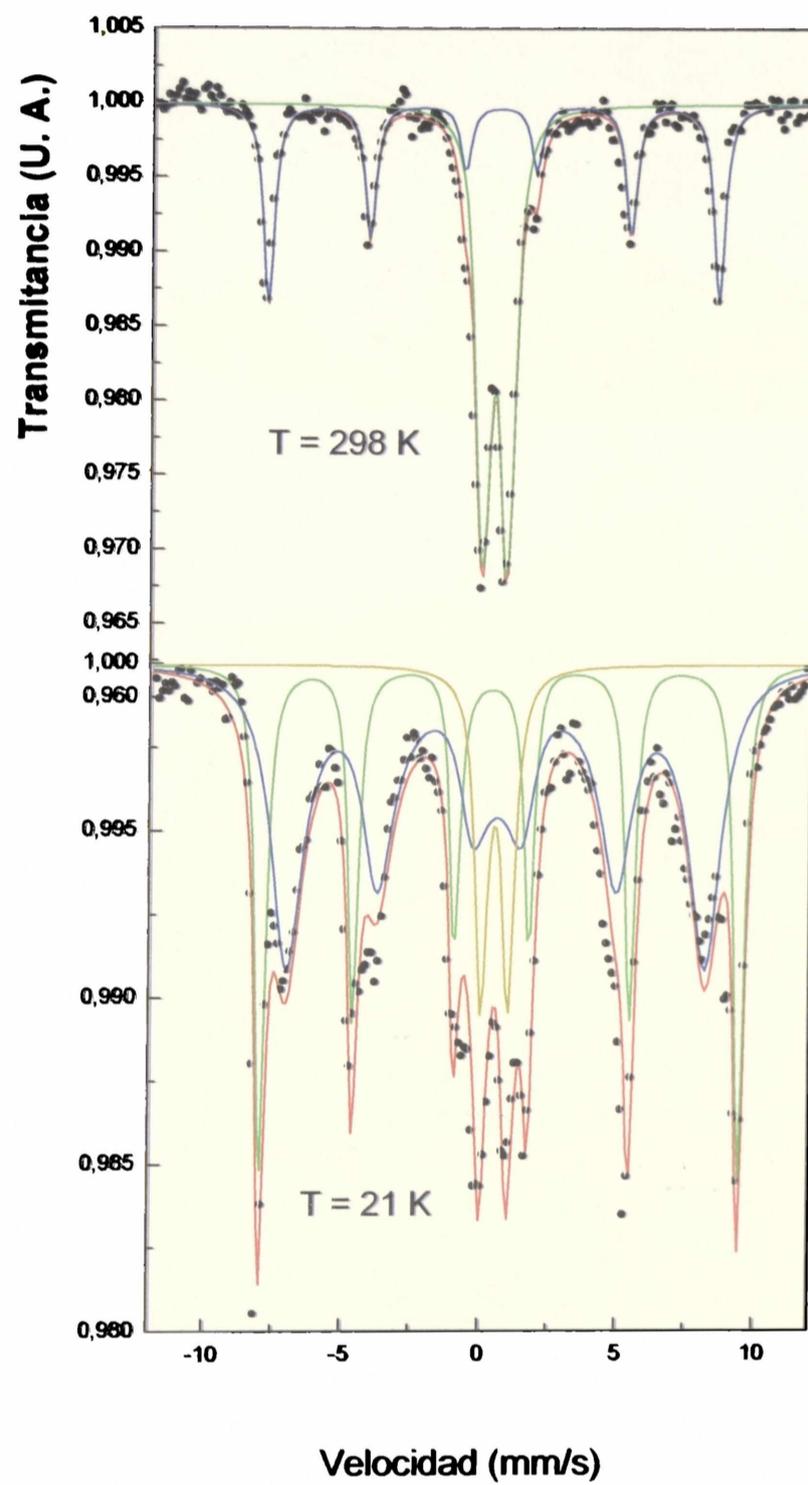


Figura 2.15: Espectros Mössbauer de p-Fe/ZLH.

| Especie | Parámetro | Temperatura (K) | | | |
|--|-----------------------------|-----------------|-----------|-----------|------------|
| | | 298 | 50 | 40 | 21 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (m) | H (kOe) | 508±1 | 539±1 | 539±1 | 540±1 |
| | δ (mm/s) | 0.37±0.01 | 0.48±0.01 | 0.48±0.01 | 0.49±0.01 |
| | 2 ϵ (mm/s) | -0.23±0.03 | 0.31±0.02 | 0.29±0.01 | 0.32±0.02 |
| | % | 42±2 | 33±3 | 32±4 | 33±4 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sp) | H (kOe) | ---- | 461±23 | 453±9 | 476±3 |
| | δ (mm/s) | ---- | 0.49±0.09 | 0.48±0.05 | 0.50±0.03 |
| | 2 ϵ (mm/s) | ---- | 0.1±0.2 | 0.04±0.05 | -0.02±0.05 |
| | $\tau_R \times 10^{11}$ (s) | ---- | 761±40 | 1370±800 | 1370±700 |
| | % | ---- | 58±7 | 58±6 | 56±5 |
| Fe^{3+} y/o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sp) | δ (mm/s) | 0.33±0.01 | 0.5±0.1 | 0.47±0.03 | 0.44±0.02 |
| | Δ (mm/s) | 0.91±0.01 | 0.9±0.2 | 0.79±0.06 | 0.99±0.05 |
| | % | 58±2 | 9±2 | 10±1 | 12±1 |

H: campo hiperfino magnético

$\delta(\text{Fe})$: corrimiento isomérico con respecto al $\alpha\text{-Fe}^0$ a 298 K

2 ϵ : corrimiento cuadrupolar

Δ : desdoblamiento cuadrupolar

τ_R : tiempo necesario para que el vector de magnetización fluctúe entre dos direcciones fáciles (tiempo de relajación).

(*): parámetros fijos en el ajuste

Tabla 2.3: parámetros hiperfinos de p-Fe/ZLH

Estimación del diámetro promedio de partícula de óxidos de hierro en los precursores.

Fracción de partículas magnéticas. Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas.

Para el cálculo de tamaño promedio de partícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mediante el modelo de las excitaciones magnéticas colectivas (previamente descrito) se utiliza la siguiente expresión simplificada, válida para $kT/K_{\text{eff}}V \leq 0.05$ y simetría uniaxial:

$$\frac{H_{ob}(V, T)}{H(V = \infty, T)} = 1 - \frac{kT}{2K_{\text{eff}}V}$$

de lo que surge la siguiente ecuación:

$$H_{obs}(V, T) = H(V = \infty, T) - \frac{H(V = \infty, T)k}{2K_{eff}V} T$$

Si este modelo fuese válido en todo el rango de temperaturas, $H(V=\infty, T)$ resultaría ser la ordenada al origen de un gráfico de $H_{obs}(V, T)$ vs. T , por lo tanto, la ecuación puede re-escribirse como:

$$H_{obs}(V, T) = H_{sat}(V = \infty, 0K) - \frac{H_{sat}(V = \infty, 0K)k}{2K_{eff}V} T$$

Teniendo en cuenta que el campo hiperfino de saturación en microcristales es diferente en general al campo hiperfino magnético observado en los núcleos de cristales grandes [10], y que en esta Tesis se trabaja con microcristales, si se utilizara $H_{sat}(V=\infty, 0K)$ se estaría cometiendo un error ya que se atribuiría el total de la disminución del campo hiperfino al efecto de las excitaciones magnéticas colectivas. Mientras que la diferencia de H_{sat} entre cristales grandes y microcristales puede deberse por ejemplo, a que la contribución del campo de demagnetización al desdoblamiento magnético es despreciable en cristales grandes, los cuales consisten de muchos dominios, pero en monodominios de microcristales de materiales ferro y ferri-magnéticos, el campo de demagnetización tiene una contribución significativa en el valor de H_{sat} . Además, los valores de H_{sat} en microcristales y en cristales grandes pueden resultar diferentes debido a que ambos pueden poseer distintas estructuras magnéticas. Por ejemplo, la transición de Morin en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ya descrita), la cual ocurre a 260 K para el “bulk” y resulta en un cambio de campo hiperfino del orden de 10kG, no ocurre para partículas menores de 20 nm a temperaturas por encima de 4.2 K [10]. Por lo tanto, por debajo de 260 K, el valor del campo hiperfino H_{sat} en dichos microcristales es diferente del valor de H_{sat} para el “bulk”. En consecuencia se deduce que resulta mas conveniente utilizar $H_{sat}(V, 0K)$.

El valor de $H_{sat}(V, 0K)$ se obtuvo de un gráfico de los valores de H de la señal asignada a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (m) de p-Fe/ZLK vs $1/T$ (Figura 2.16).

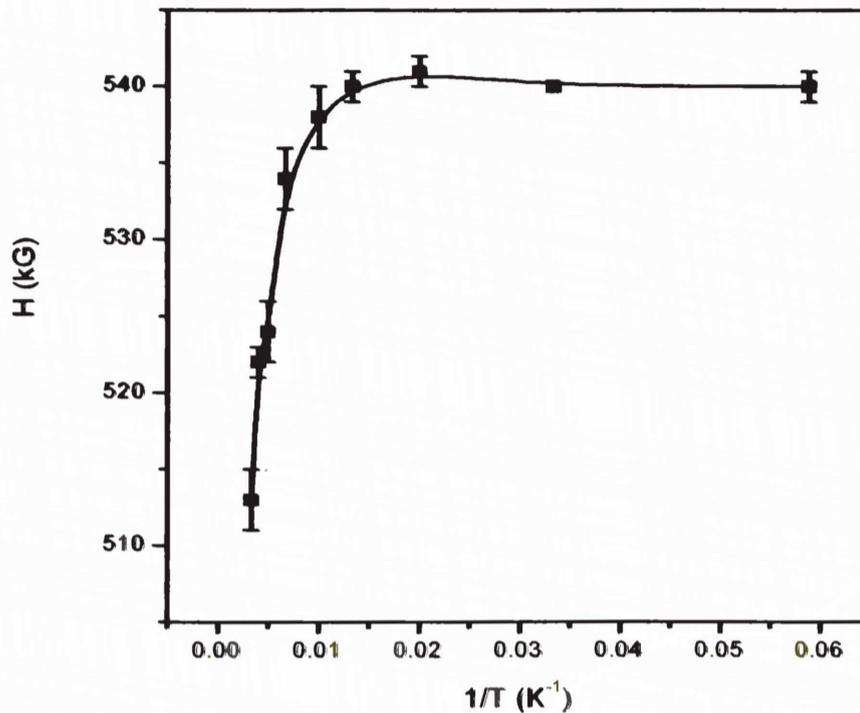


Figura 2.16: Variación del campo hiperfino magnético de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (m) de p-Fe/ZLK vs. $1/T$.

Por otro lado, como ya se describió, K_{eff} es la constante efectiva de energía de anisotropía magnética. Según Bødker y col [27], las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ poseen dos constantes de anisotropía:

- K_1 : anisotropía para la rotación de la magnetización de la sub-red fuera del plano (111)
- K_{Bu} : anisotropía para la rotación de la magnetización de la sub-red dentro del plano (111)

De manera que según Mørup [10] :

$$\frac{1}{K_{eff}} = \frac{1}{2K_{Bu}} + \frac{1}{2K_1}$$

Como ha sido demostrado por Bødker y col. [20] y Hansen y col. [28], $K_1 \gg K_{Bu}$ por lo tanto, la fluctuación del vector de magnetización ocurrirá dentro del plano basal (111) siempre que no haya ocurrido transición de Morin. En estas condiciones $K_{eff} = 2K_{Bu}$. Cuando ocurre la transición de Morin, para $T < T_M$ la situación es mucho más compleja pues la fluctuación deja de ser bidimensional para transformarse en tridimensional y K_{Bu}

y K_1 son del mismo orden. Teniendo en cuenta esta descripción, para p-Fe/ZLK se utilizarán los espectros obtenidos por encima de la T_M , en el rango de 200-298 K, verificándose la linealidad de H vs T (Figura 2.17), predicha por la expresión del modelo de las excitaciones magnéticas colectivas para $kT/K_{eff}V \leq 0.05$.

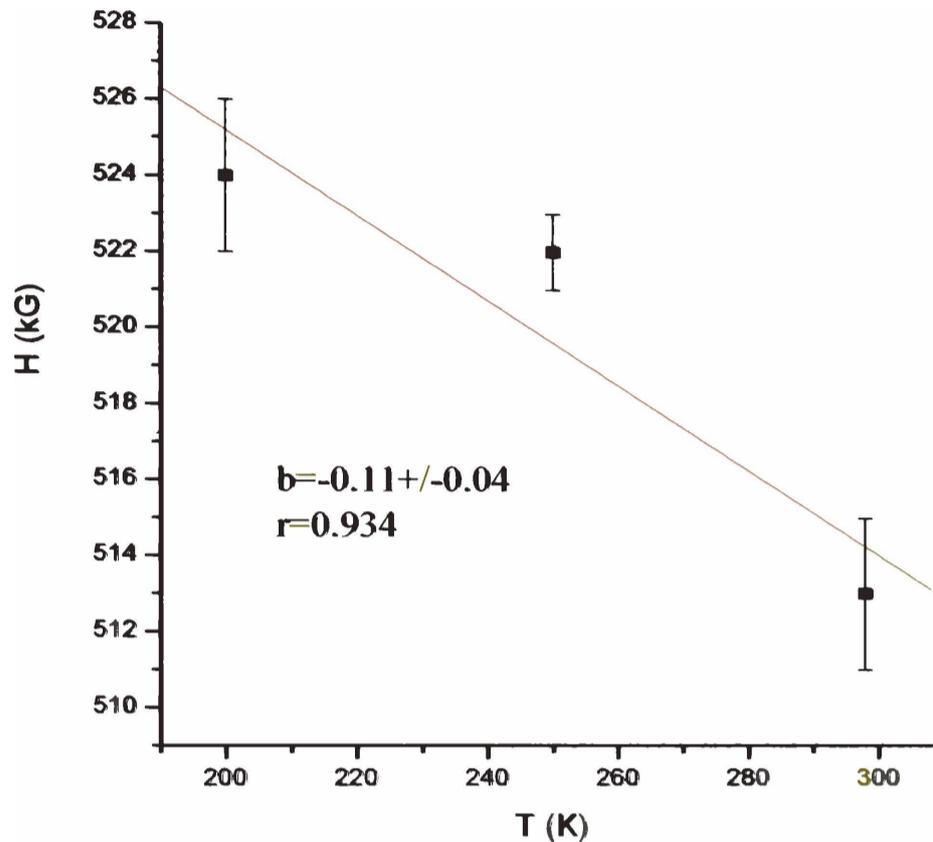


Figura 2.17: Variación del campo hiperfino magnético por encima de la temperatura de Morin vs T para p-Fe/ZLK.

La variación de K_{Bu} con el diámetro puede describirse con la siguiente ecuación, válida para $6 \text{ nm} \leq D_p \leq 27 \text{ nm}$ [27]:

$$K_{Bu} = \frac{10^{-5}}{D_p} \left(\frac{J}{m^3} \right) + \frac{7.9365 \times 10^{-13}}{D_p^2} \left(\frac{J}{m^3} \right)$$

A continuación se utilizó un método iterativo suponiendo un valor inicial de D_p y empleando la ecuación de $K_{Bu} = K_{Bu}(D_p)$ y de la pendiente $H_{sat}(V,0K)k / 4K_{Bu}V$ del gráfico H vs. T (Figura 2.17.) se obtiene el volumen promedio de las partículas. La transición de Morin ocurre para partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con diámetros mayores que 20 nm [29] y considerando que las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (m) en p-Fe/ZLK experimentan dicha transición, sus diámetros serán mayores o iguales a 20 nm. Por lo tanto, se puede

adoptar este valor como inicial para la iteración. Fijando un criterio de convergencia $\Delta D_p = 0.1$ nm entre dos iteraciones sucesivas, se obtuvieron los siguientes valores:

$$K_{Bu} = 1288 \text{ J/m}^3 \quad D_p = 29.1 \text{ nm}$$

Este es un valor razonable de anisotropía magnetocristalina para partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de gran tamaño. Así, $K_{\text{magnetocristalina}} \approx 10^3 \text{ J/m}^3$ para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ másico.

Con los valores obtenidos de K_{Bu} y V , se calculó la relación $kT/2K_{Bu}V$ para la máxima temperatura a la cual se aplicó el modelo (298 K) obteniéndose un valor de 0.125. Como ya se mencionó, la ecuación simplificada del modelo CME es válida para relaciones de $kT/2K_{Bu}V \leq 0.05$. Con el propósito de verificar si el error cometido al aplicar la expresión simplificada del CME para este rango de valores de $kT/2K_{Bu}V$ es importante, se utilizó la representación gráfica de la expresión completa (Figura 2.18) obtenida a partir de la resolución de la integral de $\langle \cos\theta \rangle_T$ [10].

$$\frac{H_{obs}(V, T)}{H_{sat}(V, 0K)} = 1 - \frac{1}{2}\beta - \frac{1}{2}\beta^2 - \frac{5}{4}\beta^3 - \frac{37}{8}\beta^4$$

donde $\beta = kT/2K_{Bu}V$.

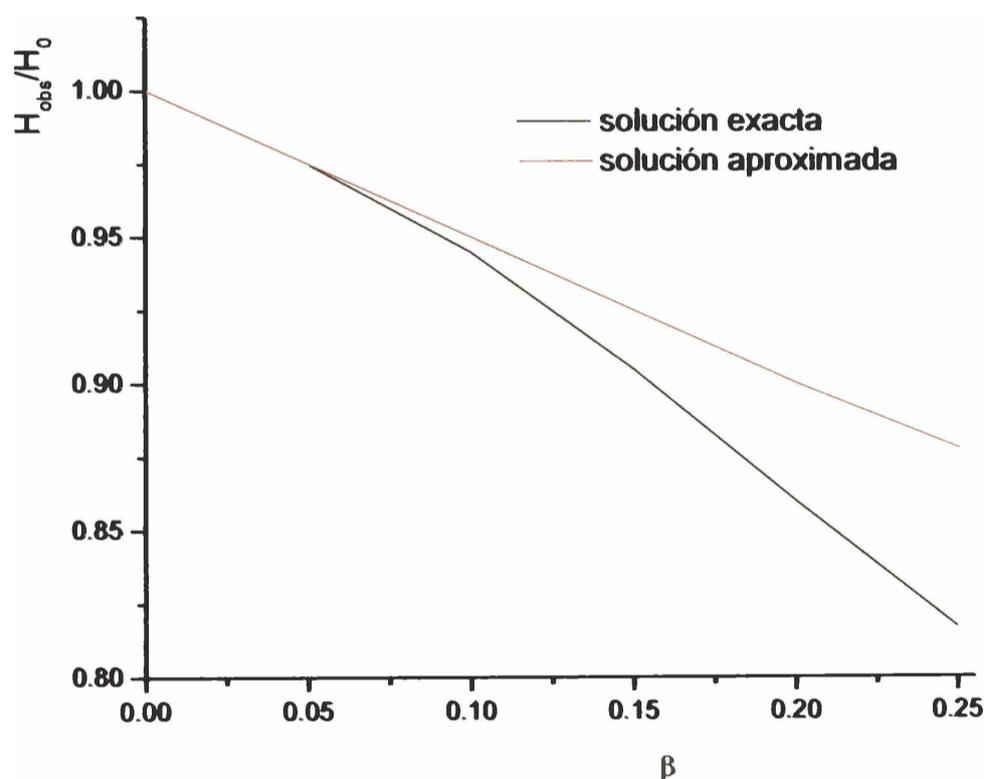


Figura 2.18: Representación de las soluciones exacta y aproximada del Modelo CME en función de β .

Puede verse que para $\beta = 0.125$ la diferencia entre el modelo simplificado y la ecuación completa es del 1.5%. Teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas, se justifica el uso de la expresión simplificada.

Siguiendo la misma metodología para la fracción magnética de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en p-Fe/ZLH, se determinaron los siguientes valores:

$$K_{\text{Bw}} = 1273 \text{ J/m}^3 \quad D_p = 29.3 \text{ nm} \quad \beta = 0.125$$

En este caso no se verificó la linealidad de H vs T debido a que no se midieron suficientes espectros a temperaturas intermedias.

Considerando el tamaño de las cajas y canales de la zeolita L, evidentemente esta fracción de partículas en ambos precursores, se encuentra ubicada en la superficie externa del sólido.

Fracción de partículas superparamagnéticas. Modelo de Néel-Brown

Como ya se mencionó en el Capítulo II (página 57) el tiempo de relajación de la magnetización puede expresarse como:

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)$$

Esta ecuación resulta válida para un rango de temperaturas donde aún no haya comenzado a ocurrir el bloqueo de los momentos magnéticos. Para determinar este rango en p-Fe/ZLK se graficaron los valores de τ_R (obtenidos como parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer utilizando el programa Recoil, Tabla 2.2) de la fracción relajante vs. $1/T$, Figura 2.19. De dicho gráfico puede verse que para valores de temperatura entre 298 y 100 K la especie se encuentra en un régimen de relajación superparamagnética pura. Por lo tanto graficando $\ln \tau_R$ vs $1/T$ se obtienen los siguientes valores (Figura 2.20):

$$\tau_0 = 1.03 \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad K_{\text{eff}} \text{ V/k} = 511 \text{ K}$$

Por tratarse de partículas en régimen de relajación superparamagnético, estas deben ser extremadamente pequeñas. En estos casos además de la anisotropía magnetocristalina, tienen importancia las anisotropías de superficie y de intercambio, pudiendo ser muy superiores al valor de la anisotropía basal. Así, utilizando el valor de $K_{\text{eff}} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$

determinado por Dormann y col. [30] para partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 3.5 nm de diámetro, se obtiene un valor de $D_p = 2.2$ nm.

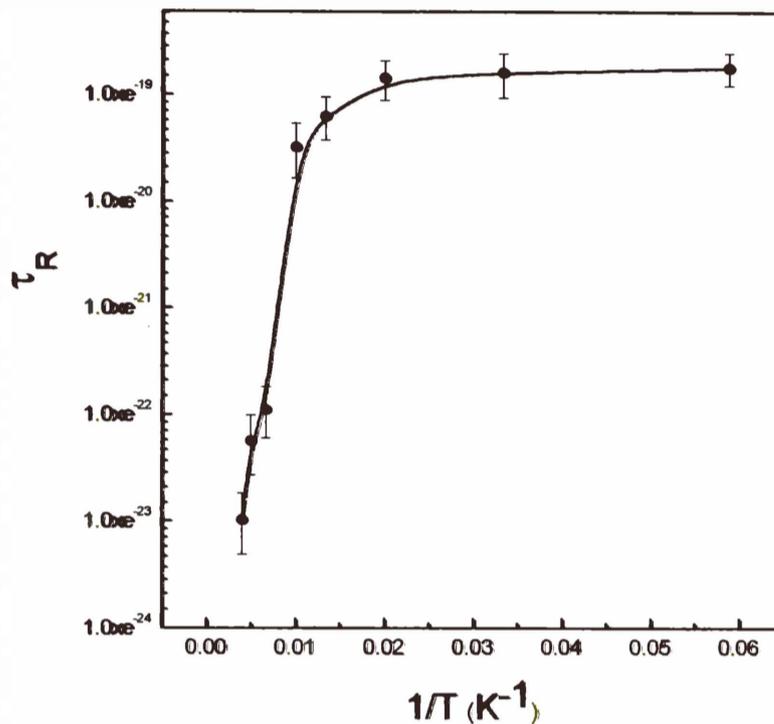


Figura 2.19: Tiempo de relajación de la fracción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sp) vs. $1/T$ para p-Fe/ZLK.

Para el sistema p-Fe/ZLH se utilizan los mismos valores τ_0 y K_{eff} que para p-Fe/ZLK y se utiliza el valor de τ_R del ajuste a 50 K (Tabla 2.3). En este caso se dispone de un único punto para hacer el cálculo. El valor de D_p obtenido fue de 1.8 nm.

Considerando la disminución de S_g que mostraron ambos precursores con respecto a sus soportes y teniendo en cuenta que la fracción de partículas superparamagnéticas posee diámetros promedio extremadamente pequeños y no ha experimentado sinterizado luego de la etapa de calcinación a 698 K en corriente de N_2 , puede concluirse que estas partículas se encuentran ubicadas en el interior de las cajas y/o canales de la zeolita.

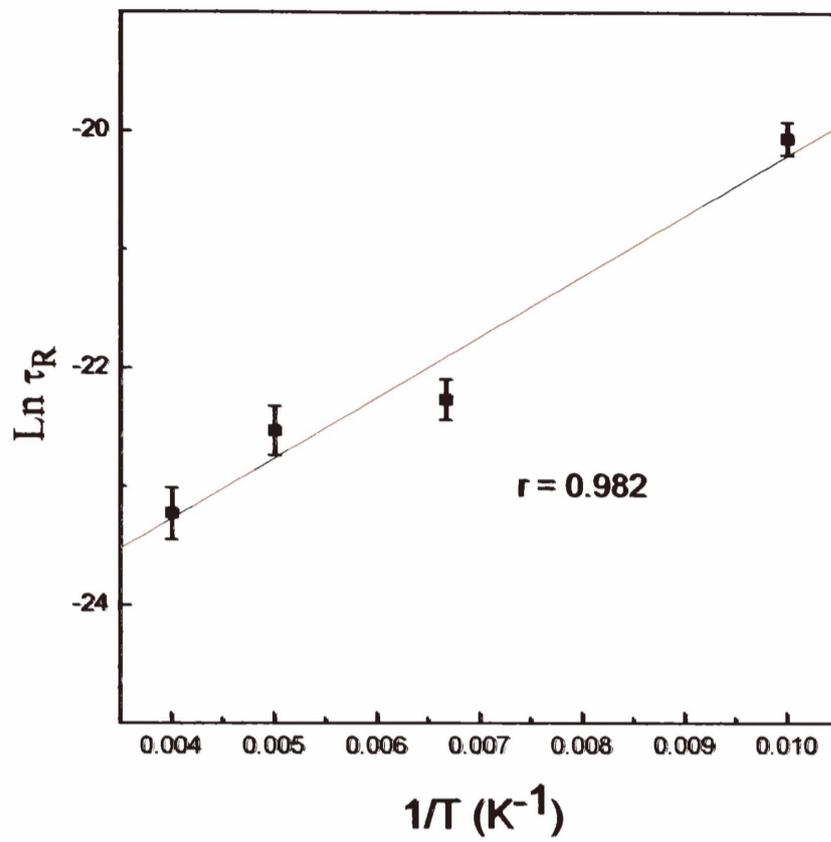


Figura 2.20: Tiempo de relajación de la fracción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sp) vs. $1/T$ para p-Fe/ZLK

II.5 - Conclusiones.

A partir de la caracterización de p-Fe/ZLK y p-Fe/ZLH puede concluirse que:

- ◆ El tratamiento de intercambio en el soporte produjo un cierto grado de dealuminación con algo de pérdida de cristalinidad, aunque se verificó el mantenimiento de la estructura.
- ◆ Las posteriores etapas de impregnación – calcinación en ambos sistemas no produjeron modificaciones en la estructura de las zeolitas.
- ◆ Ambos poseen las mismas especies de Fe: α -Fe₂O₃ magnético, α -Fe₂O₃ superparamagnético y/o Fe₂O₃ amorfo y Fe³⁺ intercambiado con el soporte.
- ◆ La ubicación de los iones Fe³⁺ es principalmente en:
 - sitios A en p-Fe/ZLH.
 - sitios D en p-Fe/ZLK.
- ◆ Del total de óxido férrico existente en:
 - p-Fe/ZLK un 89% se encuentra ubicado en el interior de los canales y cajas de la zeolita con un diámetro estimado de 2.2 nm.
 - p-Fe/ZLH un 63% se encuentra en esta ubicación con un diámetro estimado de 1.8 nm.
- ◆ En p-Fe/ZLK, los iones K⁺ intercambiados por Fe³⁺ producirían un incremento en el pH de la solución que llena los canales de la zeolita causando la precipitación y “anclaje” de ferrhidrita y/o goetita. Luego de la calcinación, estas especies generarían muy pequeños microcristales de α -Fe₂O₃ y/o Fe₂O₃ amorfo. La ausencia de K⁺ en sitios intercambiables en p-Fe/ZLH no permite que ocurra dicho aumento de pH, generando una menor cantidad de cristalitos óxidos dentro de los canales respecto a p-Fe/ZLK.

- ◆ El α -Fe₂O₃ restante (bloqueado magnéticamente a 298 K) posee un diámetro de 29.1 nm en p-Fe/ZLK y 29.3 nm en p-Fe/ZLH, encontrándose por lo tanto en la superficie externa de las zeolitas.

- [1] Brunauer, S., Emmett, P.H and Teller, E., “*The adsorption of gases in multimolecular layers*”, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
- [2] Greenwood, N.N. and Gibb, T.C., “*Mössbauer Spectroscopy*”, Chapman & Hall, London (1971).
- [3] Dumesic, J.A. and Topsøe, H., Adv. Catal., **26** (1977) 121.
- [4] Topsøe, H., Dumesic, J.A. and Mørup, S. in “*Applications of Mössbauer Spectroscopy*”, R.L. Cohen (Ed.) Vol II Academic Press, New York, 1979
- [5] Berry, F.J. in “*Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts*”, J.L.G. Fierro (Ed.) Part. A, Elsevier, Amsterdam, 1990, p.A 299.
- [6] Goldanskii, V.I. and Makarov, E.F.; “*Chemistry Applications of the Mössbauer Effect*”. Academic Press (1968).
- [7] Dattagupta, S.; “*Mössbauer Spectroscopy*”, D.P.E Dickson and F.J. Berry (Eds.). Cambridge University Press (1986).
- [8] Néel, L.; Ann. Geophys., **5**, 99 (1949).
- [9] Mørup, S. and Topsøe, H.; Appl. Phys., **11**, 63 (1976).
- [10] Mørup, S.; J. Mag. Mat., **37**, 39 (1983).
- [11] Blume, M. and Tjon, J.A. Mössbauer spectra in a fluctuating environment, Phys. Rev. **165** (1968) 446.
- [12] Treacy, M.M.J. and Higgins, J.B. “*Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*”, Elsevier, Amsterdam, 2001, p.218.
- [13] Barrer, R.M. and Villiger, H., Z. Krystalloids, **128**, 352 (1969).
- [14] Parra, C.F., Ballivet, D. and Barthomeuf, D., J. of Catal., **40**, 52 (1975).
- [15] Knyazeva, E.E., Yuschenko, V.V., Fajula, F. and Ivanova, I.I., Stud. Surf. Sci. Catal., **135**, 208 (2001).
- [16] Ono, B.Y., Kaneko, M., Kogo, K., Takayanagi, H. and Kei, T., J. of the Chemical Society. Faraday Transactions, **1**, 2150 (1976).
- [17] Ko, Y.S. and Ahn, W.S., Bull Korean Chem. Soc., **20** (Nº2), 1, (1999).
- [18] Murad, E., “*Iron in Solids and Clay Minerals*” Stucki, J.W. et al. (eds.), Alemania, 1988, p.309.
- [19] Kündig, W., Bommel, H., Constabaris, G. and Lindquist, R.; Phys. Rev., **142**, 327 (1966).

- [20] Bødker, F., Hansen, M., Bender Koch, C., Lefmann, K. and Mørup, S.; *Phys. Rev. B*, **61**, 6826 (2000).
- [21] Boudart, M., Delbouille, M.A., Dumesic, J.A., Khammouma, S. and Topsøe, H.; *J. Catal.*, **37**, 486 (1975).
- [22] Ayyub, P., Multani, M., Barma, M., Palkar, V.R. and Vijayaraghavan, R.; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 2229 (1988).
- [23] Van der Kraan, A.M.; *Phys.Stat. Sol. (A)*, **18**, 215 (1973).
- [24] Breck, D.W. and Flanigen, E.M., “*Molecular Sieves*” Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
- [25] Barrer, R.M. and Villiger, H., *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. **128**, S. 352 (1969).
- [26] Aparicio, L.M., Ulla, M.A., Millman, W.S. Dumesic, J.A., *J. Catal.* **110**, 330 (1988).
- [27] Bødker, F. and Mørup, S.; *Europhys. Lett.*, **52**, 2, 217 (2000).
- [28] Hansen, M.F., Bender Koch, C. and Mørup, S.; *Phys. Rev. B*, **62**, 1124 (2000).
- [29] Vandenberghe, R.E., “Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology”, International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists, Geological Institute, Belgium.
- [30] Dormann, J.L., Ren Cui, J. and Stella C., *J. Appl. Phys.* **57**(1), 4283 (1985).

CAPITULO III: PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES DE Fe/ZLK y Fe/ZLH.

III.1 - Introducción

Describiremos a continuación la caracterización de los catalizadores obtenidos a partir de los precursores mencionados en la sección anterior, a través de un proceso de reducción. Para poder interpretar el comportamiento del catalizador, es de suma importancia conocer el estado inicial del mismo. Entre las propiedades estructurales que resulta fundamental evaluar cabe mencionar: el tamaño de cristal metálico, el área metálica expuesta, la cantidad de Fe⁰ formado, las distintas especies presentes de Fe y el grado de interacción metal-soporte. Para realizar las caracterizaciones se construyó un equipo de alto vacío donde se llevaron a cabo las medidas de área metálica y oxidación volumétrica “in situ”. También se diseñó y construyó una celda Mössbauer que permitió llevar a cabo las medidas “in situ” de las muestras reducidas, tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas. En las próximas secciones se detallan las técnicas utilizadas y los resultados obtenidos.

III.2 - Obtención de los catalizadores: c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH.

La obtención de los catalizadores consiste en la reducción de cada uno de los precursores mencionados en el Capítulo II siguiendo un programa térmico. Como todas las medidas se realizaron “in situ”, la reducción se llevó a cabo en el equipo de alto vacío, en la celda Mössbauer o en el equipo donde se realizó la síntesis de Fischer-Tropsch, dependiendo del ensayo que se realizaría a la muestra posteriormente. En la sección correspondiente se detallarán oportunamente estos equipos.

Los precursores fueron reducidos en corriente de H₂ de alta pureza (99.9%) con un caudal de 60 cm³/min. El gas fue purificado previamente haciéndolo pasar a través de un lecho de negro de Pd (para eliminar trazas de oxígeno) y por un tamiz molecular 4A (para retener agua). El negro de paladio se obtuvo por precipitación con NaOH y HCOOH de una solución saturada de PdCl₂.

El programa de reducción utilizado fue el siguiente:

| Tiempo (hs) | Temperatura (K) |
|-------------|-----------------|
| 0.5 | 455 |
| 0.5 | 509 |
| 0.5 | 559 |
| 0.5 | 600 |
| 0.5 | 644 |
| 26 | 698 |

Los catalizadores obtenidos se denominaron c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH siguiendo la misma nomenclatura que para los precursores.

III.3 – Técnicas de caracterización

III.3.1- Quimisorción.

III.3.1.a- Consideraciones teóricas.

La superficie libre de un sólido puede fisisorber un gas al ser puesta en contacto con éste, y en ciertos casos puede ocurrir también la quimisorción de las moléculas del gas. Esta propiedad del sólido surge de las fuerzas de atracción que posee el mismo en la superficie debidas a la falta de compensación de los enlaces de los átomos superficiales. La adsorción generalmente va acompañada por la liberación de calor, denominado calor de adsorción.

Los dos tipos de adsorción mencionados se diferencian por el grado de interacción entre el gas y el sólido. La fisisorción es el producto de una interacción meramente electrostática, también conocida como adsorción de Van der Waals, y en la cual los orbitales atómicos y moleculares de las especies interactuantes permanecen inalterados. A diferencia de la fisisorción, la quimisorción se produce con un reordenamiento de los electrones tanto del gas como del sólido y por consiguiente los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación (similarmente a lo que ocurre en una reacción química).

La magnitud del calor de adsorción es la herramienta más comúnmente utilizada para discriminar entre la fisisorción y la quimisorción, considerándose fisisorción a aquella cuyo calor de adsorción es menor que 41 KJ/mol, mientras que la quimisorción libera más de 84 KJ/mol. En la zona intermedia la identificación es incierta.

Debido a las características de reacción química que presenta, la quimisorción posee, por lo general, una estequiometría más o menos definida. Por consiguiente, si se evalúa la cantidad de gas que quimisorbe un sólido, es posible, mediante la estequiometría correspondiente, conocer el número de átomos del sólido que se encuentran en la superficie. Todos los métodos de medidas de área metálica de los catalizadores están basados en este postulado. Lo que cambia de un método a otro es la forma de evaluar la cantidad de gas quimisorbida. Por lo general, se hace uso de las isothermas de adsorción. Los puntos fundamentales a tener en cuenta para determinar el área metálica son:

- a) La elección del gas titulante.
- b) El conocimiento de la estequiometría de quimisorción.
- c) El cuidado en la limpieza de la superficie.

a) Los dos gases titulantes más comúnmente utilizados para el Fe^0 son el H_2 y el CO . El primero de ellos presenta el problema que la quimisorción es activada, aumentando la temperatura necesaria para superar la energía de activación cuando menor es el tamaño del cristal [1, 2, 3]. Por lo tanto, puede ocurrir que no se titulen todos los átomos superficiales. En el caso del CO es necesario realizar las medidas a bajas temperaturas (193 K) para asegurarse que no se formen carbonilos de Fe , lo cual conduce a un error en la determinación. Además, para que los resultados sean correctos, de todas las especies presentes de Fe en el catalizador reducido, la única que debe adsorber CO es el Fe^0 . Para Tøpsoe y col. [4] esto es realmente así ya que en sus estudios en sistemas de Fe/MgO determinaron que tanto el Fe_2O_3 , como la Fe_3O_4 no adsorben CO . Si bien el FeO másico adsorbe CO no se encontró ninguna evidencia de que esto ocurriera cuando está soportado. En nuestro caso particular, luego de realizar experiencias con ambos gases sobre catalizadores se concluyó como se explicará mas adelante que se obtienen valores más confiables y repetitivos al utilizar el H_2 , por lo tanto se escogió este gas como titulante. Estos resultados se encuentran en discrepancia con los publicados por Bianchi y col. [5], quienes compararon distintos gases y métodos de titulación para Fe soportado sobre Al_2O_3 .

b) La estequiometría dependerá de los planos cristalográficos de los cristales de Fe superficiales expuestos, debido a que no todos adsorben de la misma forma y a su vez de la distribución de estos planos. Brunauer y Emmett [6] obtuvieron en base a consideraciones estéricas una estequiometría promedio para el CO de $1\text{CO}:2\text{Fe}$. Numerosos autores [4, 7, 8] utilizaron esta estequiometría: Jung y col. [7] consideran

que con ella se obtienen resultados que están en buena concordancia con el tamaño de partícula determinado por otras técnicas. Tøpsoe y col. [4] por otra parte concluyen que ésta es correcta para partículas superiores a 5 nm de diámetro.

Bianchi y col. [9] compararon diferentes técnicas de quimisorción sobre Fe/Al₂O₃ y realizaron la adsorción de H₂ a temperaturas por debajo de 373 K por el método de Amelse y col. [10]. Estos autores emplean una técnica de quimisorción en flujo, enfriando el catalizador desde la temperatura de reducción hasta una temperatura de referencia (273 K). Luego evacúan y posteriormente calientan registrando la cantidad desorbida. Utilizando una estequiometría Fe:H=1:1 Bartholomew [11] modificó la metodología propuesta por Amelse [10] y encontró que el método está limitado para sistemas Fe/Al₂O₃ y Fe/SiO₂ de moderada o alta concentración de Fe ($\geq 15\%$).

Con respecto al punto c) deben buscarse las condiciones operativas de evacuación y calentamiento para asegurar la correcta limpieza de la superficie, más adelante se describirá en detalle como se procedió con las muestras.

La metodología empleada cuando se utiliza CO como gas titulante es la siguiente:

- 1-Se evacuó la muestra en caliente.
- 2-Se realizó una isoterma de adsorción de CO a 193 K que incluye la fisisorción y la quimisorción. Para ello se utilizó un método volumétrico estático.
- 3-Se eliminó el CO fisisorbido mediante desgasificación a 193 K.
- 4-Se tomó una nueva isoterma de adsorción a 193 K, la cual corresponde al CO fisisorbido, ya que el quimisorbido no se eliminó.
- 5-Por diferencia de estas dos isotermas, en la región de presiones de equilibrio donde ambas son aproximadamente paralelas, se determinó la cantidad de CO quimisorbido.

Cuando en cambio se usa H₂ como gas titulante la secuencia operativa es la siguiente:

- 1-Se evacuó la muestra en caliente.
- 2- Se realizó una isobara a 80 Torr para determinar la T a la cual la quimisorción es máxima.
- 3-Se obtuvo la isoterma a la temperatura elegida.
- 4-Se determinó el cubrimiento de monocapa extrapolando la isoterma a $p=0$ [12].

A continuación se describe como se lleva a cabo el cálculo de los moles adsorbidos suponiendo que el gas se comporta como ideal, ya que en el rango de presiones

utilizadas la corrección por desvío de este comportamiento es despreciable. Los detalles del equipo se describen en el punto siguiente.

1- Utilizando la nomenclatura de la Figura 3.2 se introduce gas titulante en (V_t+V_c) con a_3 cerrada y a_2 abierta. A continuación se cierra a_1 y se mide la presión inicial en (V_t+V_c) (ver Figura 3.2) con el transductor. Se calcula con este valor el número de moles iniciales existentes en este volumen.

$$n_i^c = p_i^c \frac{(V_t + V_c)}{RT}$$

donde

n_i^c = número de moles de gas titulante en (V_t+V_c)

p_i^c = presión de gas titulante en (V_t+V_c)

V_t = volumen muerto del transductor

V_c = volumen calibrado

R = constante universal de los gases

T = temperatura ambiente

2- Se mide la presión inicial en el reactor, que para el primer punto es cero ya que el mismo estaba en vacío y para los puntos siguientes será la presión de equilibrio alcanzada en el punto anterior. Con ella y el volumen aparente del reactor (utilizado para compensar la diferencia de temperatura entre el volumen calibrado y el reactor, como se explicará más adelante) se calcula el número de moles iniciales en el mismo:

$$n_i^R = p_i^R \frac{V_R^a}{RT}$$

donde

n_i^R = número de moles de gas titulante iniciales en el reactor

p_i^R = presión inicial de gas titulante en el reactor

V_R^a = volumen aparente del reactor

T = temperatura ambiente

3- Se obtiene el número inicial total de moles de gas titulante:

$$n_i^t = n_i^C + n_i^R$$

donde:

n_i^t = número inicial total de moles de gas titulante

4- Abriendo a_3 se mide la presión de equilibrio alcanzada por el sistema, luego de contactar el gas titulante con el catalizador, y se calcula el número final de moles.

$$n_f^t = p_{eq} \frac{(V_t + V_c + V_R^a)}{RT}$$

donde:

n_f^t = número final total de moles de gas titulante

p_{eq} = presión de equilibrio del sistema

5- Se obtiene el número de moles consumidos en la adsorción en esta etapa.

$$n_C = n_i^t - n_f^t$$

donde

n_C = número total de moles de gas titulante adsorbidos a la presión de equilibrio

6- Para cada presión de equilibrio se suma este valor al consumo de las etapas anteriores y se representan estos pares de puntos (n_C vs p_{eq}), y así se obtienen las isothermas correspondientes.

El resultado anterior se puede generalizar de la siguiente forma.

$$n_{c(j)} = \sum_{n=1}^j \frac{[p_{eq(n-1)} V_R^a + p_{i(n)}^c (V_t + V_c) - p_{eq(n)} (V_t + V_c + V_R^a)]}{RT}$$

donde:

$n_{c(j)}$ = número total de moles adsorbidos desde la primer etapa a la etapa j.

Debe tenerse en consideración que $p_{c(n-1)} = 0$ para $n=1$.

7- Evaluados el número de moles de CO quimisorbidos, por diferencia entre las dos isotermas en un rango de presiones de equilibrio donde ambas son rectas paralelas o el número de moles de H₂ quimisorbidos, por extrapolación a $p=0$, y haciendo uso de las estequiometrías mencionadas se calcula el número de átomos de Fe⁰ superficiales. Utilizando espectroscopía Mössbauer como técnica complementaria, se puede conocer el número de átomos de Fe⁰ totales. Entonces será posible calcular la dispersión definida como:

$D = \text{número de átomos de Fe}^0 \text{ superficiales} / \text{número total de átomos de Fe}^0$

$$D = \frac{n_{Fe}^s}{n_{Fe}^t}$$

8- Conocida la cantidad de átomos de Fe⁰ superficiales se puede calcular el área metálica expuesta, para lo cual se utiliza el número total de átomos de Fe⁰ superficiales por unidad de área de superficie policristalina [7], a_{Fe}^s , igual a $9.4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{átomo}$. La expresión que permite calcular el área metálica expuesta por gramo de catalizador A será entonces:

$$A = n^q \cdot X \cdot a_{Fe}^s \cdot N \text{ (m}^2 / g_{cat.})$$

Donde n^q es el número de moles de gas titulante quimisorbidos por gramo de catalizador, X es la estequiometría de la quimisorción y N el número de Avogadro.

9- Finalmente, es posible obtener un diámetro promedio de partícula metálica. Para ello, si se supone que los cristales de Fe son todos iguales y esféricos, se tiene que:

$$\frac{\sum V_i}{\sum A_i} = \frac{\left(\sum \frac{4}{3} \pi \cdot r_i^3\right)}{\sum 4\pi \cdot r_i^2} = \sum \frac{d_i^3}{6d_i^2} = \frac{d_{va}}{6}$$

Por consiguiente:

$$d_{va} = 6 \frac{\sum V_i}{\sum A_i} = \frac{6 \cdot n_{Fe}^t \cdot V_{Fe}}{n_{Fe}^s \cdot a_{Fe}^s} = \frac{\left(6V_{Fe} / a_{Fe}^s\right)}{D}$$

donde:

V_i = volumen de cada cristal de Fe^0

A_i = área de cada cristal de Fe^0

d_{VA} = diámetro promedio volumétrico superficial

además:

$$V_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{\rho_{Fe} \cdot N}$$

donde:

M_{Fe} = peso atómico del Fe = 55.847g/mol

ρ_{Fe} = densidad del Fe = $7.86 \cdot 10^{-21}$ g/nm³

N = Número de Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ atm/mol

Reemplazando:

$$d_{VA} = 0.753/D \text{ (nm)}$$

Es decir, que se puede llegar a evaluar un diámetro promedio volumétrico-superficial de los cristales de Fe^0 presentes en cada catalizador, si se combinan los resultados de la espectroscopía Mössbauer con los de quimisorción.

Utilizando las ecuaciones antes descriptas y la teoría de errores es posible estimar el error cometido en la evaluación del número de moles de gas titulante quimisorbido.

Al realizar el cálculo con los valores experimentales, se obtiene un error del orden de 0.5% para el primer punto de cada isoterma y no es mayor que el 1% para el último punto de la isoterma teniendo en cuenta la acumulación de errores entre los puntos finales e iniciales de las mismas.

III.3.1.b- Equipos y ensayos realizados.

Siguiendo los lineamientos generales de Emmett y Brunauer [13, 14] se construyó el equipo volumétrico estático, esquematizado en la Figura 3.1, para obtener las isotermas de quimisorción. El mismo se diseñó de forma tal de otorgarle la mayor versatilidad posible y fue dotado de instrumental de alta precisión.

El equipo está compuesto de las siguientes partes:

-Volumen calibrado. Se emplea para cargar una cantidad perfectamente conocida de gas, que posteriormente será admitido en el reactor que contiene la muestra. El mismo fue calibrado mediante la utilización de mercurio tridestilado, mediante pesadas.

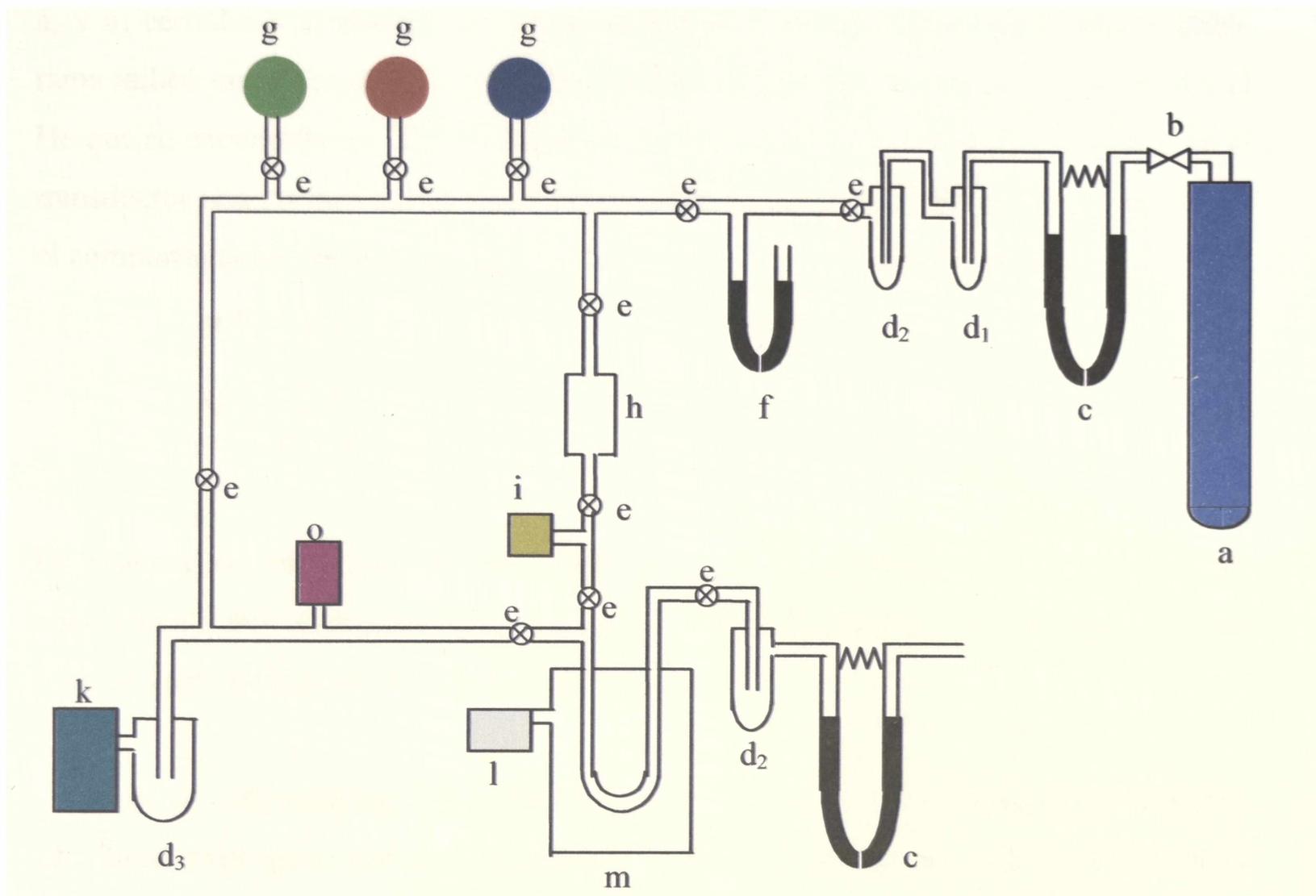


Figura 3.1: Esquema del equipo para determinación de área metálica: (a) tubo de gases; (b) válvula caudalostática; (c) caudalímetro; (d) trampas: d₁: Pd; d₂: tamiz 4A, d₃: trampa de aire líquido; (e) válvulas de alto vacío; (f) manómetro de mercurio; (g) balones cargados con diferentes gases; (h) volumen calibrado; (i) transductor de presión; (k) sistema de bombeo de alto vacío; (l) medidor y controlador de temperatura; (m) horno; (o) penning.

-Sistema de medición de presiones. El equipo cuenta con un sistema de medición para el rango de trabajo de las isoterms (100-600torr) y otro para medir a alto vacío.

El primero de ellos es un manómetro de capacitancia MKS Baratron tipo 220 BHS-343-B-1000, que permite medir entre 0 y 1000 torr, siendo el error absoluto en nuestro rango de trabajo de 0.2 torr. La señal de salida del transductor se registra en un voltímetro digital y la misma tiene un valor de 0-10 VDC. Como se ve en la Figura 3.2, la región entre la válvula a₂ y el transductor se denominó V₁, la cual tiene un volumen

desconocido que es necesario medir para calcular el número de moles admitido en el sistema. Para determinarlo se realizaron los siguientes pasos: con las válvulas a_1 y a_2 abiertas y a_3 cerrada, se evacuó el sistema hasta que la lectura del transductor fue cero. Se cargó He hasta una presión p_1 . Se cerró a_2 de forma tal que V_1 permaneció a p_1 . Con a_2 y a_3 cerradas y a_1 abierta, se evacuó hasta que el manómetro de mercurio de doble rama indicó una diferencia de altura equivalente al cero del transductor. a_1 se cerró y el He que se encontraba en V_1 se expandió sobre V_c abriendo la válvula a_2 ; se midió en el transductor una presión p_2 . La operación se realizó 10 veces a distintas p_1 . Suponiendo el comportamiento ideal de los gases se calculó V_1 de la siguiente manera.

$$p_1 V_1 = p_2 (V_1 + V_c)$$

$$V_1 = \frac{V_c p_2}{p_1 - p_2}$$

El sistema de medición de alto vacío tiene dos manómetros Penning Edwards conectados a dos medidores Edwards, uno de ellos está ubicado en el equipo y el otro mide el vacío en la boca de la bomba difusora.

- Horno de calentamiento. Se construyó en vidrio con una resistencia de Kanthal. Mediante un programador de temperaturas y una termocupla en el centro del horno de chromel-alumel, se mantiene fija la temperatura en un valor determinado con una precisión de ± 1 K.

- Reactor. La forma elegida para el diseño del reactor fue la de “U” ya que la misma es la más indicada para que el sistema pueda calentarse bajo corriente de H_2 y luego se pueda extraer el horno y sumergir el reactor en un baño refrigerante. En la Figura 3.3 se ve el detalle del reactor. A través de una vaina se introduce una termocupla conectada a un medidor digital que permite medir la temperatura de la muestra. Para tener una mayor sensibilidad en la medida del número de moles adsorbidos, se trató que el reactor tenga el menor volumen libre posible, para ello se usaron tubos de pequeño diámetro y el espacio libre se llenó con lana de cuarzo calcinada.

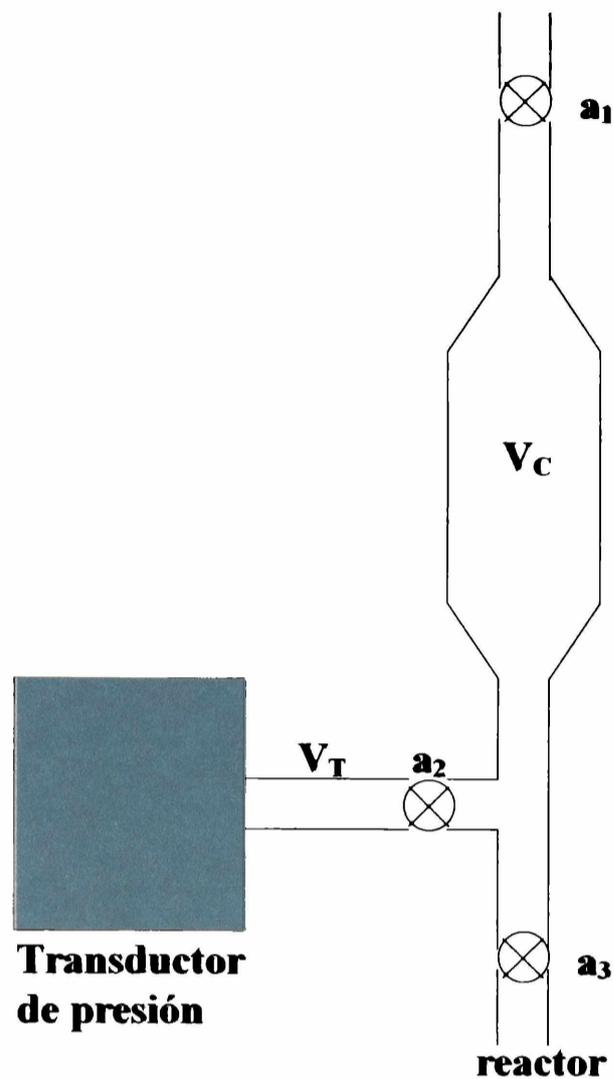


Figura 3.2: Esquema del volumen calibrado y el volumen muerto del transductor de presiones.

Existe un punto a tener en cuenta y es que la isoterma se toma a una temperatura diferente a la que se encuentra el sistema de medición de presiones y el volumen calibrado que están a temperatura ambiente, por consiguiente hay que determinar lo que llamamos volumen libre aparente del reactor.

La diferencia entre el volumen libre aparente y el volumen libre real del reactor puede deberse a dos fenómenos:

- a) diferencia de energía cinética de las moléculas debido exclusivamente a la diferencia de temperatura.
- b) transpiración molecular

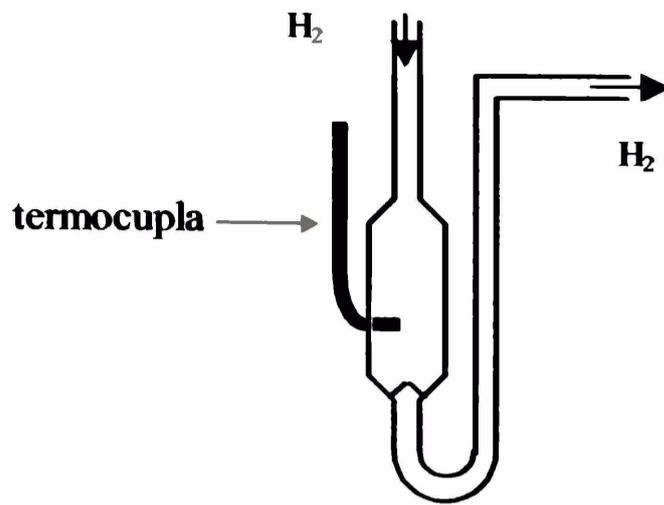


Figura 3.3: Esquema del reactor

Este último fenómeno puede explicarse como sigue: si se tienen dos recipientes a distintas temperaturas unidos por un tubo, las moléculas que provienen del recipiente de mayor temperatura e impactan contra la pared del tubo tienen mayor cantidad de movimiento que las que provienen del recipiente frío, por lo tanto, por principio de acción y reacción reciben desde la pared un mayor impulso. Esto genera un flujo neto de moléculas contra la pared del tubo desde el recipiente más frío al más caliente. Posteriormente se produce un flujo inverso por el centro del tubo alcanzándose un estado estacionario. Este fenómeno dependerá de la relación entre el número de choques entre moléculas y el número de choques de las moléculas contra la pared del tubo, o lo que es igual a la relación entre el camino libre medio y el diámetro del tubo.

Si predomina el efecto a) el volumen libre aparente del reactor diferirá del volumen libre real en una cantidad constante, independientemente de la presión de trabajo. En cambio, si simultáneamente son relevantes los dos fenómenos, entonces el volumen libre aparente del reactor será función de la presión. Con el propósito de determinar bajo qué condiciones opera este equipo se realizaron las siguientes determinaciones:

Se llevó el reactor a la temperatura de medida correspondiente a cada gas titulante, se dejó estabilizar durante una hora y se llevó a cabo la determinación del volumen libre aparente del reactor empleando He de alta pureza (99.995%) para evitar cualquier tipo de adsorción.

El gas contenido en $(V_i + V_c)$ se expandió sobre el reactor evacuado, utilizándose la siguiente ecuación para el cálculo del volumen del reactor.

$$p_i(V_i + V_c) = p_f(V_i + V_c + V_R^a)$$
$$V_R^a = \left(\frac{p_i}{p_f} - 1 \right) (V_i + V_c)$$

Este método se repitió barriendo el mayor rango posible de presiones. Además con fines comparativos se midió el volumen libre real del reactor con todo el sistema a temperatura ambiente

Se determinó que por encima de los 15 torr el volumen medido difiere del volumen real en un valor constante dentro de los límites del error. Diferencia que en principio puede atribuirse exclusivamente al fenómeno a).

Por lo tanto, en este sistema, el fenómeno b) empieza a ocurrir por debajo de los 15 torr, como era previsible ya que el camino libre medio a presiones mayores a 15 torr es mucho menor que el diámetro del tubo que une los dos recipientes a distintas temperaturas (4mm).

Esta verificación también permite establecer que la presión de equilibrio en el reactor es igual a la que se lee en el transductor.

Las medidas de volumen aparente se realizan después de tomar la isoterma y manteniendo constante el nivel del baño refrigerante, ya que se comprobó experimentalmente que dicho volumen resulta muy sensible a esta variable.

- Sistema de bombas de vacío. El sistema está compuesto por una bomba mecánica Edwards E2M2, conectada en serie con una bomba difusora Edwards MK2.

Sistema de circulación de H_2 . Como el precursor es reducido “in situ”, el equipo está provisto de un sistema que permite circular H_2 . En la Figura 3.1 se esquematiza el mismo, que está compuesto por una válvula caudalostática Brooks Modelo 8744, seguida de un caudalímetro de doble rama. Antes de ingresar al equipo, el H_2 es purificado a través de una trampa de negro de Pd para eliminar O_2 (cuya preparación ya fue descrita) y por un tamiz molecular 4A que retiene agua.

- Sistema de entrada de otros gases. El He, el H₂ y el CO utilizados en las determinaciones se almacenaron en balones, los cuales fueron evacuados con bomba difusora por un largo período de tiempo y posteriormente lavados tres veces con el gas correspondiente.

Para ingresar el gas se adicionó al equipo el sistema mostrado en la Figura 3.4. Antes de cargar el gas en el equipo se barre con la válvula de venteo “d” abierta, tomando la precaución que la presión en el manómetro “b” sea mayor a la atmosférica. Luego, se abre la entrada al equipo y se cierra el venteo. Antes de la entrada se coloca una trampa de aire líquido “c” para condensar posibles impurezas. Los gases empleados fueron de alta pureza: He: 99.995%, H₂: 99.9% y CO: 99% mín.)

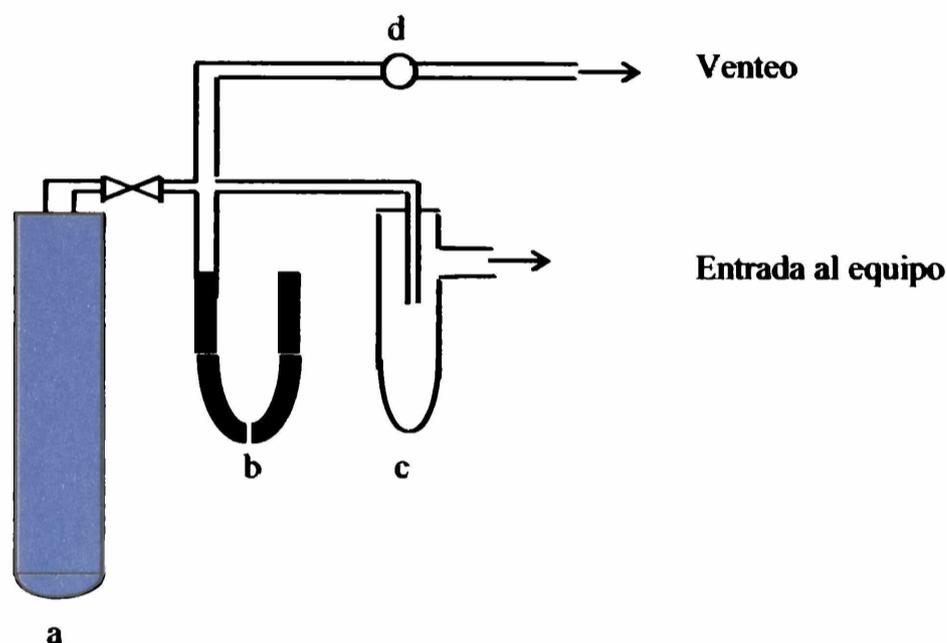


Figura 3.4: Esquema del sistema de entrada de gases al equipo de área metálica: a: tubo de gas; b: manómetro de Hg; c: trampa de purificación; d: válvula de venteo.

- Válvulas. Todas las válvulas son de vidrio con asiento de vitón, tipo Harlow Essex, Springham, para alto vacío.

III.3.1.c- Búsqueda de las condiciones operativas.

Como ya fue explicado, para una buena determinación del gas quimisorbido, se debe tener bien limpia la superficie. Para esto, se buscaron en forma cuidadosa las condiciones experimentales adecuadas. Lo primero a tener en cuenta fue el tratamiento de desgasificación previo a la medida de la isoterma inicial. Se ensayaron distintos

tiempos y temperaturas de desgasificación, luego de lo cual se tomó la primera isoterma. Con el aumento del tiempo de desgasificación (lo que implica mayor limpieza de la superficie) aumentó la cantidad de gas adsorbida hasta un valor máximo, luego del cual tiempos mayores de desgasificación no produjeron un aumento del consumo de gas titulante. Esto ocurrió cuando la muestra fue sometida al siguiente tratamiento: 9.5 horas a 423 K (con vacío del orden de 4 a $6 \cdot 10^{-6}$ torr) y una hora a 673 K (con vacío del orden de 10^{-5} torr). Cuando el gas titulante es el CO, manteniendo el vacío se procedió a retirar el horno y a sumergir el reactor en hielo seco y acetona a una temperatura de 193 K, esperando una hora hasta la estabilización de la misma y procediendo luego a tomar la isoterma.

También fue necesario fijar el tiempo en el cual el sistema alcanza el equilibrio. Para ello se siguió la variación de la presión con el tiempo de contacto. Para el primer punto fueron necesarias 60 h en c-Fe/ZLK y 2h en c-Fe/ZLH. Los puntos siguientes requirieron de aproximadamente 1 hora para ambos sólidos.

Por otra parte, entre la primera y la segunda isoterma hay que fijar el tiempo de desgasificación para eliminar el CO fisisorbido. Para esto, se desgasificó a distintos tiempos y se observó que para tiempos menores que el óptimo la separación entre las dos isotermas es grande y la misma va disminuyendo hasta alcanzar un valor mínimo cuando se aumentó el tiempo de desgasificación. Como el CO quimisorbido no se elimina si la muestra permanece a 193 K (es necesario elevar la temperatura para que esto ocurra), entonces este fue el tiempo de desgasificación óptimo. Mayores tiempos de desgasificación que el óptimo no registraron variaciones en la separación entre ambas isotermas (así se verificó que el CO quimisorbido no se desorbe). Este tiempo dependió del catalizador usado y especialmente de la cantidad de masa utilizada, pero en general fue del orden de 0.5 h, lográndose una presión final de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Por último, se eligió el rango de presiones entre las cuales se tomaron las isotermas, para lo cual se obtuvieron isotermas completas y se eligió la región en la cual las mismas eran lo más rectas y paralelas posible. Dicho rango de presiones resultó entre 200 y 450 Torr.

Con todas estas condiciones fijadas se logró una buena repetitividad, ubicándose el error calculado entre un ensayo y otro en un valor del 5%.

Cuando el gas titulante es el H_2 , se obtuvieron los consumos de gas para una misma presión inicial (80 Torr) a diferentes temperaturas, para determinar aquella en la cual el

consumo es máximo teniendo en cuenta que la quimisorción de H₂ es activada. Dicha temperatura resultó igual a 673 K. A esta temperatura se determinó el rango de presiones en el cual la isoterma es lineal, resultando entre 10 y 80 Torr.

Con cada gas titulante, ambas muestras fueron medidas por triplicado. También se realizó un ensayo en blanco a cada soporte (tratado en forma idéntica al catalizador).

III.3.2- Oxidación volumétrica.

III.3.2.a- Consideraciones teóricas.

La técnica consiste en la reoxidación del catalizador reducido, midiéndose el consumo de oxígeno necesario para que esto ocurra.

El fundamento del método es que a una temperatura por encima de 623 K, en una atmósfera de O₂ puro, no puede existir ninguna especie de Fe en un estado de oxidación inferior a Fe³⁺, una vez alcanzado el equilibrio [15]. Debe observarse que a través de esta técnica no se puede determinar qué especies de Fe son las que consumen oxígeno. Sin embargo, como se describirá más adelante, permite verificar si las asignaciones de las especies presentes y sus porcentajes relativos obtenidos por espectroscopía Mössbauer son correctos.

III.3.2.b- Equipo y ensayos realizados.

Para llevar a cabo los ensayos de oxidación volumétrica se utilizó el mismo equipo que para las medidas de quimisorción.

La metodología de trabajo es la siguiente: se hace circular O₂, proveniente de un cilindro, a través de una trampa sumergida en un termo con nitrógeno líquido de manera que condense. Posteriormente parte del oxígeno se volatiliza, arrastrando consigo las impurezas volátiles y se cierra el sistema de carga de gases ya descrito, aislándose del exterior. Luego se repite la operación pero haciendo ingresar oxígeno evaporado al equipo con el propósito de lavarlo. Esta operación se repite entre 3 o 4 veces para luego cargar el (V_t+V_c) con una cantidad de oxígeno determinada, cuya presión (p_i) es medida en el transductor de presión a temperatura ambiente. El gas se expande en el reactor que

contiene el catalizador reducido y se calienta a 623 K hasta que la presión se mantenga constante, se deja enfriar a temperatura ambiente y se mide la presión final de oxígeno (p_f), ahora en $(V_i+V_c+V_R)$. Por último, se desgasifica el sistema y se mide a temperatura ambiente el volumen libre del reactor. Luego se procede al cálculo del consumo de oxígeno mediante la siguiente expresión:

$$n_c^{ox} = \frac{[p_i(V_i + V_c) - p_f(V_i + V_c + V_R)]}{RT}$$

El error de la medida es del orden del 5%.

III.3.3- Espectroscopía Mössbauer (EM) “in situ”.

III.3.3.a- Consideraciones teóricas.

Como ya se explicó en el Capítulo II, esta técnica es ideal para identificar las especies de Fe presentes y para evaluar las cantidades relativas de cada una de ellas, en los catalizadores reducidos. Como los sólidos en estudio son fácilmente reoxidables, la medida debe realizarse “in situ”, para lo cual fue necesario diseñar y construir una celda especial que se describirá a continuación y que permitió medir en forma correcta los espectros de las muestras reducidas tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.

Con respecto a la evaluación de los porcentajes de las distintas especies de Fe presentes, debe aclararse que se supuso que los factores libres de retroceso de las mismas son iguales a la mínima temperatura de medida. Esto no introduce un error de importancia, ya que en general la relación de estos factores entre las distintas especies de Fe no se aparta significativamente de la unidad en el rango de 10-20 K [16].

En los espectros que poseen alta complejidad existen varias combinaciones posibles de interacciones a proponer, que permiten obtener un ajuste igualmente bueno de los datos experimentales. Aunque algunas pueden descartarse mediante el uso de consideraciones físicas o químicas, en general el criterio que se utilizó fue el de comparar los datos con los de oxidación volumétrica. Así, se compararon los consumos teóricos de oxígeno necesarios para oxidar las especies de Fe presentes en un gramo de catalizador según los

resultados de la espectroscopía Mössbauer, con los consumos experimentales obtenidos por oxidación volumétrica. Las posibles especies oxidables de Fe presentes en los catalizadores son Fe^0 , Fe^{2+} y Fe_3O_4 . Los consumos de O_2 que presenta cada compuesto por átomo gramo de Fe son muy distintos (0.75 mol O_2 /atmg de Fe en Fe^0 , 0.25 mol O_2 /atmg de Fe en Fe^{2+} , y 0.083 mol O_2 /atmg de Fe en Fe_3O_4) lo que hace que el método sea muy sensible a los porcentajes de los distintos compuestos presentes.

III.3.3.b- Equipo y ensayos realizados.

En la literatura existen diversas celdas que permiten adquirir los espectros Mössbauer desde temperaturas de 4.2 a 700 K, a presión, a alto vacío, en diferentes atmósferas de gases, en condiciones de reacción, con y sin aplicación de campo externo [17, 18, 19], pero ninguna ha sido adaptada para mantener muestras en una atmósfera controlada para operar dentro de un criógeno de ciclo cerrado. Los sistemas criogénicos de ciclo cerrado poseen la ventaja de no consumir N_2 o He líquidos y son de más fácil operación que los sistemas criostáticos.

Por este motivo se diseñó la celda que se detalla a continuación:

La Figura 3.5 muestra el esquema del sistema de reactor y celda. El material utilizado para la construcción del sistema por donde fluyen los gases fue vidrio Pyrex. Las flechas indican el sentido de circulación de los mismos. La entrada y salida de estos está regulada por dos válvulas de vacío (A). Un horno eléctrico (B) se ubica en la parte central del tubo (C) lo que permite mantener la temperatura seleccionada para un tratamiento térmico dado (será distinta para la reducción, reacción o desgasificación). La temperatura se controla y mide mediante un controlador convencional. Una termocupla de Chromel-alumel ubicada dentro de un tubo de vidrio cerrado (D) se sitúa en el centro del horno.

La muestra se coloca en un portamuestra (E) que está constituido por una envoltura de papel de aluminio de 1 μm de espesor soportado por la pieza de aluminio que se muestra en la Figura 3.6. El portamuestra está sujeto al extremo de una cadena de plata (F) cuyo otro extremo está unido a un buzo magnético (S). De esta forma, mediante el uso de un buzo magnético externo, la muestra puede llevarse a la zona de isoterminia del horno (para realizar el tratamiento térmico) o colocarse dentro de la celda (G) donde se medirá el espectro Mössbauer. Una herramienta de vidrio (H) se desliza a través de dos “o-

rings” de viton (I) ubicados en un bloque de nylon (J) permitiendo mover la cadena de plata de forma tal que la muestra quede ubicada en el centro del tubo.

Una pieza de acrílico (K) colocada en la parte inferior del tubo central permite, a través de una rosca interna, sujetar la celda de acrílico (G). El sistema cierra a través de un “o-ring” de vitón (I).

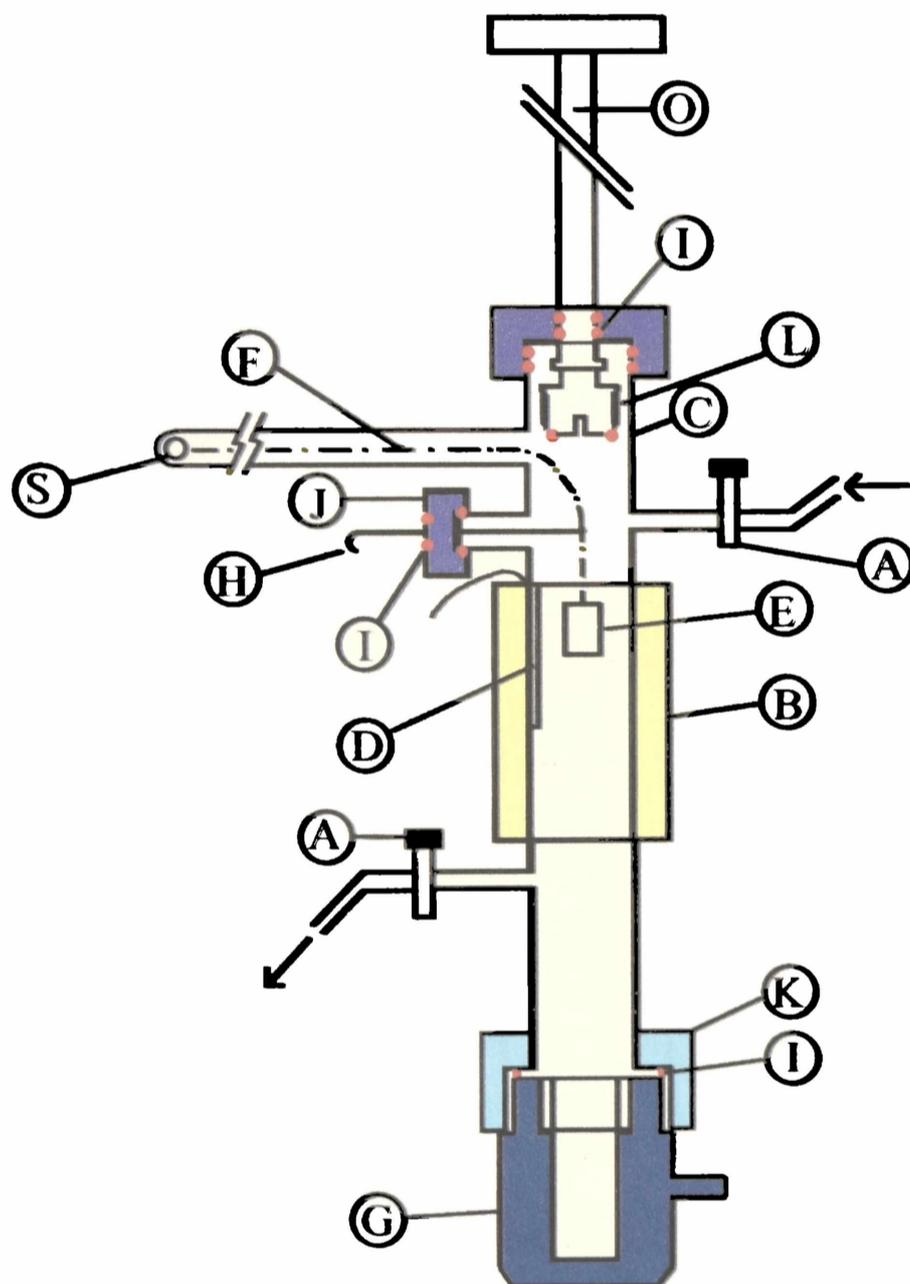


Figura 3.5: Esquema del sistema de reactor y celda. A: válvulas de vacío, B: horno eléctrico, C: tubo central, D: tubo de vidrio cerrado con termocupla, E: portamuestra, F: cadena de plata, G: celda de acrílico, H: herramienta de vidrio, I: “o-rings” de vitón, J: bloque de nylon, K: pieza de acrílico, L: tapón de acrílico roscado, O: herramienta de aluminio, S: buzo magnético

La elección del acrílico para la construcción de la celda se debió a su bajo coeficiente de absorción de rayos γ . Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran un detalle de la celda. El cuerpo de la celda en su parte superior posee una rosca interna y una externa. La rosca interna permite cerrar la celda una vez que la muestra está adentro, usando un tapón de acrílico roscado (L) y un “o-ring” de vitón (I). La rosca externa permite montar la celda al tubo central.

El portamuestra se ubica en la cavidad central (M). En uno de los laterales de la celda se encuentra una rosca macho de aluminio (N) que permitirá unir la celda al dedo frío del criógeno. El espesor de las paredes de la celda en la zona de la muestra es de aproximadamente 1mm.

El portamuestra es sujetado a través de un tornillo de aluminio (P) que está en contacto con el “dedo frío” del criógeno mediante una lámina de aluminio (Q), asegurándonos así que el portamuestra tenga la misma temperatura que el “dedo frío”.

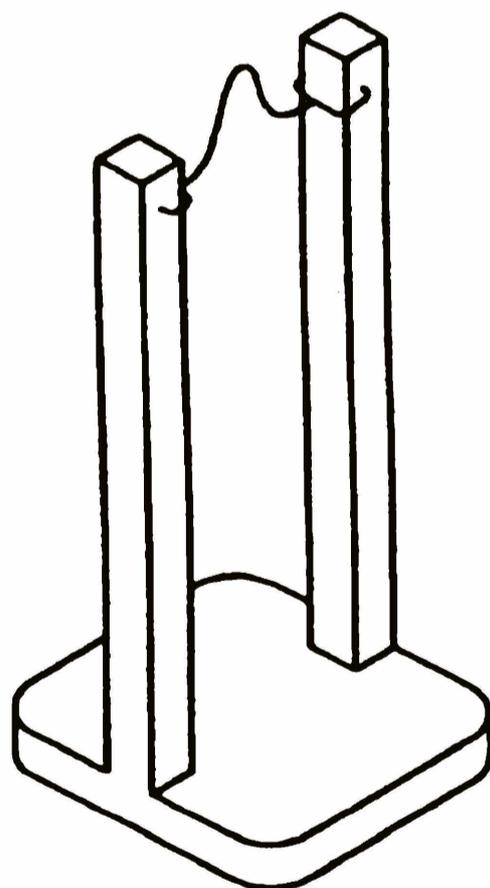


Figura 3.6: Base del portamuestra

Cuando el tratamiento térmico elegido se ha completado, el portamuestra se conduce hasta la celda mediante la ayuda del buzo magnético externo. Se quita la cadena de plata

y la herramienta de vidrio (H) se desliza hacia atrás. El tapón de acrílico de la celda (L) que está sujeto a una herramienta de aluminio (O) mediante una clavija, se desliza hacia abajo a través de dos “o-rings” de vitón (I) y se rosca sobre la celda. En el próximo paso se fija el portamuestra mediante el tornillo (P). Todas estas operaciones se realizan bajo flujo del gas utilizado en el tratamiento elegido. La celda se desenrosca del tubo central y se procede a quitar la clavija que sujetaba el tapón de acrílico de la celda a la herramienta de aluminio. Finalmente, la celda se sujeta mediante la rosca macho (N) de aluminio al cuerpo central del criógeno donde comúnmente va montado el portamuestra original. Puesto que la celda es de mayor tamaño que este, la vaina que reduce el calentamiento por radiación fue reemplazada por otra de mayor diámetro especialmente construida.

Se verificó que efectivamente la celda asegura que la muestra alcanza la misma temperatura que el “dedo frío” del criógeno. Para ello se colocó NaFeP_2O_7 en su interior. Este compuesto experimenta una transición magnética a una temperatura bien definida. Cuando se miden sus espectros se corrobora que dicha transición ocurre a la temperatura indicada por la bibliografía [20]. Además se comprobó la estanqueidad de la celda ya que las muestras no experimentan reoxidación.

El espectrómetro, el criógeno y el programa de ajuste ya fueron descriptos en el Capítulo II.

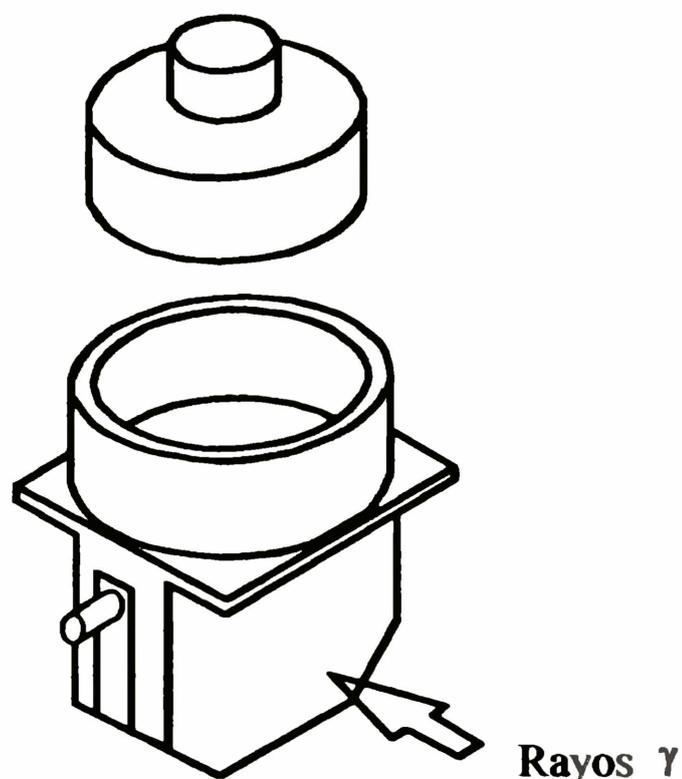


Figura 3.7: Detalle de la celda

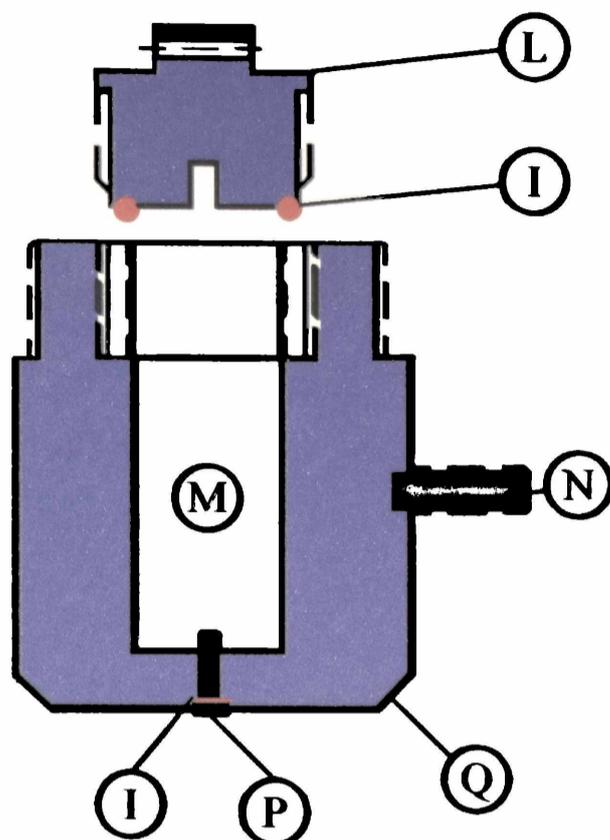


Figura 3.8: Detalle de la celda: I: “o-ring” de vitón, L: tapón de acrílico roscado, M: cavidad central, N: rosca macho de aluminio, P: tornillo de aluminio para fijar el portamuestra E, Q: lámina de aluminio que une N con P para fijar la celda al “dedo frío” del criógeno.

III.3.4- Análisis Termogravimétrico (TGA).

III.3.4.a- Consideraciones teóricas.

Con el objeto de estudiar la eliminación y consumo de agua se realizaron ensayos de TGA en ZLK, ZLH y Fe/ZLH. Para tal fin se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50. Se realizaron tres ciclos de calentamiento y enfriamiento a 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 923 K en una corriente de 20 cm³/min de He (con aproximadamente 10 ppm de H₂O) sin tratamiento previo. Posteriormente, las zeolitas fueron mantenidas durante 24 h en aire a temperatura ambiente, registrándose el incremento de peso.

III.4 – Caracterización de los catalizadores c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH. Resultados y discusión.

III.4.1- Espectroscopia Mössbauer (EM).

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran los espectros Mössbauer de c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH a 298 y 15 K en atmósfera de H₂. A temperatura ambiente, ambos presentan un sextete magnético y varias señales centrales intensas y fuertemente solapadas. El espectro fue interpretado en términos de la superposición de un sextete magnético, un doblete paramagnético y un singlete. Además de las señales antes mencionadas, un sextete muy débil y ancho aparece a 15 K en ambos espectros.

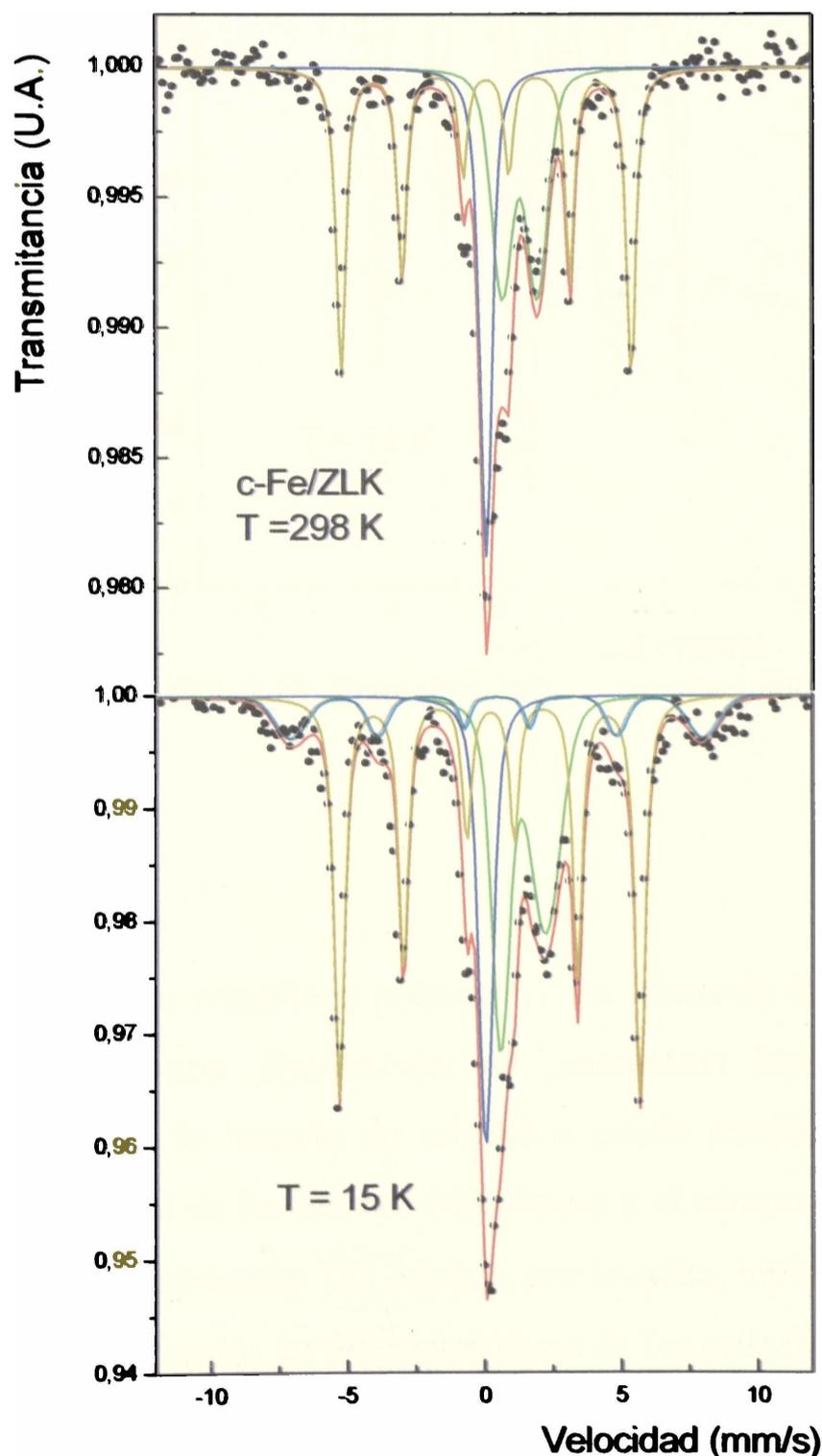


Figura 3.9: Espectros Mössbauer de c-Fe/ZLK

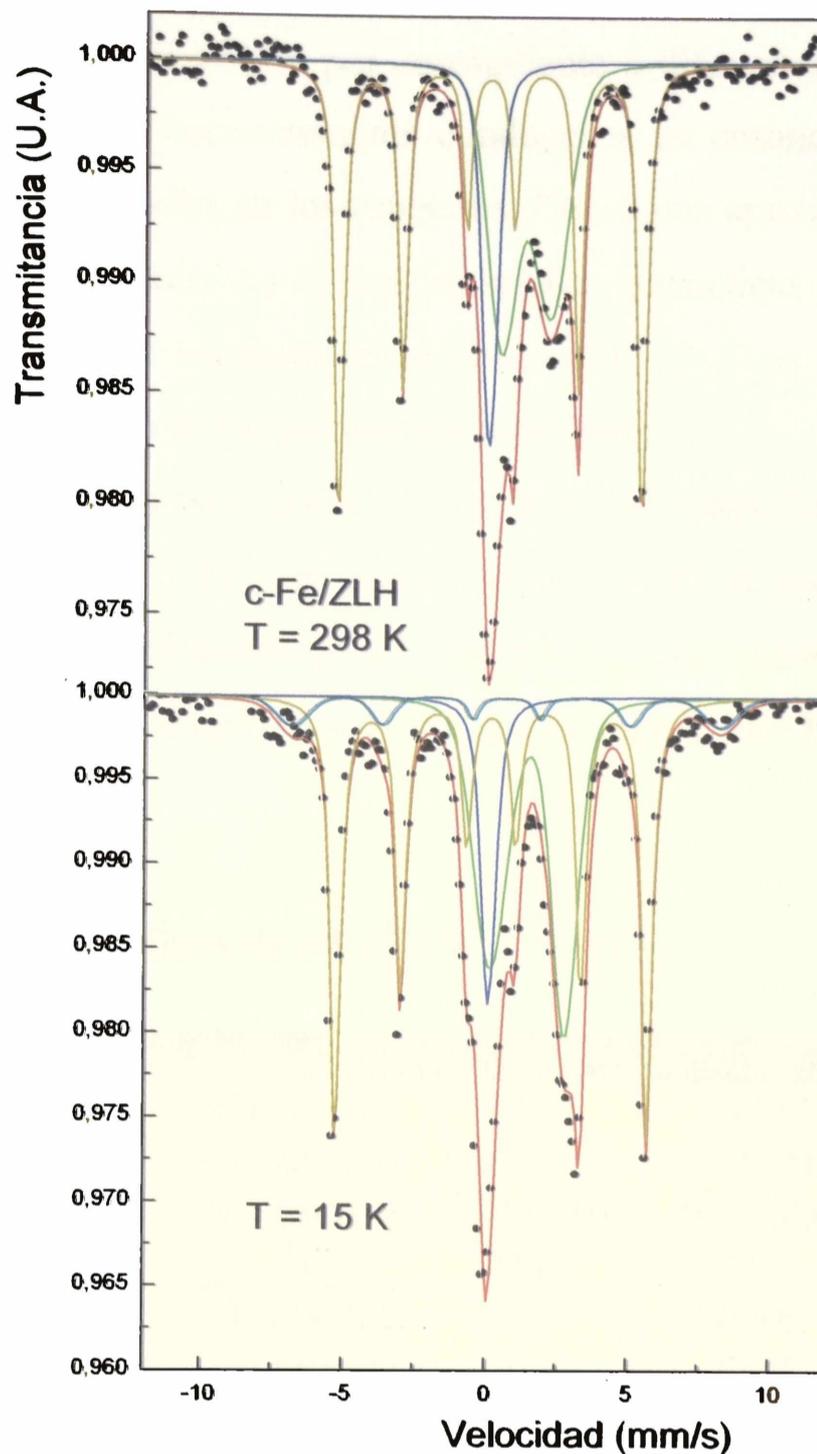


FIGURA 3.10: Espectros Mössbauer de c-Fe/ZLH

Los subspectros produjeron resultados pobres usando forma de líneas Lorentzianas y requirieron de un ajuste con distribución de parámetros hiperfinos. En sólidos soportados, la distribución de tamaño de cristalitas puede producir una considerable variación en el entorno local de los átomos Mössbauer y el campo magnético hiperfino (H) y el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) pueden, por lo tanto, variar significativamente para núcleos de hierro localizados en diferentes sitios de los cristalitos [21]. Además, la localización de los iones de hierro intercambiados en diferentes sitios del soporte

pueden provocar un comportamiento similar. En la zeolita L, la relación Si/Al es diferente de la unidad, por lo tanto, esto puede conducir a sitios con distintas distribuciones de átomos de Si y Al y por consiguiente a diferentes entornos para los iones [22]. Estas variaciones frecuentemente conducen a un ensanchamiento de línea desigual y diferentes intensidades en los espectros. Como una aproximación de primer orden, una correlación lineal entre δ y H para las señales magnéticas y entre δ y Δ para las paramagnéticas puede ser supuesta en el ajuste [21, 23]. Las Tablas 3.1 y 3.2 muestran los valores promedio de los parámetros hiperfinos.

A temperatura ambiente estos son característicos de $\alpha\text{-Fe}^0$ magnético ($\alpha\text{-Fe}^0(m)$), Fe^0 superparamagnético ($\text{Fe}^0(sp)$) y Fe^{2+} en ambos sólidos. A 15 K aparecen las mismas especies que a 298 K, adicionándose un sextuplete cuyos parámetros hiperfinos indicarían la existencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y/o Fe_2O_3 amorfo en c-Fe/ZLK y Fe_3O_4 en c-Fe/ZLH.

Tabla 3.1: parámetros hiperfinos de c-Fe/ZLK

| <i>Especie</i> | <i>Parámetros</i> | <i>298K</i> | <i>15K</i> |
|--|---------------------------------------|-------------|------------|
| <i>$\alpha\text{-Fe}^0(m)$</i> | $\langle H \rangle$ (kOe) | 329±1 | 341±1 |
| | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | 0.01±0.01 | 0.12±0.01 |
| | $\langle 2\varepsilon \rangle$ (mm/s) | 0.01±0.01 | -0.01±0.01 |
| | % | 46±2 | 43±1 |
| <i>$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y/o Fe_2O_3 amorfo</i> | $\langle H \rangle$ (kOe) | ---- | 469±5 |
| | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | ---- | 0.40±0.05 |
| | $\langle 2\varepsilon \rangle$ (mm/s) | ---- | 0 (*) |
| | % | ---- | 11±1 |
| <i>Fe^{2+} intercambiado</i> | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | 1.23±0.05 | 1.32±0.02 |
| | $\langle \Delta \rangle$ (mm/s) | 1.30±0.08 | 1.66±0.03 |
| | % | 31±2 | 29±1 |
| <i>$\text{Fe}^0(sp)$</i> | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | -0.01±0.02 | -0.05±0.01 |
| | % | 22±2 | 16±1 |

$\langle H \rangle$: campo hiperfino magnético promedio

$\langle \delta \rangle$: corrimiento isomérico promedio con respecto al $\alpha\text{-Fe}^0$ a 298 K

$\langle 2\varepsilon \rangle$: corrimiento cuadrupolar promedio

$\langle \Delta \rangle$: desdoblamiento cuadrupolar promedio

(*): parámetros fijos en el ajuste

La señal asignada a $\alpha\text{-Fe}^0(m)$ está magnéticamente desdoblada a temperatura ambiente y a 15 K en ambos sólidos. De acuerdo con Bødker y col. [24] estos espectros son debidos a partículas que tienen un diámetro promedio mayor que 2.9 nm y por lo tanto, deben estar localizadas fuera de los canales de la zeolita. Estos cristales estarían originados a partir de la reducción de los cristales mayores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ localizados en la superficie externa de la zeolita [Capítulo II] y/o cristales mas pequeños ubicados dentro de los canales, pero que migran fuera de los poros durante la reducción.

Tabla 3.2: parámetros hiperfinos de c-Fe/ZLH

| <i>Especie</i> | <i>Parámetros</i> | <i>298K</i> | <i>15K</i> |
|--|---------------------------------------|-------------|------------|
| $\alpha\text{-Fe}^0(m)$ | $\langle H \rangle$ (kOe) | 331±1 | 340±1 |
| | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | -0.01±0.01 | 0.11±0.01 |
| | $\langle 2\varepsilon \rangle$ (mm/s) | 0.01±0.01 | 0.01±0.01 |
| | % | 49±1 | 46±1 |
| Fe_3O_4 | $\langle H \rangle$ (kOe) | ---- | 468±10 |
| | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | ---- | 0.7±0.1 |
| | $\langle 2\varepsilon \rangle$ (mm/s) | ---- | 0.0±0.1 |
| | % | ---- | 8±2 |
| Fe^{2+} <i>intercambiado</i> | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | 1.25(*) | 1.38±0.03 |
| | $\langle \Delta \rangle$ (mm/s) | 1.73±0.06 | 2.63±0.05 |
| | % | 36±1 | 35±1 |
| $\text{Fe}^0(sp)$ | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | -0.05±0.03 | 0.00±0.03 |
| | % | 15±1 | 11±1 |

$\langle H \rangle$: campo hiperfino magnético promedio

$\langle \delta \rangle$: corrimiento isomérico promedio con respecto al $\alpha\text{-Fe}^0$ a 298 K

$\langle 2\varepsilon \rangle$: corrimiento cuadrupolar promedio

$\langle \Delta \rangle$: desdoblamiento cuadrupolar promedio

(*): parámetros fijos en el ajuste

La señal central, con $\langle \delta \rangle \cong 0$ mm/s a ambas temperaturas, se observa aún a 15 K en ambas muestras, pero una pequeña disminución de su porcentaje es acompañada por un simultáneo aumento del ancho de línea y del porcentaje del $\alpha\text{-Fe}^0(m)$ cuando la temperatura disminuye. Así, la relación área [$\alpha\text{-Fe}^0(m)$]/área[$\text{Fe}^0(sp)$] cambia de 2.1 a 2.7 para c-Fe/ZLK y de 3.3 a 4.2 para c-Fe/ZLH cuando la temperatura disminuye de 298 a 15 K. En esta evaluación, las áreas fueron normalizadas teniendo en cuenta que a

15 K, aparecen las señales atribuidas a α -Fe₂O₃ y/o Fe₂O₃ amorfo en c-Fe/ZLK y Fe₃O₄ en c-Fe/ZLH, que a temperatura ambiente no fueron detectadas. El ajuste de los espectros no fue posible sin considerar la presencia de un singlete a $\langle\delta\rangle \cong 0$ mm/s. Además, como se verá más adelante, la concordancia con los resultados de Oxidación Volumétrica no se obtendría si esta señal no fuera asignada a Fe⁰. Este comportamiento indica que esta señal corresponde a muy pequeñas partículas de Fe⁰ (sp), al menos menores que 2.9 nm [24]. La fracción de Fe⁰ (sp) es muy similar en ambos sólidos (Tabla 3.1, 3.2), y proviene de la reducción de pequeños cristalitas de Fe₂O₃ localizados dentro de los canales de la zeolita [Capítulo II]. Sin embargo, como fue demostrado en ese Capítulo, esta fracción de Fe₂O₃ es mayor en p-Fe/ZLK respecto a p-Fe/ZLH. Como se describió allí, si bien la solución impregnante ingresa fácilmente al interior de los canales de la zeolita debido al bajo grado de hidrofobicidad producido por la baja relación Si/Al en ambas muestras (Si/Al=3), en p-Fe/ZLK, los iones K⁺ intercambiados por Fe³⁺ producen un incremento en el pH de la solución que llena los canales causando la precipitación y anclaje de ferrhidrita y/o goethita. Luego de la calcinación, estas especies podrían generar pequeños microcristales de α -Fe₂O₃. La ausencia de K⁺ en los sitios intercambiables de p-Fe/ZLH produce una menor cantidad de cristalitas óxido en el interior de los canales, respecto de p-Fe/ZLK. Por lo tanto, en el sistema c-Fe/ZLK, una mayor migración de cristalitas de Fe⁰ fuera de los poros ocurre durante la reducción, con respecto a c-Fe/ZLH. Esto puede deducirse ya que si los cristales permanecieran dentro de los canales, su sinterizado estaría impedido y su tamaño no podría superar los 1.3 nm de la caja principal.

En contraste con la Zeolita Y [25], en el presente trabajo se demuestra que la Zeolita L es capaz de retener entre 10 y 15 % de muy pequeños cristales de Fe⁰ dentro de los canales. Este comportamiento diferente puede ser asignado al tratamiento térmico menos severo utilizado aquí con respecto al empleado en [25] (por ejemplo, velocidades de calentamiento mas suaves, 0.33 K/min para la calcinación y 2 K/min para la reducción), en lugar de a diferencias estructurales entre zeolitas, dado que ambas son similares. No obstante, tanto en p-Fe/ZLK como en p-Fe/ZLH existe una importante migración de especies de Fe desde los canales hacia la superficie externa durante el proceso de reducción. Actualmente no existe una explicación para este fenómeno, sin embargo es posible aventurar que en las etapas intermedias de la reducción, los “clusters” internos se cargan positivamente en su superficie, generándose grandes

fuerzas repulsivas con el campo electrostático de las paredes de los canales. Esto provocaría la expulsión de un importante porcentaje de los mismos.

Las señales magnéticas débiles asignadas a Fe_3O_4 en c-Fe/ZLH y a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y/o Fe_2O_3 amorfo en c-Fe/ZLK, que son detectadas en los espectros Mössbauer a 15 K, pueden ser atribuidas a la reducción incompleta de los óxidos. Sus cantidades son muy pequeñas como para agregar una interacción más en el ajuste del espectro a temperatura ambiente en relación con el ruido estadístico. Considerando que los campos hiperfinos están reducidos por debajo de aquellos del material “bulk” y las líneas resonantes están ensanchadas, el tamaño de partícula de estas fases debe ser muy pequeño. Aunque en el estado “bulk” el espectro Mössbauer de la magnetita a 15 K es muy complejo, con varios subespectros [26], en c-Fe/ZLH la señal pobremente definida, no justifica un ajuste con más de una distribución ancha de campos hiperfinos. La asignación a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de muy pequeños cristales y/o Fe_2O_3 amorfo en base a los parámetros hiperfinos obtenidos ya fue discutido en el Capítulo II.

La última de las interacciones, constituida por un doblete, puede asignarse a Fe^{2+} paramagnético.

El gradiente de campo eléctrico en el núcleo – que produce el desdoblamiento Δ - tiene cuatro aportes [27]:

- ◆ Los electrones de valencia desapareados.
- ◆ La polarización que estos electrones producen sobre las capas llenas de electrones internos (que generan un gradiente de campo eléctrico de signo contrario al anterior).
- ◆ Los iones que rodean al núcleo, cuando no poseen una distribución simétrica.
- ◆ La polarización que estos iones producen sobre las capas llenas de electrones internos (que generan un gradiente de campo eléctrico de signo igual u opuesto al gradiente de los iones).

Para el caso particular del Fe^{2+} , la contribución debida a la red es de signo opuesto a la contribución de valencia, por lo tanto, cuando la distorsión del sitio aumenta, el Δ disminuye.

Como ya fue descrito los iones en sitios D [28] están localizados en los anillos distorsionados de ocho miembros formados por la unión de columnas adyacentes de prismas hexagonales y cajas cancriníticas. Los iones de metal en este sitio están coordinados a dos átomos de oxígeno de la estructura y a dos moléculas de agua

pertenecientes al mismo plano y a cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a un plano perpendicular. Los ligandos agua se sitúan dentro del canal principal. Los sitios A están en el centro de los prismas hexagonales, dos por celda unidad y tienen una coordinación cerrada con seis átomos de oxígeno, los cuales forman las tríadas internas de los anillos de seis átomos de Si, constituyendo los prismas hexagonales [28].

Los parámetros hiperfinos obtenidos por Fitch y Rees [22] para Fe^{2+} intercambiado con zeolita L son característicos de Fe^{2+} de alto spin cuando estos se ubican en sitios A y D. Mientras que los ubicados en sitios E poseen parámetros de bajo spin. En los catalizadores c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH, los parámetros obtenidos corresponden a Fe^{2+} de alto spin (Tablas 3.1 y 3.2), por lo tanto se encontrarían en sitios A ó D. Considerando la discusión anterior acerca de la simetría se puede concluir que en c-Fe/ZLH los iones Fe^{2+} se encuentran en sitios A y en c-Fe/ZLK en sitios D. Esta asignación es reafirmada cuando se observa la variación de Δ con T en cada sólido: éste aumenta más en c-Fe/ZLH que en c-Fe/ZLK cuando la temperatura disminuye. Así, Δ va de 1.30 a 1.66 mm/s para c-Fe/ZLK y de 1.73 a 2.63 mm/s para c-Fe/ZLH cuando la temperatura disminuye de 298 a 15 K (Tabla 3.1 y 3.2). De acuerdo con Fitch y Rees [22], los iones Fe^{2+} de los sitios A muestran el mayor cambio de Δ con la temperatura. Consecuentemente, los iones Fe^{2+} de las presentes muestras están preferentemente localizados en sitios A en c-Fe/ZLH y en sitios D en c-Fe/ZLK. La localización de los Fe^{2+} en las muestras reducidas será confirmada a través de experimentos de Quimisorción de CO.

Ya que los iones Fe^{2+} se originan a partir de la reducción del Fe^{3+} intercambiado durante la impregnación [Capítulo II], describiré la probable secuencia seguida por estos iones durante las diferentes etapas de preparación. Los iones K^+ o H^+ , en ZLK o ZLH, respectivamente, ubicados en los sitios D (los únicos accesibles a temperatura ambiente [22, 29]) son intercambiados por iones Fe^{3+} provenientes de la sal de impregnación. Este efecto es posible debido a la capacidad que tiene esta zeolita para intercambiar iones trivalentes [30]. Ha sido observado que en la zeolita Y los cationes polivalentes tienen fuerte preferencia por los sitios I, debido a que estos sitios están enlazados a seis átomos de oxígeno que pueden balancear su carga catiónica [31]. Los sitios A en la zeolita L tienen una estructura similar a los sitios I de la zeolita Y. Dos efectos están involucrados en la preferencia de los cationes por los sitios A de la zeolita L [28, 31]:

- la carga de los cationes, y

- el tamaño de los cationes.

Por lo tanto, durante la etapa de calcinación en corriente de N_2 , en p-Fe/ZLH, el efecto de la carga y el tamaño producen un desplazamiento de H^+ por Fe^{3+} de los sitios A. En cambio, en p-Fe/ZLK, el tamaño es el efecto que prevalece y los iones Fe^{3+} no pueden desplazar a los iones K^+ de los sitios A.

Finalmente, si se asume el modelo de Debye para describir las vibraciones de la red, aunque no se conozca la temperatura de Debye (θ_D) para cada una de las especies, aún cuando hubiese una gran variación de θ_D entre especies, esta produciría sólo una pequeña variación en el factor f a 15 K. Por ejemplo, si θ_D de dos especies tiene una diferencia de 300 K (de 200 a 500 K), sus factores f tendrían un cambio de aproximadamente 6% a 15 K [32]. Es por lo tanto razonable usar iguales fracciones libres de retroceso para determinar los contenidos relativos de las distintas fases presentes en ambos sólidos a partir del espectro Mössbauer a 15 K. El porcentaje de cada una de las especies obtenido de esta manera es aproximadamente igual en ambos sólidos (Tabla 3.1 y 3.2).

III.4.2- Oxidación Volumétrica .

Los resultados de consumo de oxígeno experimental necesarios para la completa reoxidación de las muestras reducidas son: $521 \pm 56 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ para c-Fe/ZLK y $382 \pm 21 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ para c-Fe/ZLH. Estos valores han sido corregidos como se explicará más adelante. Los consumos de oxígeno, calculados a partir de los porcentajes de cada una de las especies obtenidas de los espectros Mössbauer a 15 K son: $553 \pm 42 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ para c-Fe/ZLK y $492 \pm 25 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ para c-Fe/ZLH.

Existen dos posibles motivos de error en la evaluación experimental del consumo de O_2 . Para describir el primero de ellos en la Figura 3.11 se muestra un diagrama esquemático de los iones sobre la superficie de los sistemas Fe/ZLK y Fe/ZLH. Luego de la impregnación con sal de Fe^{3+} , alguno de los iones K^+ o H^+ (localizados en sitios D) son intercambiados por Fe^{3+} . Estos cationes generan Fe^{2+} durante la reducción produciendo un H^+ por cada catión reducido para mantener la electroneutralidad de la superficie. Este protón es eliminado de la superficie como vapor de agua cuando la muestra es reoxidada a 623 K. Este proceso produce un incremento de la presión de la fase gas. Por lo tanto, el consumo de O_2 medido será menor que el real y será necesario corregirlo.

Usando el porcentaje de Fe^{2+} determinado por espectroscopía Mössbauer y considerando que cuando dos iones Fe^{2+} se oxidan a Fe^{3+} , una molécula de agua aparece en la fase gas y media molécula de O_2 se consume, es posible corregir el consumo de oxígeno experimental.

El segundo motivo de error se vincula con el proceso de deshidroxilación con el incremento de la temperatura [33] que puede producirse en los sistemas zeolíticos. Para estudiar este proceso en nuestros sistemas, se realizaron ensayos de TGA registrándose la pérdida de peso con la temperatura para ZLK y ZLH (Figura 3.12). En ZLH, la pérdida de agua por deshidroxilación continúa hasta 923 K y el sólido no recobra su peso original cuando es expuesto al aire a temperatura ambiente. En contraste, una completa eliminación del agua ocurre en ZLK cuando se exceden los 494 K. Además, si el sólido es enfriado por debajo de los 494 K, el agua es rápidamente reabsorbida y la

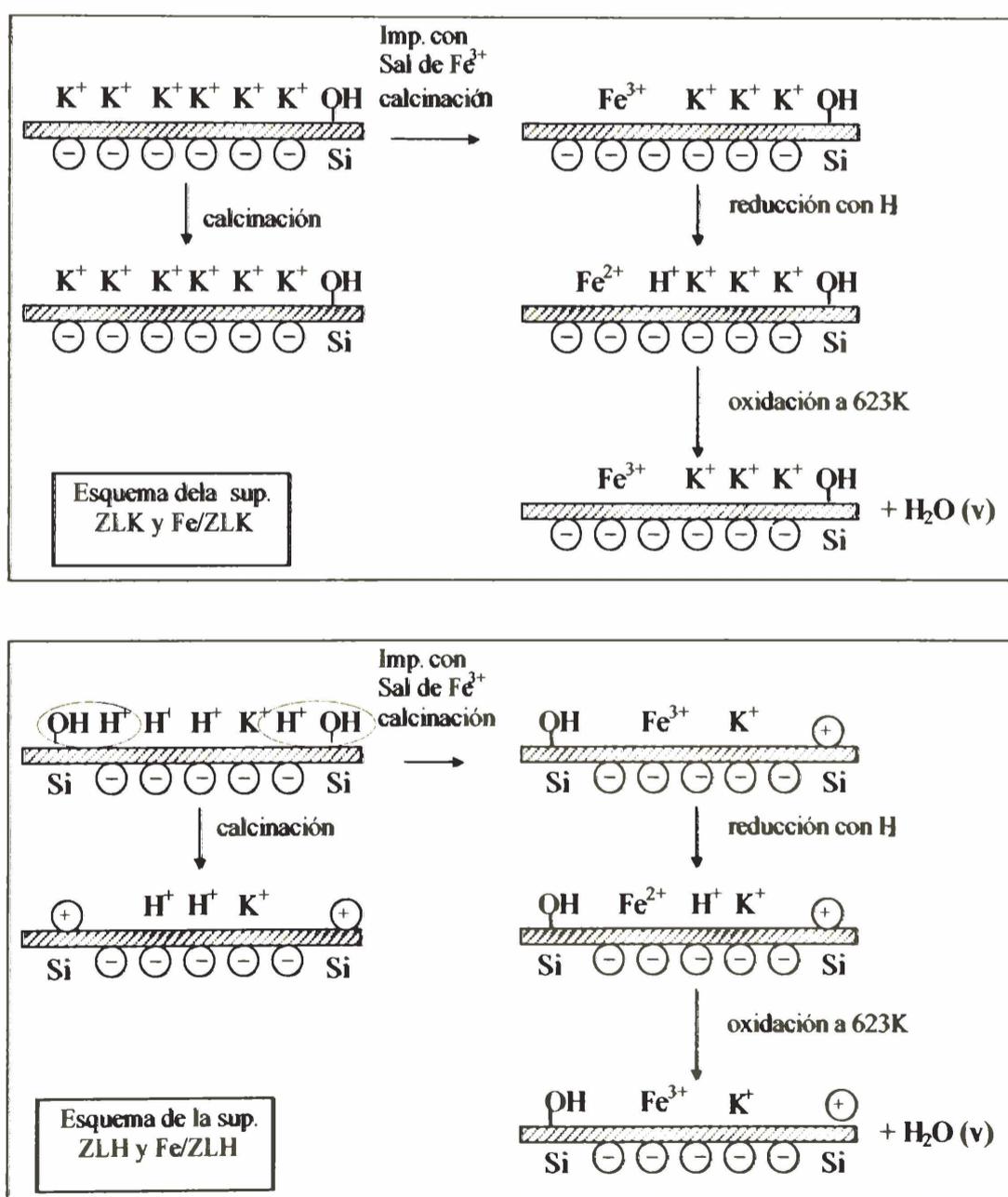


FIGURA 3.11

Representación esquemática de los procesos de reducción- oxidación y deshidroxilación de los soportes y de los catalizadores.

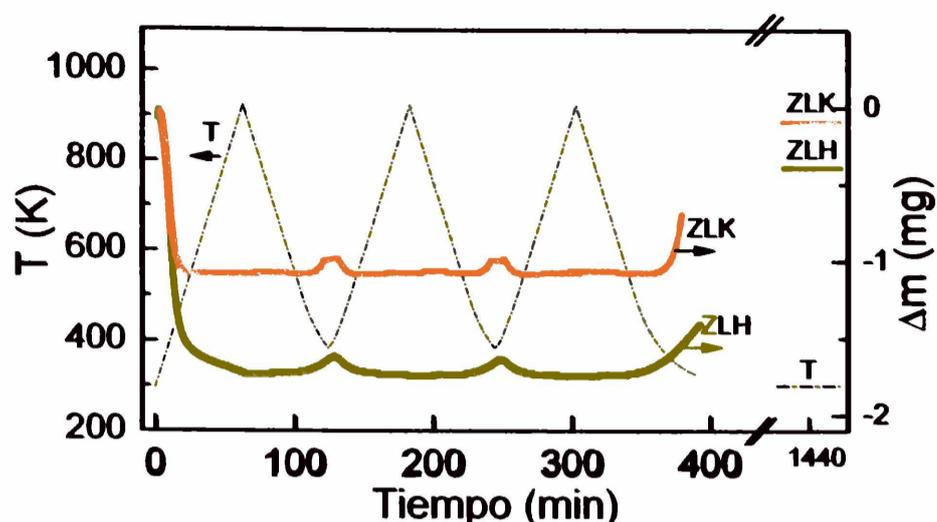


FIGURA 3.12: Ciclos de TGA de ZLK y ZLH en corriente de H_2 con 10 ppm de H_2O . La pérdida de peso de ZLH y ZLK luego de 24 h de exposición al aire a temperatura ambiente, se muestra a la derecha del esquema.

zeolita retorna a su peso original. La pérdida irreversible por deshidroxilación térmica en ZLH es del 5.8 % en peso. La presencia de hierro en Fe/ZLH reduce esta cantidad a 2.1 %. Esta diferencia podría provenir porque el Fe^{3+} está intercambiado con H^+ y consecuentemente, una disminución en el número de hidroxilos y protones vecinos, capaces de generar agua (Figura 3.11), conducen a una menor deshidroxilación en Fe/ZLH. La deshidroxilación genera sitios capaces de quimisorber O_2 . Así, ZLH quimisorbe $54 \pm 3 \mu mol O_2/g$ a 623 K. En cambio ZLK, al no experimentar deshidroxilación, no quimisorbe O_2 . De acuerdo con la descripción previa, el consumo experimental de O_2 en el sistema Fe/ZLH requiere de una corrección adicional por quimisorción de O_2 a 623 K. Para hacer esta corrección, nosotros consideramos que la deshidroxilación en Fe/ZLH es 36.2 % menor que ZLH, dato obtenido de los TGA, por lo tanto, el consumo de O_2 quimisorbido sería $20 \mu mol O_2/g$ en Fe/ZLH. Este valor fue obtenido suponiendo que existe una relación lineal entre el número de hidroxilos perdidos y el número de O_2 quimisorbidos.

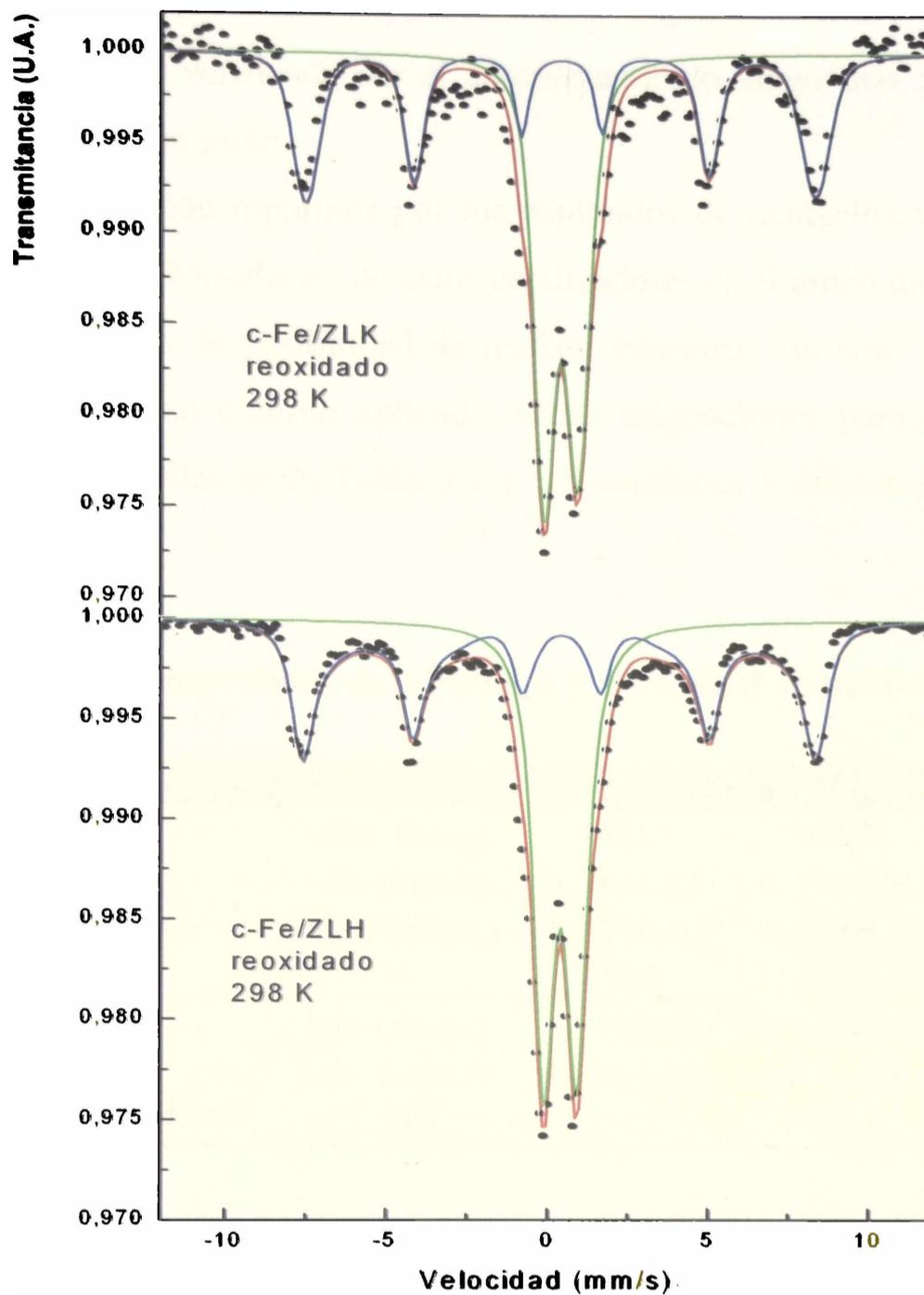


FIGURA 3.13: Espectros Mössbauer de c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH reoxidados.

Puede verse que hay un buen acuerdo entre el valor de consumo experimental de O_2 corregido y aquel calculado a partir de los resultados Mössbauer para Fe/ZLK. La concordancia entre ambos valores no es tan buena como la anterior en Fe/ZLH. Este resultado es esperable teniendo en cuenta que fue necesario realizar simultáneamente dos correcciones.

Para verificar la completa reoxidación de las muestras luego del tratamiento con O_2 a 623 K, se tomaron espectros Mössbauer de Fe/ZLK y Fe/ZLH reoxidadas (Figura 3.13). Solamente se detectaron especies de Fe^{3+} .

En la Tabla 3.3 pueden verse los parámetros hiperfinos de ambas muestras reoxidadas. Ellos pueden ser asignados a dos especies de hierro: $\gamma-Fe_2O_3$ [34] y Fe^{3+} (probablemente

intercambiado con el soporte y/o perteneciente a pequeños microcristales óxido). Boudart y col. [15] han encontrado también $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ luego de la reoxidación a 623 K. La presencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es verificada por el comportamiento magnético de las muestras: ambas son atraídas por un imán.

El cruce de la información reportada por los resultados de oxidación volumétrica con los complejos espectros Mössbauer de estos catalizadores es el único método confiable, cuando no se dispone de la posibilidad de realizar espectros “in situ” de las muestras con un campo magnético externo aplicado. Otras asignaciones para las especies de hierro, distintas de aquellas de la Tabla 3.1 y 3.2 conducen a diferencias inaceptables entre ambas técnicas.

Tabla 3.3: parámetros hiperfinos de c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH re-oxidados a 298 K

| <i>Especie</i> | <i>Parámetro</i> | <i>Fe/ZLK</i> | <i>Fe/ZLH</i> |
|--|------------------------------------|---------------|---------------|
| <i>$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$</i> | $\langle H \rangle$ (kOe) | 492±2 | 460(*) |
| | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | 0.34±0.03 | 0.34±0.01 |
| | $\langle 2\epsilon \rangle$ (mm/s) | -0.01±0.03 | -0.02±0.01 |
| | % | 45±2 | 49±1 |
| <i>Fe^{3+} intercambiado</i> | $\langle \delta \rangle$ (mm/s) | 0.34±0.02 | 0.34±0.01 |
| | $\langle \Delta \rangle$ (mm/s) | 1.05±0.03 | 1.03±0.01 |
| | % | 55±2 | 51±1 |

$\langle H \rangle$: campo hiperfino magnético promedio

$\langle \delta \rangle$: corrimiento isomérico promedio con respecto al $\alpha\text{-Fe}^0$ a 298 K

$\langle 2\epsilon \rangle$: corrimiento cuadrupolar promedio

$\langle \Delta \rangle$: desdoblamiento cuadrupolar promedio

(*): parámetros fijos en el ajuste

III.4.3- Quimisorción de CO e H_2

La quimisorción de CO fue realizada a 193 K sobre: c-Fe/ZLK, c-Fe/ZLH, p-Fe/ZLK y sobre ambos soportes tratados de la misma manera que c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH (Tabla 3.4.).

Tabla 3.4: Propiedades quimisorptivas de los sólidos

| Muestra | c-Fe/ZLK | c-Fe/ZLH | p-Fe/ZLK | ZLK | ZLH |
|---|----------|----------|----------|-----|-----|
| Consumo de CO ($\mu\text{mol/g}$) | 676 | 119 | 626 | 0 | 38 |
| Consumo de H ₂ ($\mu\text{mol/g}$) | 62 | 67 | — | 0 | 0 |
| Diámetro de Fe ⁰ (m) (nm) | 6.0-13.0 | 3.4-6.0 | — | — | — |
| Diámetro de Fe ⁰ (sp) (nm) | 1.4-2.6 | 1.4-2.6 | — | — | — |

Dos líneas rectas paralelas fueron observadas para todos los sólidos en un rango de presiones de equilibrio entre 200 y 450 Torr. La Figura 3.14 muestra isothermas de adsorción típicas de CO para c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH.

Grandes diferencias se observan entre el comportamiento quimisorptivo de c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH. El consumo de CO fue aproximadamente ocho veces superior en c-Fe/ZLK respecto a c-Fe/ZLH. Es bien sabido que los átomos de Fe⁰ quimisorben CO [6,7,14,15], sin embargo, aún cuando todos los átomos de Fe⁰ estuvieran dispersos en una monocapa sobre la superficie de c-Fe/ZLK, el consumo de CO sería de 523 $\mu\text{mol/g}$, valor mucho menor que aquel medido experimentalmente (676 $\mu\text{mol/g}$), considerando una estequiometría 2Fe:1CO. Debido a esta diferencia, se concluye que el CO se adsorbe

sobre otros sitios diferentes a los átomos de Fe⁰ superficiales.

A partir de los datos de espectroscopía Mössbauer, las especies de Fe presentes en c-Fe/ZLK son Fe⁰, Fe²⁺ (intercambiado dentro de la estructura de la zeolita) y $\alpha\text{-F}_2\text{O}_3$ y/o F₂O₃ amorfo. Ya que el CO no se quimisorbe sobre $\alpha\text{-F}_2\text{O}_3$ y/o F₂O₃ amorfo [4, 35], y dado que ZLK tampoco adsorbe CO (Tabla 3.4), el alto consumo de CO debe ser asignado a los iones Fe²⁺ intercambiados con el soporte.

Ha sido determinado que el Fe²⁺ localizado en sitios accesibles adsorbe CO en zeolitas Y y X [36, 37, 38]. Barrer y Gibbons [39] reportaron que moléculas de NH₃ no pueden entrar a los prismas hexagonales en la zeolita L. Dado que el diámetro cinético del NH₃ es menor que el de CO (0.26 y 0.38 nm, respectivamente) [40], los sitios A de la zeolita L no son accesibles al CO. Consecuentemente, la mayoría de los iones Fe²⁺ no están

localizados en sitios A en c-Fe/ZLK, confirmando los resultados Mössbauer de la sección III.4.1.

Los experimentos de quimisorción de CO incluyen un tratamiento de vacío previo, a alta temperatura, como fue descrito en la sección III.3.1.a. De acuerdo con Fitch y Rees [22], estas condiciones conducen a la eliminación de las moléculas de agua que están enlazadas a los Fe^{2+} en los sitios D y estos iones se mueven hacia los sitios E (ubicados entre dos sitios D). Cuando la muestra es expuesta a la atmósfera de CO, una

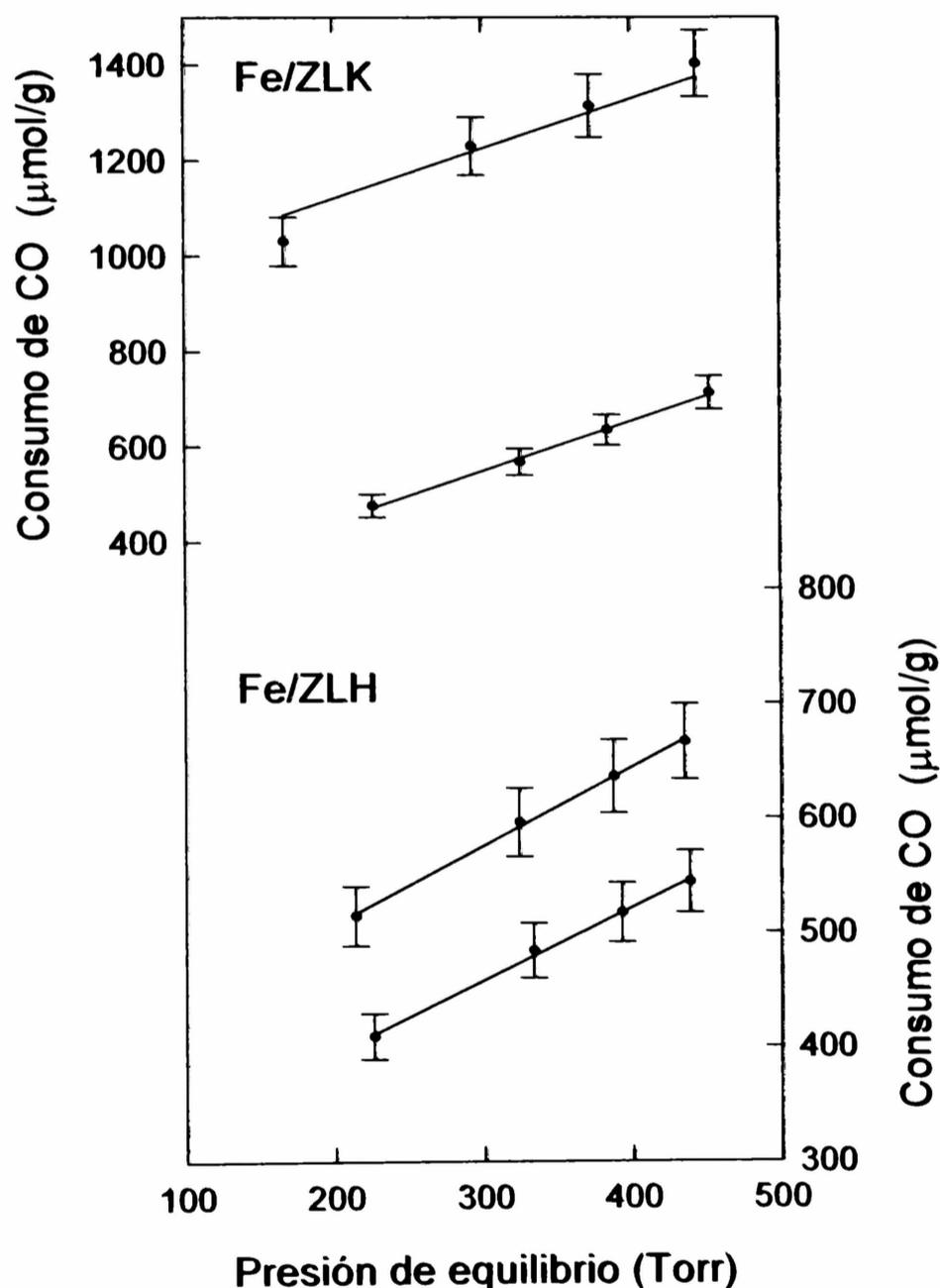


Figura 3.14

Isotermas de adsorción de CO a 193 K para c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH.

migración de iones Fe^{2+} de los sitios E a los sitios D es inducida para posibilitar una coordinación favorable. Evidentemente, en el sistema c-Fe/ZLK hay mucha más adsorción de CO sobre Fe^{2+} que cuando estos iones están presentes en sistemas tales como Fe/MgO [4]. Por lo tanto, los iones Fe^{2+} localizados en sitios D en la zeolita L, todos ellos expuestos a la fase gas, requieren dos ligandos (H_2O , CO, etc.) además de los átomos pertenecientes a la red, para alcanzar su mínimo nivel de energía potencial. Este análisis está en concordancia con los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer para la posición del Fe^{2+} en el sistema c-Fe/ZLK.

ZLH quimisorbe CO (Tabla 3.4), esta adsorción podría estar relacionada con la deshidroxilación irreversible que tiene lugar en esta zeolita, que genera sitios capaces de quimisorber CO. Estos sitios también son capaces de quimisorber O_2 (Sección III.4.2). Cuando este consumo de CO es restado del obtenido por c-Fe/ZLH, el resultado es ocho veces menor que el de c-Fe/ZLK, aunque las especies de hierro son las mismas y sus porcentajes son similares (Sección III.4.1). Por lo tanto, se concluye que la mayoría del Fe^{2+} en c-Fe/ZLH está localizado en sitios inaccesibles al CO (sitios A). Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos por espectroscopía Mössbauer (Sección III.4.1).

El tiempo necesario para alcanzar la presión de equilibrio en los experimentos de quimisorción de CO fue alrededor de 30 veces mayor en c-Fe/ZLK que en c-Fe/ZLH (60 vs. 2 h para el primer punto). Cualquier impedimento difusional debiera ser muy similar para ambas muestras. Por lo tanto, la diferencia debe estar generada por la migración de iones Fe^{2+} de los sitios E a los sitios D, como ya fue descrito. Este proceso parece termodinámicamente posible, pero cinéticamente lento en c-Fe/ZLK. Esta situación es diferente en c-Fe/ZLH debido a la inaccesibilidad del CO en los prismas hexagonales.

Para verificar que en c-Fe/ZLK, el alto consumo de CO es producido por la presencia de iones Fe^{2+} en sitios D, se obtuvieron espectros Mössbauer de las muestras en contacto con CO (c-Fe/ZLK+CO y c-Fe/ZLH+CO) a 298 y 193 K (Figura 3.15). La temperatura de 193 K fue elegida porque corresponde a los experimentos de adsorción de CO. Los espectros muestran un sextete magnético y una señal central intensa y fuertemente solapada a ambas temperaturas. Los espectros a 298 K son similares a aquellos correspondientes a las muestras reducidas en atmósfera de H_2 (Sección III.4.1).

c-Fe/ZLH+CO fue interpretado en términos de la superposición de un sextete magnético, un doblete paramagnético y un singlete, de la misma manera que c-Fe/ZLH en atmósfera de H₂. Sin embargo, para c-Fe/ZLK+CO no fue posible realizar el mismo ajuste que para c-Fe/ZLK en H₂.

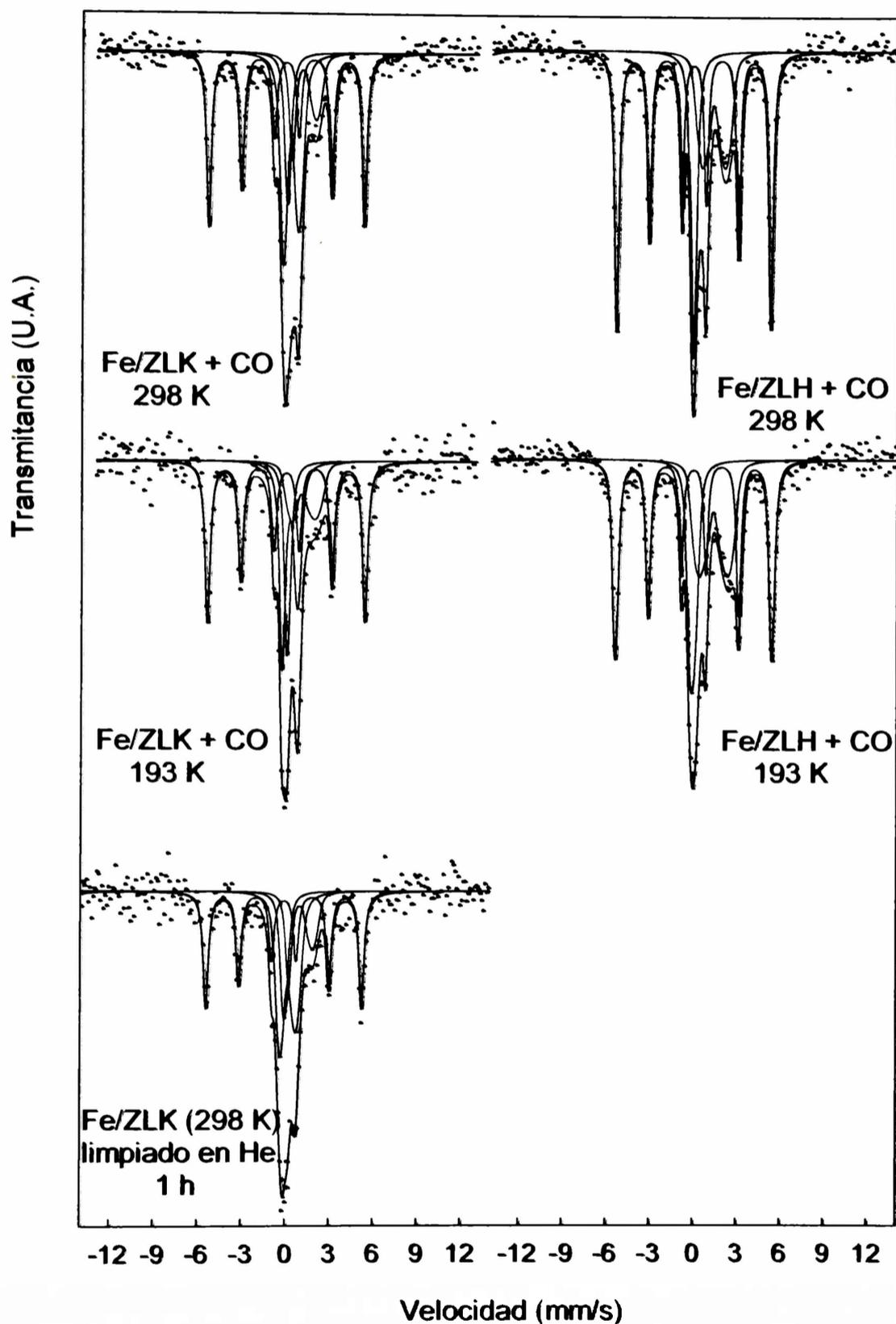


Figura 3.15

Espectros Mössbauer de las muestras c-Fe/ZLK+CO y c-Fe/ZLH+CO a ambas temperaturas

Para obtener los ajustes correctos, fue necesario un doblete adicional. Hay tres razones que justifican la presencia de esta nueva interacción, asignada al CO adsorbido sobre los iones Fe^{2+} y que será denominada como CO-Fe^{2+} :

a) La mejora en el ajuste : $\chi^2_{298\text{K}}$ cambia de 1.956 a 1.004 y $\chi^2_{193\text{K}}$ disminuye de 1.490 a 1.096 cuando se agrega un doblete de CO-Fe^{2+} .

b) El tratamiento de la muestra con CO a 298 K, no puede producir un mayor grado de reducción a Fe^0 . Sin embargo, si en c-Fe/ZLK+CO no se incluye el doblete CO-Fe^{2+} el porcentaje de Fe^0 aumenta un 40%. Este valor no está en acuerdo con los resultados de oxidación volumétrica (Sección III.4.2).

Tabla 3.5: Parámetros hiperfinos Mössbauer

| Temp. | Especies | Parámetros | c-Fe/ZLK+CO | c-Fe/ZLH+CO | c-Fe/ZLK+CO+1h en flujo de He |
|-------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| 298K | Fe^0_{m} | <H> (kOe) | 330±1 | 33.1±0.1 | 330±1 |
| | | <δ> (mm/s) | 0.01±0.01 | 0.00±0.01 | 0.01±0.01 |
| | | <2ε> (mm/s) | 0.00* | 0.00* | 0.00* |
| | Fe^0_{sp} | <δ> (mm/s) | 0.08±0.03 | -0.03±0.01 | 0.04±0.03 |
| | Fe^{2+} | <δ> (mm/s) | 1.19±0.09 | 1.39±0.07 | 1.13±0.18 |
| | | <Δ> (mm/s) | 1.62±0.18 | 1.53±0.14 | 1.61±0.39 |
| | CO-Fe^{2+} | <δ> (mm/s) | 0.33±0.02 | — | 0.28±0.03 |
| | | <Δ> (mm/s) | 1.04±0.06 | — | 1.06±0.14 |
| 193K | Fe^0_{m} | <H> (kOe) | 334±1 | 335±1 | — |
| | | <δ> (mm/s) | 0.06±0.01 | 0.05±0.01 | — |
| | | <2ε> (mm/s) | 0.00* | 0.01* | — |
| | Fe^0_{sp} | <δ> (mm/s) | 0.11±0.02 | -0.02±0.01 | — |
| | Fe^{2+} | <δ> (mm/s) | 1.05±0.31 | 1.43±0.05 | — |
| | | <Δ> (mm/s) | 1.63±0.61 | 1.82±0.09 | — |
| | CO-Fe^{2+} | <δ> (mm/s) | 0.30±0.03 | — | — |
| | | <Δ> (mm/s) | 1.06±0.07 | — | — |

<H>: campo hiperfino magnético promedio

<δ>: corrimiento isomérico promedio con respecto al $\alpha\text{-Fe}^0$ a 298 K

<2ε>: corrimiento cuadrupolar promedio

<Δ>: desdoblamiento cuadrupolar promedio

(*): parámetros fijos en el ajuste

c) No incluir el doblete en el ajuste conduce a parámetros Mössbauer sin significado físico.

Los valores de los parámetros hiperfinos a 298 y 193 K son característicos de Fe^0 magnético, Fe^0 superparamagnético y Fe^{2+} para c-Fe/ZLH+CO. Las mismas especies y el doblete asignado a especies de CO-Fe^{2+} con un valor de corrimiento isomérico ubicado entre valores de Fe^{2+} de bajo spin y Fe^{3+} se encontró para c-Fe/ZLK+CO (Tabla 3.5). Dado que el porcentaje de Fe^0 permanece constante después de la quimisorción de CO, una posible oxidación por un manipuleo inapropiado fue descartada en c-Fe/ZLK. Un comportamiento similar fue observado por Aparicio y col. [41] cuando adsorbieron moléculas de NO sobre un sistema de Fe/zeolita. Dos tipos diferentes de especies de hierro aparecen: mono y dinitrosilo. El corrimiento isomérico del dinitrosilo de hierro tiene valores ubicados entre aquellos de Fe^{2+} de alto spin y Fe^{3+} , indicando que los dos ligandos del NO pueden cambiar ya sea el estado de oxidación o el estado de spin de los cationes hierro. Por lo tanto el CO se comporta de igual forma que el NO cuando se coordina al Fe^{2+} .

En c-Fe/ZLK, la disminución de la señal de Fe^{2+} está acompañada con la simultánea aparición de la señal de CO-Fe^{2+} . Por lo tanto, esta señal provendría de la acción del CO sobre los iones accesibles de Fe^{2+} , confirmando que el 62% del total de iones Fe^{2+} está localizado en sitios D (Tabla 3.6).

La ausencia de la señal de CO-Fe^{2+} en c-Fe/ZLH+CO confirma que la mayoría de los iones Fe^{2+} en este catalizador están localizados en sitios inaccesibles al CO (sitios A). La ubicación preferencial de los iones Fe^{2+} en sitios D en c-Fe/ZLK y en sitios A en c-Fe/ZLH está en acuerdo con las asignaciones hechas en la Sección III.4.1.

La discusión previa demuestra que la quimisorción de CO es un método inadecuado para determinar el número de átomos de Fe^0 superficiales en el sistema Fe/zeolita L en contraste con otros sistemas soportados como Fe/MgO, Fe/C, Fe/SiO₂, Fe/Al₂O₃ [4,7,9,11,15]. Para titular los sitios metálicos, fue necesario usar H₂. Los resultados pueden observarse en la Tabla 3.4 y las isotermas de adsorción de H₂ se muestran en la Figura 3.16.

Fueron llevados a cabo diferentes métodos de adsorción de H₂. Inicialmente, seleccionamos la técnica de desorción de Bartholomew [3], no obteniéndose resultados reproducibles, posiblemente debido al bajo contenido de hierro de nuestras muestras.

Tabla 3.6: Especies de hierro presentes en los sólidos a 193K y sus porcentajes

| Muestra | c-Fe/ZLK+CO | c-Fe/ZLH+CO |
|-------------------|-------------|-------------|
| $Fe^0(m)$ (%) | 47±2 | 51±3 |
| $Fe^0(sp)$ (%) | 13±3 | 20±3 |
| Fe^{2+} (%) | 15±2 | 29±3 |
| CO- Fe^{2+} (%) | 25±4 | — |

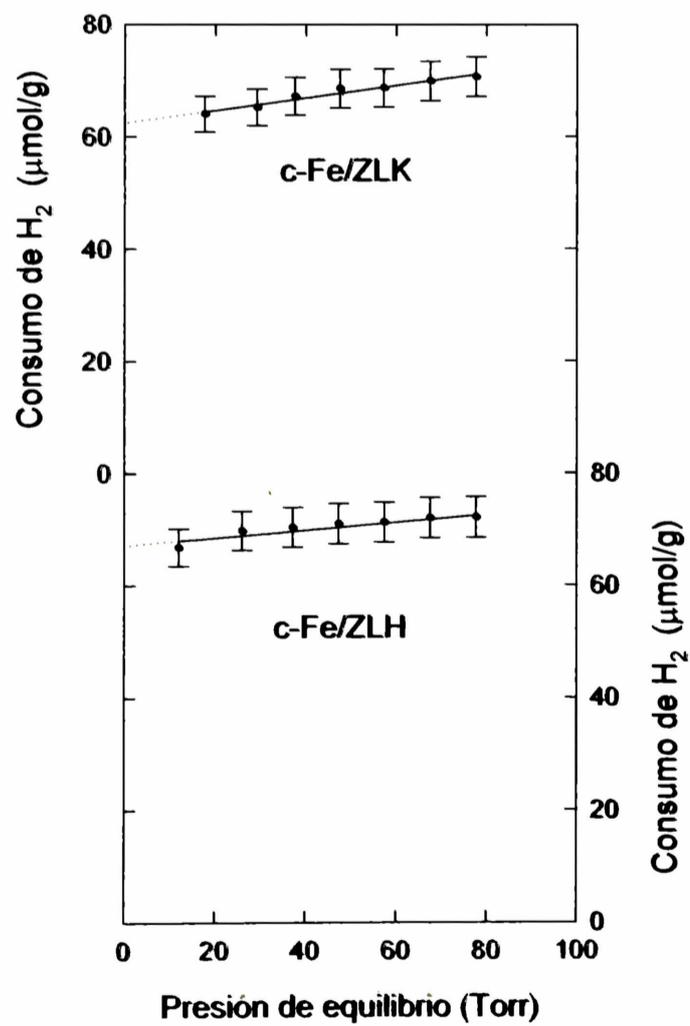


Figura 3.16

Isotermas de adsorción de H₂ a 673 K para c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH

La adsorción de hidrógeno es un proceso activado y complicado en pequeñas partículas de hierro [3,4,7]. Por este motivo, en nuestras muestras se adsorbe de manera despreciable en el rango de 298-373 K (Fig. 3.17). Al aumentar la temperatura comienza a crecer la cantidad quimisorbida hasta alcanzar un valor máximo a 673 K (Figura 3.17). Un comportamiento muy similar fue obtenido por Tøpsoe y col. [4] para partículas de hierro de 1.5 nm en el sistema Fe/MgO. Por esta razón, se seleccionó como temperatura de operación 673 K y se hicieron isotermas completas entre 10 y 600 Torr.

Los métodos para la evaluación del volumen de monocapa son esencialmente empíricos y todos ellos dependen de la suposición de que los datos han sido tomados en un rango de presiones donde el consumo de H₂ es una función débil de la presión y que la región de saturación corresponde aproximadamente a la formación de una monocapa [42]. En nuestro sistema se determinó experimentalmente que estas condiciones se verifican en el rango de 10 a 80 Torr (Fig. 3.16).

En la Tabla 3.4, puede verse que ninguno de los soportes adsorbe H₂ en este rango de presiones y que los consumos para c-Fe/ZLH y c-Fe/ZLK son similares. Suponiendo que los átomos de hidrógeno se quimisorben únicamente sobre los átomos de Fe⁰

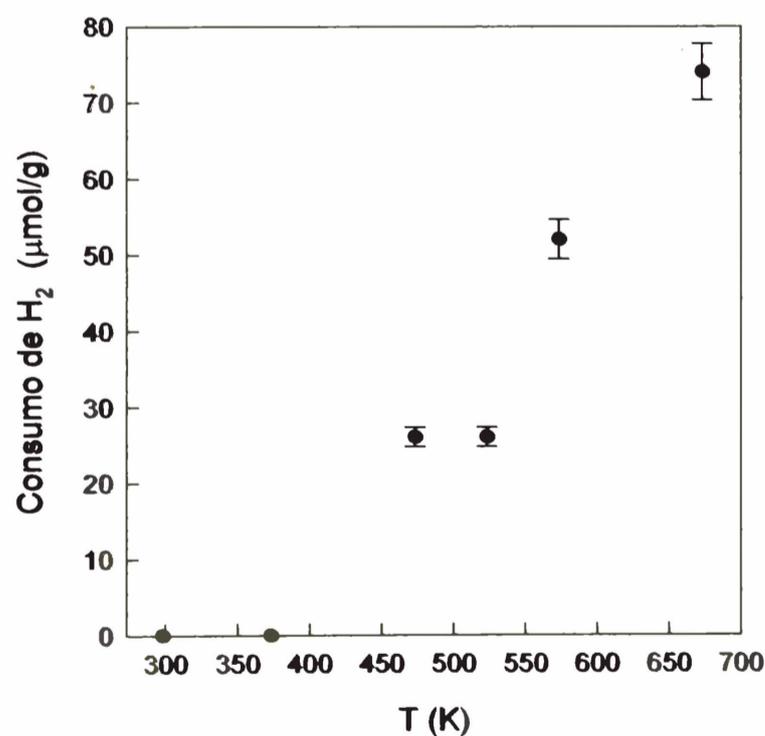


Figura 3.17

Isobara de quimisorción de H₂ para c-Fe/ZLK

superficiales y considerando que hay dos fracciones de cristales de Fe⁰ (Sección III.4.1),

es posible estimar los valores de diámetro promedio. Suponiendo forma semiesférica (este es un buen modelo si el metal “moja” al soporte), la fracción de microcristales localizada dentro de la estructura de la zeolita no puede exceder 1.4 nm de diámetro (cuando ellos están en los canales) o 2.6 nm (cuando ellos están en las cajas). Esta fracción es superparamagnética ($\text{Fe}^0(\text{sp})$) en el espectro Mössbauer de ambas muestras (Sección III.4.1) y los porcentajes fueron obtenidos a partir de los espectros. Por Espectroscopía Mössbauer no es posible determinar cual es el porcentaje de cristales de 1.4 y de 2.6 nm. Por lo tanto, se supuso que la totalidad de la fracción superparamagnética es de 1.4 o de 2.6 nm. Con esta suposición y considerando una estequiometría de $\text{Fe}:\text{H}=1:1$ se calcularon los consumos teóricos de H_2 máximo y mínimo respectivamente para la fracción ubicada en el interior de los canales y/o cajas de la zeolita. Luego, restando estas cantidades del consumo de H_2 experimental, se obtiene el rango de consumos de H_2 quimisorbido por la fracción magnética de cristales de Fe^0 ($\text{Fe}^0(\text{m})$) localizada fuera de la estructura de la zeolita. El rango de diámetros promedio calculado para esta fracción se observa en la Tabla 3.4.

Combinando las medidas de quimisorción de CO e H_2 y espectroscopía Mössbauer y contenido total de hierro, se puede determinar la estequiometría de CO-Fe^{2+} para el sistema c-Fe/ZLK. Restando al consumo de CO, el consumo de H_2 de los átomos de Fe^0 , obtenemos el CO quimisorbido por parte de los iones Fe^{2+} localizados en los sitios D (614 $\mu\text{mol/g}$). Dado que el 62% del Fe^{2+} está localizado en sitios D, determinado por espectroscopía Mössbauer, calculamos una relación $\text{CO}:\text{Fe}^{2+}=2.4:1$. Este resultado confirma que dos ligandos CO producen el movimiento de un Fe^{2+} del sitio E al sitio D, enlazándose a él.

Cuando esta metodología es aplicada al sistema c-Fe/ZLH, nosotros estimamos una baja cantidad de CO adsorbida sobre los Fe^{2+} localizados en sitios D (14 $\mu\text{mol/g}$). Suponiendo la misma estequiometría para el Fe^{2+} , que la del sistema c-Fe/ZLK, solamente el 0.8% del contenido total de hierro estaría en sitios D. Por lo tanto, la señal CO-Fe^{2+} no podría detectarse por espectroscopía Mössbauer.

Otro aspecto interesante del sistema Fe/ZLK es la coincidencia en el consumo de CO entre el precursor óxido (626 $\mu\text{mol/g}$) y el Fe^{2+} en la muestra reducida (614 $\mu\text{mol/g}$). Ya que los cristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no quimisorben el CO, este consumo es debido a los iones Fe^{3+} intercambiados en los sitios D de la zeolita L. Por lo tanto, la estequiometría de la adsorción para el CO sobre Fe^{3+} es la misma que para el Fe^{2+} . Esto demuestra que

ambos iones son capaces de coordinarse con dos moléculas de CO luego de la eliminación del agua a través de un tratamiento térmico en vacío.

Finalmente, una adsorción fuerte del CO sobre el Fe^{2+} en c-Fe/ZLK se verificó por espectroscopía Mössbauer luego de limpiar la superficie del sólido en corriente de He a 698 K por 1h. La Figura 3.15 muestra el espectro de c-Fe/ZLK a 298 K luego de la limpieza. Las especies de Fe presentes y sus porcentajes son las mismas que en la muestra c-Fe/ZLK+CO a 298 K, mostrando que un tratamiento térmico severo no es suficiente para eliminar el CO quimisorbido.

III.5 - Conclusiones.

- ◆ La espectroscopía Mössbauer en atmósfera controlada a baja temperatura es una técnica adecuada para caracterizar sistemas complejos de hierro reducido soportado, si es usada conjuntamente con oxidación volumétrica apropiadamente corregida.

Cuando estas técnicas son aplicadas al sistema Fe/zeolita L, se encuentran las siguientes conclusiones:

- ◆ Ambos catalizadores presentan las mismas especies, con porcentajes muy similares: Fe^0_{sp} , Fe^0_m y Fe^{2+} intercambiado con el soporte y una pequeña fracción óxido que en c-Fe/ZLK es $\alpha-Fe_2O_3$ y/o Fe_2O_3 amorfo y en c-Fe/ZLH es Fe_3O_4 .
- ◆ Si bien en p-Fe/ZLK se obtuvo una gran cantidad de cristales de óxido en el interior de la estructura de la zeolita con respecto a p-Fe/ZLH, luego del proceso de reducción, la ubicación de los cristales de Fe^0 resultó muy similar en ambos sólidos. Este resultado indica que, durante la reducción ocurre una migración mas importante de cristales fuera de los poros en c-Fe/ZLK respecto de c-Fe/ZLH, a pesar de la suave rampa de calentamiento utilizada (2 K/min). Este fenómeno estaría vinculado a la generación de importantes fuerzas electrostáticas repulsivas que surgirían durante las etapas intermedias de la reducción.
- ◆ Los iones Fe^{2+} intercambiados con la zeolita, están localizados preferencialmente en sitios D en c-Fe/ZLK y en sitios A en c-Fe/ZLH.

El estudio del sistema Fe/zeolita L a través de la combinación de las técnicas de quimisorción de CO e H_2 y espectroscopía Mössbauer nos permitió concluir lo siguiente:

- ◆ La quimisorción de CO es un método inapropiado para determinar la cantidad de átomos de Fe^0 superficial en c-Fe/ZLK.

- ◆ En Fe/ZLK, el Fe^{2+} y el Fe^{3+} localizados en sitios D, pueden quimisorber CO fuertemente con una estequiometría $\text{Fe}:\text{CO}=1:2$.
- ◆ Las medidas de quimisorción de CO confirman la localización preferencial de los iones Fe^{2+} intercambiados con el soporte en ambas muestras: sitios D para el Fe^{2+} en c-Fe/ZLK y sitios A para el Fe^{2+} en c-Fe/ZLH.
- ◆ La quimisorción de H_2 a 673 K en un rango de presiones entre 10 y 80 Torr resulta adecuada para medir el área metálica del hierro en las muestras c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH.
- ◆ En ambos sólidos 10-15 % del Fe total se encuentra como Fe^0 ubicado en el interior de los canales y/o cajas de la zeolita con diámetros entre 1.4 y 2.6 nm. Alrededor del 45 % del Fe total se encuentra en la superficie externa de la zeolita con valores de diámetro entre 6.0 y 13.0 nm en c-Fe/ZLK y entre 3.5 y 6.0 nm en c-Fe/ZLH.

- [1].- Weatherbee, G.D., Rankin, J.L., and Bartholomew, C.H.; *Appl. Catal.*, **11**, 73 (1984).
- [2].- Rankin, J.L., and Bartholomew, C.H.; *J. Catal.*, **100**, 533 (1986).
- [3].- Bartholomew, C.H.; “*Hydrogen Effects in Catalysis*”, Paál, Z. and Menon, P.G. (Eds.), p. 139, Marcel Dekker Inc. (1988).
- [4].- Tøpsoe, H., Tøpsoe, N., Bohlbro, H. and Dumesic, J.A.; “*New horizons in Catalysis, Part A*”, Seiyama T. and Tanabe, K. (eds). Elsevier Scientific Publishing Company (1980).
- [5].- Bianchi, D., Borcar, S., Teule-Gay, F. and Bennett, C.O.; *J. Catal.*, **82**, 442 (1983).
- [6].- Brunauer, S. and Emmett, P.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1732 (1940).
- [7].- Jung, H.J., Vannice, M.A., Mulay, L.N., Stanfield, R.M. and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **76**, 208 (1982).
- [8].- Dumesic, J.A., Tøpsoe, H. and Boudart, M.; *J. Catal.*, **37**, 513 (1975).
- [9].- Bianchi, D., Borcar, S., Teule-Gay, F. and Bennett, C.O.; *J. Catal.*, **82**, 442 (1983).
- [10].- Amelse, J.A., Schwartz, L.H., Butt, J.B., *J. Catal.*, **72**, 95 (1981).
- [11].- Bartholomew, C.H., *Catal. Lett.* **7**, 27 (1990).
- [12].- Webb, P.A. and Orr, C.; “*Methods in Fine Particle Technology*”, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA 30093 U.S.A.
- [13].- Brunauer, S. and Emmett, P.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1754 (1935).
- [14].- Emmett, P.H. and Brunauer, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1553 (1937).
- [15].- Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J.A., Khammouma, S., and Topsøe, H.; *J. Catal.*, **37**, 486 (1975).
- [16].- Travis, J.C. and Spijkerman, J.J.; “*Mössbauer Effect Methodology*”, I. Gruverman (Ed.), Vol. 4. Plenum, New York (1968).
- [17].- Clausen, B.S., Mørup, S., Nielsen, P., Thrane, N. and Tøpsoe, H.; *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **12**, 439 (1979).
- [18].- Delgass, W.N., Chen, L.Y. and Vogel, G.; *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 968 (1976).
- [19].- Marchetti, S.G., Alvarez, A.M., Mercader, R.C. and Yeramián, A.A.; *Latin Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.*, **17**, 327 (1987).
- [20].- Mercader, R.C., Terminiello, L., Long, G.J., Reichel, D.G., Dickhaus, K., Zysler, R., Sanchez, R. and Tovar, M.; *Phys. Rev. B*, **42**, 1, 25 (1990).

- [21].- Wivel, C., Mørup, S; *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **14**, 605 (1981).
- [22].- Fitch, F.R., Rees, L.V.C.; *Zeolites* **2**, 33 (1982).
- [23].- Vandenberghe, R.E., de Bakker, P.M.A., De Grave, E.; *Hyperfine Interact.* **83**, 29 (1994).
- [24].- Bødker, F., Mørup, S, Pedersen, M.S., Svedlindh, P., Jonsson, G.T., Garcia-Palacios, J.L., Lazaro, F.J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **925**, 177 (1998).
- [25] Lin T., Northwestern University, Ph. D., University Microfilms International, 300 N. Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106 (1984).
- [26].- Berry, F.J, Skinner, S. and Thomas, M.F.; *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 215(1998).
- [27].- Greenwood, N.N., y Gibb, T.C., Mössbauer Spectroscopy- Chapman and Hall Ltd. London (1971).
- [28].- Barrer, R.M., Villiger, H., *Z. Kristallogr.* **128**, 352 (1969).
- [29].- Rees, L.V.C., Newell, P.A., Molecular Sieves II, in: J.R. Katzer (Ed.), A.C.S. Symposium 40, Washington DC, USA, 1977, p.166.
- [30].- Breck, D.W., Flanigen, E.M., Mol. Sieves, *Soc. Chem. Ind. London* 47 (1968).
- [31].- Aparicio, L.M., Ulla, M.A., Millman, W.S., Dumesic, J.A., *J. Catal.* **110**, 330 (1988).
- [32].- Travis, J.C., Spijkerman, J.J., in: I. Gruverman (Ed.), *Mössbauer Effect and Methodology* vol. 4 Plenum, New York, 1968.
- [33].- Barrer, R.M., Galabova, I.M., Am. Chem. Soc., *Adv. Chem. Ser.* **121**, 356 (1973).
- [34].- da Costa, G.M., De Grave, E., Vandenberghe, R.E., *Hyperfine Interact.*, **117**, 207 (1998).
- [35].- Cagnoli, M.V., Marchetti, S.G., Gallegos, N.G., Alvarez, A.M., Mercader, R.C. and Yeramian, A.A., *J. Catal.* **123**, 21 (1990).
- [36].- Wichterlová, B., Kuvelková, L., Nováková, J., Jíru, P. in: P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, P. Jíru, G. Schultz (Eds.), *Metal Microstructures in Zeolites in Studies in Surface Science and Catalysis, Preparation-Properties-Applications* vol. 121982, p. 143.
- [37].- Aparicio, L.M., Dumesic, J.A., Fang, S.M., Long, M.A., Ulla, M.A., Millman, W.S., Keith Hall, W., *J. Catal.* **104**, 381 (1987).
- [38].- Rabic, V.M., Hercigonja, R.V., Dondur, V.J., *Microporous Mesoporous Mater.*

27, 27 (1999).

[39].- Barrer, R.M., Gibbons, R.M., *J. Chem. Soc.*, **59, 2569 (1963).**

[40].- Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.

[41].- Aparicio, L.M., Keith Hall, W., Fang, S.M., Ulla, M.A., Millman, W.S., Dumesic, J.A., *J. Catal.* **108, 233 (1987).**

[42].- Anderson, J.R., in: *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, 1975, p.315.

CAPITULO IV: MEDICION DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE c- Fe/ZLK y c-Fe/ZLH.

IV.1 - Introducción

Si bien, como ya fue explicado previamente (Capítulos II y III), el conocimiento preciso de la estructura del catalizador es la herramienta fundamental que permite mejorar su “performance”, serán los resultados de actividad y selectividad, que se obtienen cuando el catalizador es probado en las condiciones de reacción, los que determinarán la utilidad y bondad del mismo. De esto se desprende la importancia que poseen los resultados presentados en este capítulo.

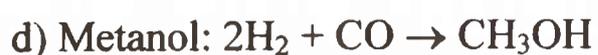
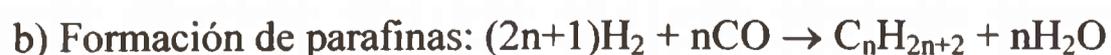
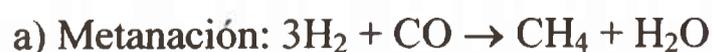
IV.2 - Consideraciones teóricas.

De todas las reacciones que pueden ocurrir durante la síntesis de Fischer-Tropsch, resultarán favorecidas las que conducirán a una disminución de energía libre bajo la diferente combinación de parámetros de reacción empleados para la síntesis. En una extensa revisión de la termodinámica de la reacción de Fischer-Tropsch, Anderson [1] encontró que las reacciones que poseen energía libre negativa (en el rango de 473 a 623 K) son las que se enumeran a continuación:

- 1.-Formación de parafinas, olefinas y alcoholes por hidrogenación directa de CO.
- 2.-Hidrogenación de olefinas y alcoholes, para formar parafinas.
- 3.-Reacción de olefinas y alcoholes con CO para dar compuestos de alto peso molecular.
- 4.-Formación de carburos.

Podemos clasificar en tres tipos las posibles reacciones que ocurren durante la síntesis de Fischer-Tropsch:

I.-Reacciones primarias:

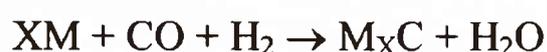
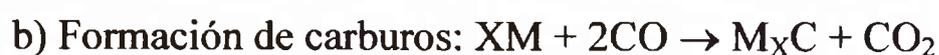




II.-Reacciones secundarias.



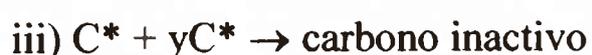
III.- Reacciones colaterales.



Los mecanismos de reacción propuestos para explicar el comportamiento de los catalizadores de Fe en esta síntesis son numerosos. Para su verificación se han utilizado técnicas tales como la de marcado radiactivo. Tres son los mecanismos propuestos que merecen mayor atención:

1- Modelo del carburo: en este modelo se propone para la síntesis de Fischer-Tropsch, que el Fe no es el componente activo del catalizador, sino que el catalizador real tiene una estructura de carburo de hierro másico con sitios activos sobre la superficie. Este modelo es adoptado por varios autores [2, 3, 4] y en particular por Raupp y Delgass [3], quienes mediante el uso de la espectroscopía Mössbauer “in situ”, encontraron una relación “quasi” lineal entre el incremento de la actividad en la síntesis y el grado de extensión de la carburización.

2- Modelo de la competición: en este modelo se considera que los átomos de Fe^0 sobre la superficie del catalizador son los sitios activos [5]. Posterior a la adsorción y disociación del CO y del H_2 hay tres reacciones posibles que involucran al carbono superficial C^* :



La primera de estas reacciones implica la difusión del carbono dentro del Fe metálico y se sabe que este proceso es muy rápido ($E_a = 10-16 \text{Kcal/mol}$). De esta forma, en las primeras etapas de la reacción la mayoría de los átomos de carbono se consumen en la reacción de carburización i). A medida que progresa la carburización del Fe, más C^* permanece en la superficie y está disponible para la síntesis de hidrocarburos (reacción ii) o para la desactivación (reacción iii). Por lo tanto, la velocidad de la segunda reacción debe pasar por un máximo. Las reacciones son competitivas siempre que la disociación del CO sea más lenta que la carburización.

3. Modelo de la activación lenta: se propone que la adsorción y disociación del CO son más rápidas que todas las reacciones subsiguientes, de esta forma hay suficiente carbono presente en la superficie del catalizador como para cumplir con los requerimientos de la carburización y la síntesis de hidrocarburos [5]. Por consiguiente, estos procesos son autónomos. Se supone que la hidrogenación ocurre en complejos superficiales constituidos por átomos de C, H, y Fe con una cierta configuración. La actividad inicial para la reacción de Fischer-Tropsch es baja ya que estos compuestos se forman a baja velocidad. Dicho de otra manera el Fe superficial es activado lentamente. Los tres modelos coinciden en que la desactivación se produce por el bloqueo de sitios catalíticamente activos por carbono inactivo y posiblemente por hidrocarburos de alto punto de ebullición.

Aunque hasta el momento no se ha establecido fehacientemente el mecanismo de la reacción, Niemantsverdriet y col. [6] analizando los resultados experimentales de distintos autores [7, 8, 9, 10], concluyeron que el modelo que mejor representa el comportamiento de los catalizadores de Fe y su actividad durante la síntesis de Fischer-Tropsch es el de la competición.

IV.3 – Equipos y ensayos realizados.

Con la intención de realizar las medidas de actividad y selectividad de los catalizadores en estudio se construyó el equipo que se muestra en la Figura 4.1 y que consta de las siguientes partes:

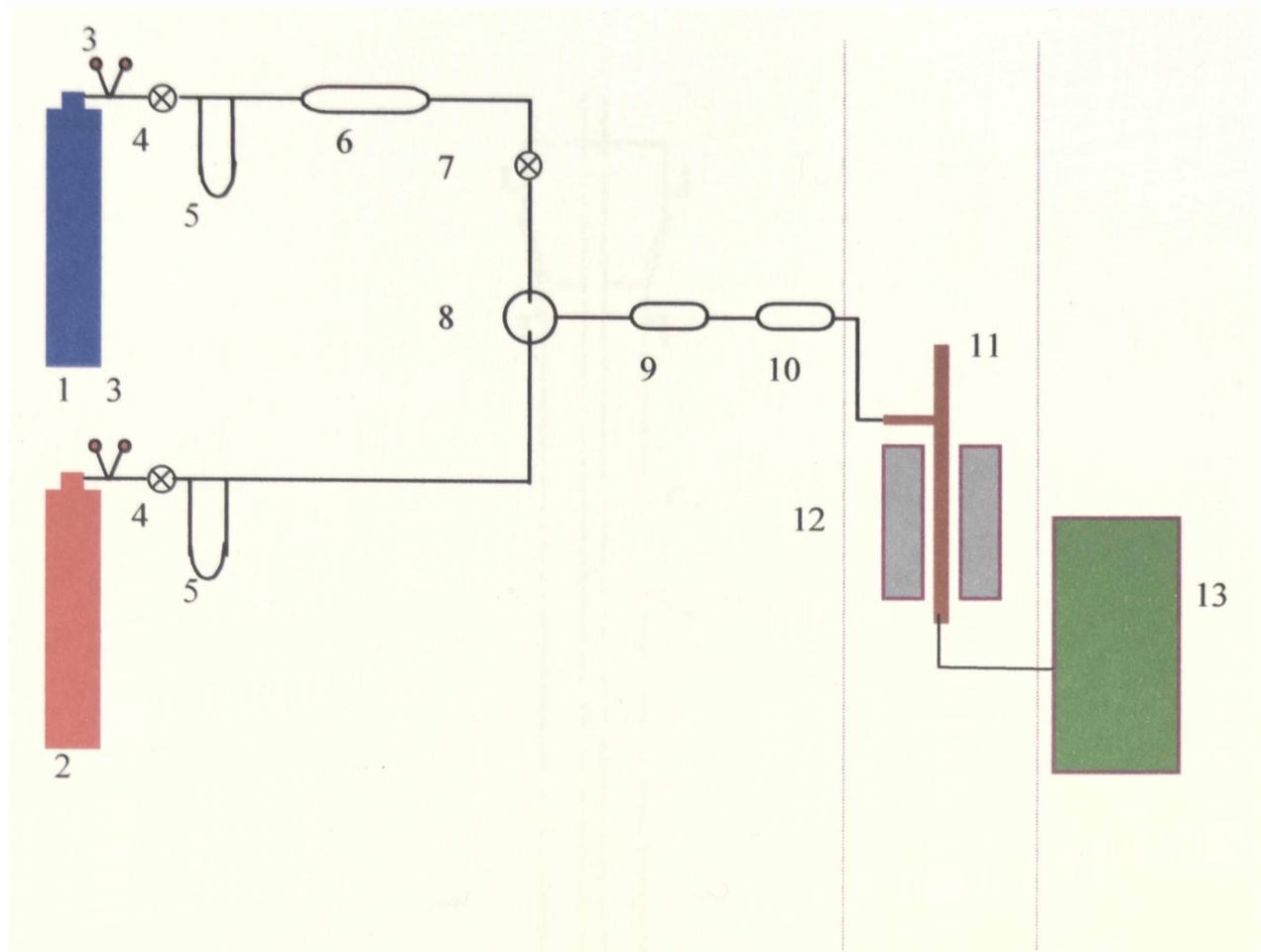


Figura 4.1: Esquema del equipo de medidas de actividad y selectividad:

1 y 2 tubos de alimentación de CO e H₂, 3 manoreductores, 4 válvulas aguja, 5 caudalímetros capilares, 6 trampa de carbonilos, 7 válvula “on-off”, 8 mezclador de gases, 9 purificador de Pd para O₂, 10 deshidratador de tamiz molecular 4A, 11 reactor, 12 horno, 13 cromatógrafo.

1.- Reactor diferencial y horno.

Se eligió trabajar con un reactor diferencial y con flujo pistón para simplificar el tratamiento posterior de los resultados.

De esta forma, un reactor tubular de vidrio Pirex de 10 mm de diámetro interno fue construido. En el interior del mismo se aloja el catalizador soportado sobre un lecho de lana de cuarzo. El reactor posee una vaina donde se coloca la termocupla que permite medir la temperatura del lecho del catalizador, ubicándose el extremo final de la vaina en el centro del lecho del mismo. (Figura 4.2).

El horno se calienta eléctricamente, siendo su resistencia alimentada por un autotransformador de resistencia variable. El control de temperatura del horno se realiza mediante un controlador electrónico y una termocupla de Chromel-Alumel.

Como se desea trabajar en condiciones de isoterminia, el lecho donde ocurre la reacción es colocado en la zona del horno donde la temperatura es constante.

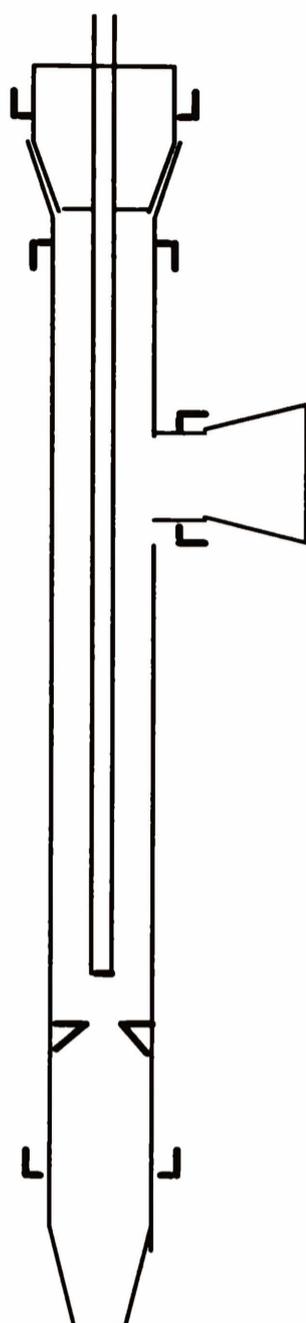


Figura 4.2: Esquema del reactor del equipo de medidas de actividad y selectividad

2.- Sistema de alimentación y flujo de gases.

El equipo fue diseñado de forma tal que permite el ingreso de los gases de reacción (H_2 , CO) al mismo por separado o mezclados. Los caudales de estos se regulan mediante válvulas aguja y son medidos en caudalímetros capilares.

3.- Sistema de análisis.

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa “on line”, utilizando un cromatógrafo Konik KNK3000HRGC, con detector de ionización de llama (FID) y de conductividad térmica (TCD) y un integrador electrónico Spectra-Physics SP 4290, que evalúa las áreas de los picos obtenidos en forma automática. Para la separación de los productos de reacción cuantificados en el FID se utilizó una columna capilar GS-Alúmina PLOT (J&W Scientific) de 30 m de

longitud y 0.32 mm de diámetro. Esta columna resolvió alcanos y alquenos de C₁ a C₆. Los gases permanentes: CO, CO₂, H₂ fueron separados con una columna rellena de Chromosorb 102 de 1,80 m de longitud y 3,2 mm de diámetro y detectados en el TCD.

Para evaluar las propiedades catalíticas de los sólidos se utilizaron condiciones de reacción standard e iguales para los dos catalizadores, en lugar de buscar las condiciones óptimas de operación de cada uno de ellos.

La unidad de reacción fue operada a una presión total de 760 torr. Las masas de catalizador utilizadas fueron del orden de 800 mg, la relación de alimentación fue de 3:1 (H₂:CO), el caudal total fue de 20 cm³/min y con una velocidad espacial de 0.265 s⁻¹. Las conversiones de CO en el estado pseudo-estacionario fueron menores al 3%, la temperatura de reacción 543 K y el tiempo de corrida 48 h. Posteriormente, el sólido más selectivo para la obtención de olefinas fue estudiado en diferentes condiciones de reacción con el propósito de evaluar su comportamiento en condiciones operativas similares a las de la industria.

En cada corrida fueron cargados los precursores de los catalizadores en el reactor y la reducción de los mismos fue llevada a cabo “in situ” de la manera ya explicada (Capítulo III), se dejó enfriar en corriente de H₂ hasta la temperatura de reacción y luego se comenzó a circular CO, de acuerdo con la relación deseada.

El cálculo del número de moles de cada compuesto obtenido se llevó a cabo determinando los factores de respuesta para cada componente de la siguiente forma:

Cálculo de los factores de respuesta

Para calcular los factores de respuesta se utilizaron patrones Alltech-Scotty que contienen parafinas normales del rango C₁-C₆ y olefinas normales del rango C₂-C₆. En los mismos todos los hidrocarburos tienen una concentración de aproximadamente 1000 ppm V/V en N₂. Utilizando la ley de los gases ideales en condiciones normales de presión y temperatura, se calculó el número de moles de cada hidrocarburo, contenido en un cm³ de mezcla de patrones. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

A partir de estos valores e inyectando distintos volúmenes, fue posible realizar una calibración absoluta en moles/cuentas para cada hidrocarburo, obteniéndose de esta forma los factores de respuesta (*f*) que se muestran en la Tabla 4.2.

| <i>Compuesto</i> | <i>[Moles de compuesto/cm³ de patrón] x10⁸</i> |
|------------------|--|
| <i>Metano</i> | 4.1833 |
| <i>Etano</i> | 4.9575 |
| <i>Etileno</i> | 4.9070 |
| <i>Propano</i> | 4.8743 |
| <i>Propeno</i> | 5.0112 |
| <i>Butano</i> | 4.9534 |
| <i>1-Buteno</i> | 4.9405 |
| <i>Pentano</i> | 4.9780 |
| <i>1-Penteno</i> | 4.9360 |
| <i>Hexano</i> | 4.9408 |
| <i>1-Hexeno</i> | 4.9488 |

Tabla 4.1: Concentraciones de los patrones.

| <i>Compuesto</i> | <i>Factores de respuesta [Moles/cuentas] x10¹³</i> |
|------------------|---|
| <i>Metano</i> | 13.7420 |
| <i>Etano</i> | 8.3163 |
| <i>Etileno</i> | 8.3012 |
| <i>Propano</i> | 5.8926 |
| <i>Propeno</i> | 5.7806 |
| <i>Butano</i> | 4.5301 |
| <i>1-Buteno</i> | 4.3235 |
| <i>Pentano</i> | 3.6379 |
| <i>1-Penteno</i> | 3.3652 |
| <i>Hexano</i> | 3.1916 |
| <i>1-Hexeno</i> | 2.9887 |

Tabla 4.2: Factores de respuesta de los hidrocarburos.

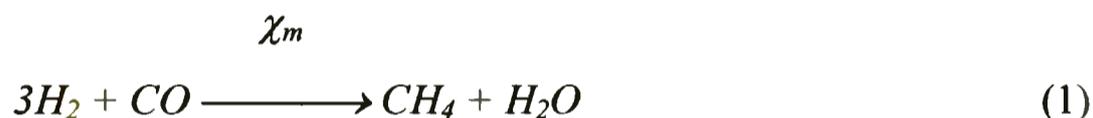
IV.4 - Cálculo de parámetros vinculados con la actividad y selectividad de los catalizadores.

Cálculo de conversión.

Considerando que los tests catalíticos fueron llevados a cabo:

- ✓ a presión atmosférica, entonces no se forman compuestos oxigenados.
- ✓ en condiciones de reactor diferencial, por lo tanto pueden despreciarse las reacciones secundarias.
- ✓ a temperatura de reacción por debajo de 280 °C, por lo tanto, la reacción de Boudouard prácticamente no ocurre.
- ✓ en estado pseudoestacionario, por lo tanto, todo el Fe capaz de carburizarse ya ha reaccionado y no ocurre consumo de CO por esta vía.

Entonces de las posibles reacciones mencionadas en el punto 2 de este capítulo solo se considerarán las siguientes:



Donde χ_m , χ_{pn} y χ_{on} son los correspondientes grados de avance.

Utilizando las corridas cromatográficas se puede calcular el número total de moles de hidrocarburos producidos ($n_T^{\#}$). Considerando que además de los hidrocarburos producidos se inyectaron H_2O , H_2 y CO sin reaccionar, entonces:

$$n_T = n_T^{\#} + n_{H_2} + n_{CO} + n_{H_2O} \quad (4)$$

y aplicando la ley de los gases ideales es posible evaluar n_T :

$$n_T = PV/RT \quad (5)$$

donde:

n_T = número total de moles inyectados

V = volumen inyectado

P= presión atmosférica

T= temperatura ambiente

Haciendo uso de los grados de avance es posible escribir las siguientes ecuaciones:

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - (3x_m + \sum_{n=2}^6 (2n+1) \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^6 2n \cdot x_{on}) \quad (6)$$

$$n_{CO} = n_{CO}^0 - (x_m + \sum_{n=2}^6 n \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^6 n \cdot x_{on}) \quad (7)$$

$$n_{H_2O} = x_m + \sum_{n=2}^6 n \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^6 n \cdot x_{on} \quad (8)$$

$$n_{CH_4} = x_m \quad (9)$$

$$n_{C_nH_{2n+2}} = x_{pn} \quad (10)$$

$$n_{C_nH_{2n}} = x_{on} \quad (11)$$

Las sumatorias en la producción de hidrocarburos se extienden hasta carbono 6, ya que en las condiciones ensayadas en este trabajo no se detecta la formación de compuestos con mayor número de carbono. La validez de la eliminación de la reacción de gas de agua (reacción secundaria) fue verificada experimentalmente midiendo en el TCD el número total de moles de CO₂ producido, el cual resultó despreciable.

Utilizando los resultados cromatográficos se evalúan n_{CH_4} , $n_{C_nH_{2n+2}}$, y $n_{C_nH_{2n}}$. Además con las ecuaciones (9), (10) y (11) se conocen los grados de avance de las distintas reacciones. Reemplazando estos últimos en la ecuación (8) se calculan los moles de agua producidos (n_{H_2O}). De (4) y (5) se obtiene:

$$n_{H_2} + n_{CO} = PV/RT - n_T^\# - n_{H_2O} \quad (12)$$

Que permite calcular $n_{H_2} + n_{CO}$. Sumando las ecuaciones (6) y (7):

$$n_{H_2} + n_{CO} = n_{H_2}^0 + n_{CO}^0 - 4x_m - \sum_{n=2}^6 (3n+1) \cdot x_{pn} - \sum_{n=2}^6 (3n) \cdot x_{on} \quad (13)$$

Que permite calcular $(n_{H_2}^0 + n_{CO}^0)$. Además se sabe que:

$$\frac{n_{H_2}^0}{n_{CO}^0} = \frac{3}{1} \quad (14)$$

Por lo tanto, de (13) y (14), se obtiene n_{CO}^0 , y de (7) n_{CO} . Finalmente, se calcula la conversión de CO ($X_{CO}(\%)$) con la siguiente ecuación:

$$X_{CO}(\%) = \frac{n_{CO}^0 - n_{CO}}{n_{CO}^0} \times 100$$

La conversión de CO no pudo determinarse experimentalmente ya que debido a las condiciones de reactor diferencial, los valores se encuentran dentro del error experimental de la técnica cromatográfica.

Cálculo de la producción de hidrocarburos.

Con el propósito de comparar las actividades de los distintos catalizadores, se utilizan las producciones de hidrocarburos según la siguiente definición:

$$Prod_{C_n} = \text{moléculas de } C_n \text{ formadas/g de cat. } \times \text{segundo}$$

Para un dado hidrocarburo C_n , la producción de una molécula por gramo y por segundo, se obtiene a partir de la expresión:

$$Prod_{C_n} = Area.C_n \left[\frac{\text{cuentas}}{\text{cm}^3} \right] \cdot f_n \left[\frac{\text{moles}}{\text{cuentas}} \right] \cdot Q \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right] \cdot N \left[\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right] \frac{1}{m_{cat} [g]}$$

donde: f_n = factor de respuesta de C_n

N = número de Avogadro.

m_{cat} = masa de catalizador utilizada en la reacción.

Q = caudal total de reactivos.

De la misma forma se procede con todos los hidrocarburos (HC) y haciendo la suma de las producciones de todos los HC se puede calcular la producción total de la siguiente manera:

$$Prod_{HC} = \sum_{n=1}^6 Prod.C_n$$

Además, la suma de las producciones de las olefinas dividido por la suma de las producciones de las parafinas (sin metano) brinda la relación:

Olefinas/Parafinas.

Cálculo de la probabilidad de crecimiento de cadena. Factor α de Schulz-Flory.

La síntesis de Fischer-Tropsch ha sido caracterizada como una oligomerización reductiva del CO [12]. Por lo tanto, pueden aplicarse las leyes de distribución de productos desarrolladas para la oligomerización o polimerización, como fue encontrado por Herington [13], Friedel y col. [14], y Anderson y col.[15] y se esquematiza en la Figura 4.3.

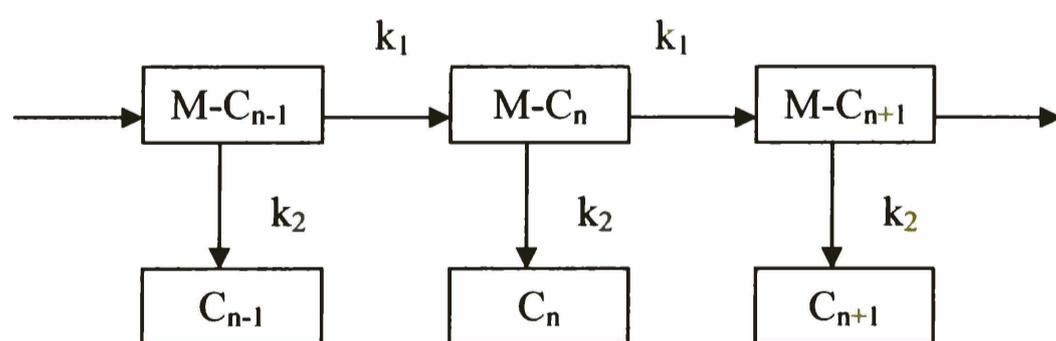


Figura 4.3: Representación esquemática del modelo de crecimiento de cadena de Anderson-Schulz-Flory

Luego de la incorporación de un monómero C_1 , proveniente del CO, en una cadena en crecimiento puede ocurrir un paso de propagación de cadena, con una constante de velocidad k_1 , o una etapa de terminación que conduce a la formación de producto, con

una constante de velocidad k_2 . En el esquema de la Figura 4.3 se supone que bajo condiciones de estado estacionario k_1 y k_2 son independientes del crecimiento de cadena y que no hay inserción de C_2 o de unidades mayores. Según este modelo, la fracción en peso de un compuesto de “n” carbonos, W_n , decrece de acuerdo a la siguiente progresión geométrica:

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

donde α , el coeficiente de progresión, es igual a $k_1/(k_1+k_2)$.

De esta manera, graficando el logaritmo de W_n/n vs. el número de carbono “n” se obtiene una recta de cuya pendiente ($\log \alpha$), puede obtenerse la relación k_1/k_2 . Esta relación posee un valor de diagnóstico: si $k_1 \ll k_2$, se formarán productos de bajo peso molecular, tales como metano o C_2 - C_4 ; si $k_1 \cong k_2$, la reacción producirá una ancha distribución de oligómeros del tipo C_1 C_{15} ; y si $k_1 \gg k_2$, la reacción llevará a la formación de productos de alto peso molecular del tipo ceras o polimetileno.

La máxima fracción en peso de un producto hidrocarbonado C_n , donde $n \geq 2$, viene determinada por la siguiente ecuación:

$$W_{n,\text{máx}} = 4n \frac{(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}}$$

Por lo tanto, si se cumple el modelo de Anderson-Schulz-Flory, la ecuación anterior conduce a una amplia distribución de productos en la síntesis de Fischer-Tropsch, lo cual demuestra que es imposible desarrollar esta síntesis con selectividad hacia un único producto excepto compuestos de C_1 como metano o metanol. Es importante destacar que, una vez que el coeficiente de progresión α es fijado, la distribución de productos queda determinada. La constante α depende de la composición del catalizador, el tamaño de partícula usado y también de las condiciones operativas de la reacción.

Desviaciones de la distribución de Anderson-Schulz-Flory en catalizadores máxicos son posibles si ocurren reacciones secundarias, tales como craqueo sobre soportes ácidos o inserción de olefinas en el crecimiento de cadena [12].

IV.5 – Resultados y discusión.

IV.5.1 – Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores.

Los resultados de actividad de ambos catalizadores se presentan en las Figuras 4.4 y 4.5. Puede verse que el estado pseudo-estacionario se alcanzó al cabo de 24 hs de reacción,

resultando la producción de hidrocarburos totales mayor en Fe/ZLH con respecto a Fe/ZLK para todo tiempo de reacción (Figura 4.4). El mismo comportamiento puede observarse comparando los resultados de conversión en el tiempo (Figura 4.5).

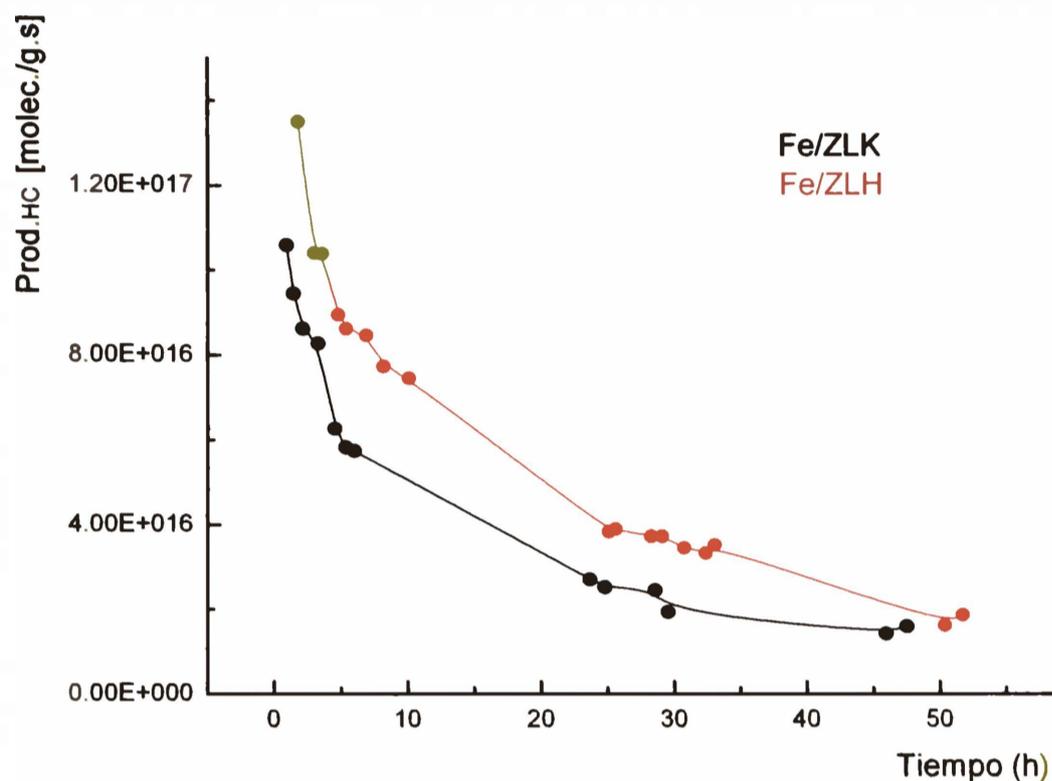


Figura 4.4.: Producción de hidrocarburos totales en función del tiempo de reacción.

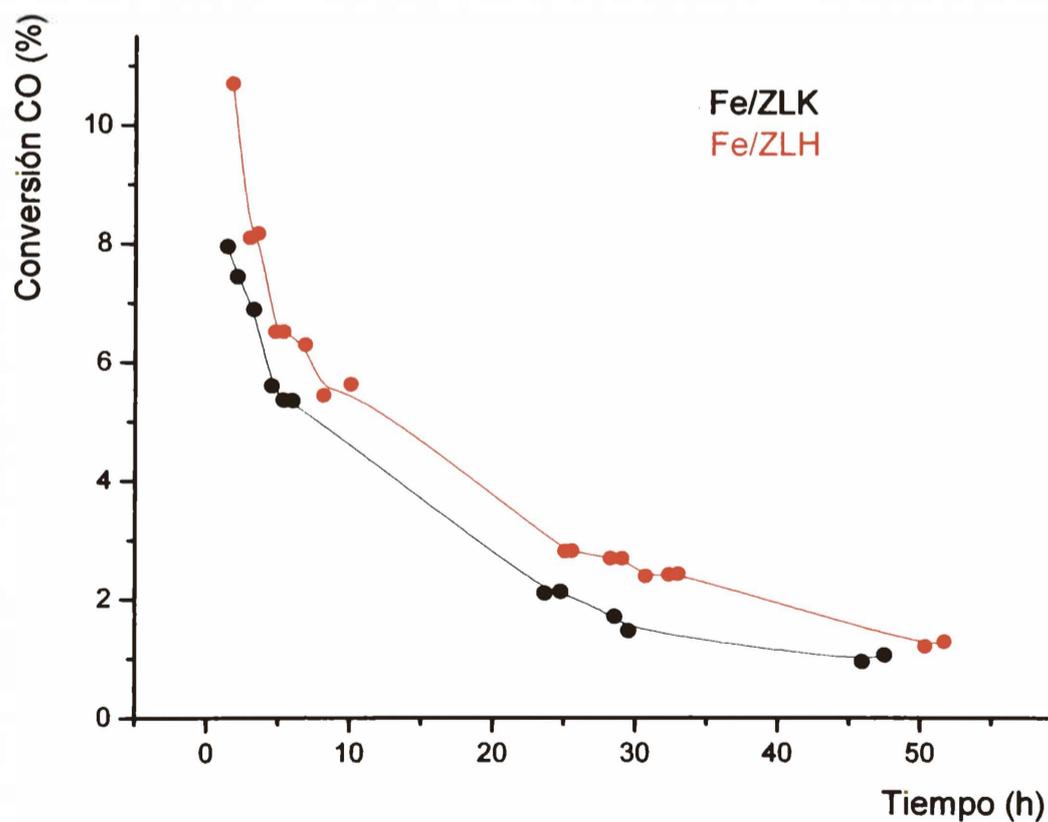


Figura 4.5.: Conversión en función del tiempo de reacción.

A partir de los gráficos de $\ln W_n/n$ vs. n , como ya fue descrito previamente, puede obtenerse el coeficiente α de Schultz-Flory (Figuras 4.6 y 4.7). En ambos casos se obtienen valores semejantes de α , confirmando que ambos sólidos tienen comportamientos similares en la relación de propagación a terminación de la cadena de hidrocarburos.

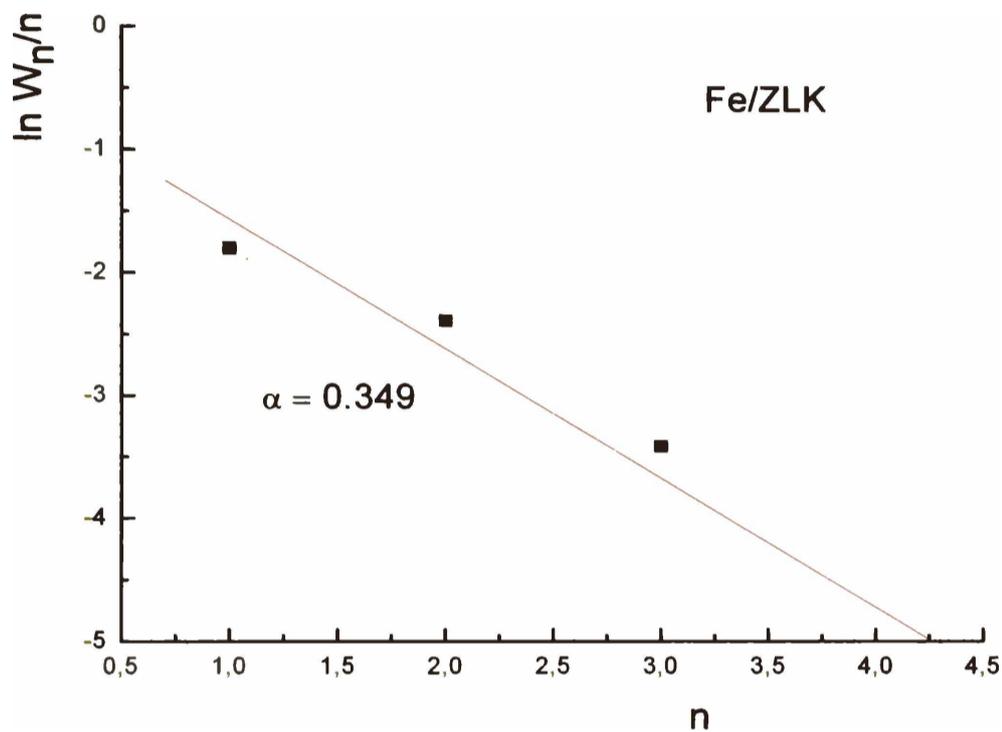


Figura 4.6: $\ln W_n/n$ en función de n para Fe/ZLK

W_n = fracción másica del hidrocarburo de n átomos de C; n = nº de átomos de C

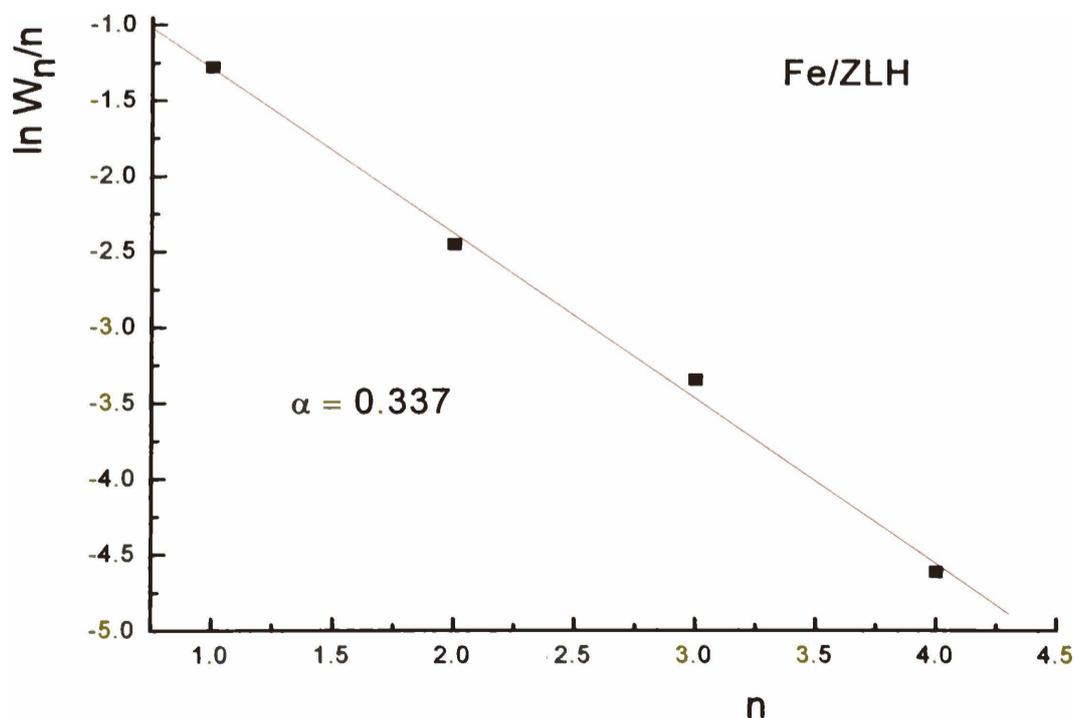


Figura 4.7: $\ln W_n/n$ en función de n para Fe/ZLH

W_n = fracción másica del hidrocarburo de n átomos de C; n = nº de átomos de C

En la tabla 4.3 se presentan algunos valores representativos de los porcentajes en peso relativos de metano, olefinas y parafinas en función del tiempo para Fe/ZLK y Fe/ZLH. Comparando los valores en estado pseudo-estacionario (25 – 29 h) puede verse una menor producción de metano y una mayor relación de olefinas a parafinas en Fe/ZLK en relación con Fe/ZLH. Además, en ambos catalizadores se observa un incremento en el porcentaje de metano y olefinas con la correspondiente disminución del porcentaje de parafinas, al aumentar el tiempo de reacción. *Probablemente este efecto sea motivado por la caída de la conversión con el tiempo de reacción, ya que cuando menor es ésta, mayor es el porcentaje de olefinas [12].*

| <i>Tiempo (h)</i> | <i>Fe/ZLK</i> | | | <i>Fe/ZLH</i> | | |
|-------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| | Metano (%) | Olefinas (%) | Parafinas (%) | Metano (%) | Olefinas (%) | Parafinas (%) |
| 1.5 | 27 | 31 | 42 | 34 | 12 | 54 |
| 3.5 | 30 | 31 | 39 | 38 | 16 | 46 |
| 4.5 | 23 | 34 | 43 | 48 | 15 | 37 |
| 6 | 17 | 38 | 45 | 43 | 19 | 38 |
| 25 | 31 | 41 | 28 | 46 | 31 | 23 |
| 29 | 42 | 41 | 17 | 48 | 30 | 21 |

Tabla 4.3: Porcentajes en peso de metano, olefinas y parafinas en función del tiempo para ambos catalizadores.

La Figura 4.8 muestra un histograma con la distribución porcentual de cada hidrocarburo para 29 h de reacción, donde se corroboran los resultados antes mencionados.

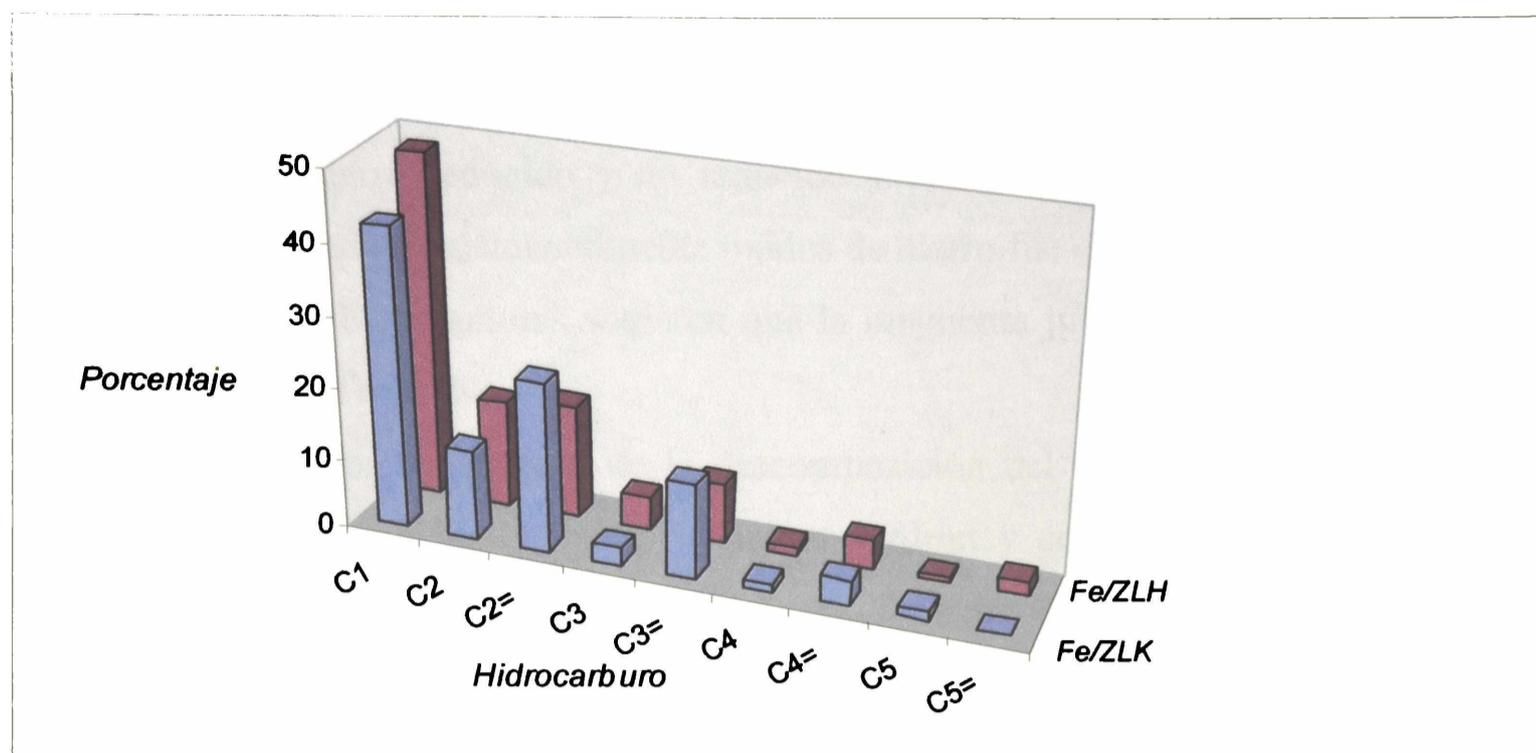


Figura 4.8: Distribución porcentual en masa de productos para Fe/ZLK y Fe/ZLH

IV.5.2 –Caracterización estructural de los catalizadores usados.

Con el objetivo de explicar los resultados de los tests catalíticos en la síntesis de Fischer-Tropsch, resulta esencial conocer los cambios estructurales que experimentan los catalizadores durante el transcurso de la reacción. Así, se cree que la distribución final de productos de la síntesis está fuertemente relacionada con la composición química y la estructura de las especies de hierro. Muchas investigaciones han tratado de dilucidar la naturaleza de los sitios activos, que están localizados en la superficie del material catalíticamente activo.

La reacción de Fischer-Tropsch comienza con la disociación del monóxido de carbono conduciendo a átomos de carbono y oxígeno sobre o dentro de la superficie y la disociación de H_2 . El oxígeno se supone que reacciona con el metal para dar un óxido, con el hidrógeno para dar agua o con el monóxido de carbono para dar dióxido, el cual puede desorberse y terminar en la corriente de productos. Especialmente durante la etapa inicial de la reacción, los átomos de oxígeno reaccionan con el CO para dar CO_2 . Otro camino posible es la incorporación del oxígeno dentro de la cadena de hidrocarburos formando por ejemplo alcoholes y aldeídos. Cuando los átomos de oxígeno migran dentro de las partículas de hierro reducido, generalmente se forma Fe_3O_4 [16]. La reacción hacia la formación de magnetita procede particularmente con

catalizadores de hierro fundido, los cuales contienen grandes cantidades de hierro metálico. Reymond y col. [17] han estudiado el comportamiento de la reacción con catalizadores de hierro reducido y no reducido y encontraron que el catalizador no reducido, conteniendo fundamentalmente óxidos de hierro fue el más activo y exhibió la mayor estabilidad. Estos autores sugieren que la magnetita juega un rol esencial en la síntesis de Fischer-Tropsch.

El destino del carbono resultante de la descomposición del monóxido de carbono es prácticamente similar al del oxígeno. Niemantsverdriet y col. [18] sugirieron que el carbono puede evolucionar hacia i) hidrocarburos, ii) carbono inactivo ó iii) carburos de hierro. Los hidrocarburos son uno de los posibles productos de la reacción, los cuales se forman vía recombinación de hidrógeno y carbono y subsecuentemente polimerización. Los catalizadores de hierro soportado producen principalmente olefinas y parafinas [19].

El carbono inactivo está relacionado con el carbono grafitico, el cual cubre los sitios activos, conduciendo eventualmente a la desactivación [20,2]. El carbono puede también migrar dentro de las partículas de hierro resultando en la formación de carburos de hierro. En la literatura se citan diferentes carburos de hierro. Los más comunmente conocidos son: ϵ' -Fe_{2.2}C, χ -Fe₅C₂ y θ -Fe₃C, [21], cuyas características se listan en la Tabla 4.4.

| <i>Tipo de carburo</i> | <i>Nombre trivial</i> | <i>Estructura cristalina</i> | <i>T_c (K)</i> | <i>Tipo</i> |
|--|-----------------------|------------------------------|--------------------------|-------------|
| ϵ' -Fe _{2.2} C | | hcp | 723 ± 10 | O |
| χ -Fe ₅ C ₂ | Hägg | monoclínica | 530 ± 10 | TP |
| θ -Fe ₃ C | Cementita | ortorrómbica | 485 ± 8 | TP |

Tabla 4.4. Diferentes carburos de hierro, sus estructuras cristalinas, temperaturas de Curie y sitios del carbono.

“O”: Sitio octaédrico

“TP”: Sitio prismático trigonal

| <i>Autor</i> | <i>T (K)</i> | <i>Carburo</i> | <i>Sitio</i> | <i>H (kOe)</i> | <i>IS (mm/s) respecto Fe⁰</i> |
|-------------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|----------------|--|
| <i>Niemantsverdriet y col. [22]</i> | 298 | O-Fe _{2+x} C | | 173 | ———— |
| | | | I | 189 | ———— |
| | | χ-Fe ₅ C ₂ | II | 218 | ———— |
| | | | III | 110 | ———— |
| | | θ-Fe ₃ C | | 212 | ———— |
| <i>Lin y col. [25]</i> | 298 | χ-Fe ₅ C ₂ | I | 184 | 0.215 |
| | | | II | 215 | 0.251 |
| | | | III | 118 | 0.250 |
| | 80 | χ-Fe ₅ C ₂ | I | 217 | 0.319 |
| | | | II | 248 | 0.357 |
| | | | III | 133 | 0.373 |
| <i>Bauer-Grosse y col. [26]</i> | 298 | χ-Fe ₅ C ₂ | I | 213±1 | 0.23±0.02 |
| | | | II | 185±1 | 0.20±0.02 |
| | | | III | 112±1 | ———— |
| <i>Xu y col. [27]</i> | 298 | χ-Fe ₅ C ₂ | I | 186 | 0.31±0.02 |
| | | | II | 221 | 0.18±0.09 |
| | | | III | 115 | 0.27±0.10 |
| <i>Pijolat y col. [28]</i> | 298 | O-Fe _{2+x} C | I (2 c) | 240 | ———— |
| | | | II (3 c) | 170 | ———— |
| | 4 | | I (2 c) | 251 | 0.413 |
| | | O-Fe _{2+x} C | II (3 c) | 188 | 0.423 |
| <i>Le Caër y col. [21]</i> | 298 | O-Fe _{2+x} C | I (2 c) | 245±8 | ———— |
| | | | II (3 c) | 172±3 | ———— |

Tabla 4.5. Parámetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente y baja temperatura de diferentes carburos de hierro presentados por distintos autores.

Los carburos pueden ordenarse por su estabilidad, de la siguiente manera: ϵ' -Fe_{2.2}C < χ -Fe₅C₂ < θ -Fe₃C y a altas temperaturas los carburos se transforman en cementita [2, 23]. Los carburos de hierro pueden clasificarse de acuerdo al sitio ocupado por los átomos de carbono, los cuales están presentes ya sea en intersticios prismáticos trigonales “TP”, o en intersticios octaédricos, referidos como “O”. El carburo ϵ' -Fe_{2.2}C es un carburo “O” y los carburos χ -Fe₅C₂ y θ -Fe₃C son clasificados como carburos “TP”.

A partir de trabajos de Butt [24] puede inferirse que de todas las posibles fases de carburo presentes en catalizadores de hierro soportado, el ϵ' -Fe_{2.2}C es el que se forma primariamente. Además, puede asegurarse que para dispersiones lo suficientemente altas, pequeños tamaños de partícula metálica, se esperaría la supresión de la formación de carburos, por la sola razón de la inexistencia de lugares donde ubicarse el carbono [24].

Los carburos de hierro pueden ser identificados a través de la técnica de espectroscopía Mössbauer. En la Tabla 4.5 pueden verse corrimientos isoméricos y campos magnéticos hiperfinos a temperatura ambiente y baja temperatura de los diferentes carburos de hierro, presentados por distintos autores. Puede observarse que el carburo de Hägg exhibe tres contribuciones, mientras que el carburo “O” presenta dos. Estos sextupletes representan diferentes átomos de hierro en sitios cristalográficos no equivalentes [25].

La formación de carburos en catalizadores reducidos ha recibido considerable atención en la literatura reciente. Técnicas tales como espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y análisis termomagnético fueron utilizadas para seguir la evolución de las distintas especies de hierro “bulk” desarrolladas durante la síntesis [2, 29]. Para catalizadores de hierro no soportados, mezclas de ϵ' -Fe_{2.2}C y χ -Fe₅C₂ se forman durante la síntesis a 250 °C, mientras que cementita θ -Fe₃C aparece a una temperatura del orden de 350 °C [22]. Estudios de catalizadores soportados [2, 3] y no soportados [29, 30, 31] han mostrado que la actividad, en la síntesis de Fischer-Tropsch del hierro reducido es inicialmente baja y aumenta hacia un máximo cuando progresa la carburización.

Una interpretación directa entre la actividad de la síntesis y la carburización supone simplemente que el carburo es mas activo que el hierro, pero esa interpretación ha sido refutada por Niemantsverdriet y van der Kraan [32]. Sin bien, los carburos no son esenciales para el desarrollo de la actividad de la síntesis de por sí, el comportamiento del catalizador estará significativamente afectado por la formación de la fase carburo

superficial. En particular, la formación de carburos, incrementa la quimisorción competitiva de H_2 sobre CO [33].

Ya que el agua es un producto primario de la síntesis [34], la alta velocidad inicial de quimisorción disociativa de CO sobre hierro, determina una alta velocidad inicial de consumo de hidrógeno. Ambos efectos sugieren que la superficie del catalizador reducido estará inicialmente deficiente de hidrógeno, mientras que habrá más hidrógeno disponible para la formación de productos, cuando la carburización progresa. El aumento de la concentración de hidrógeno superficial cuando la reacción progresa, está justificada por la menor relación olefinas/parafinas obtenida en los catalizadores carburizados [3, 35].

Por otro lado, es necesario considerar que síntesis a altas conversiones conducen a oxidaciones significativas de catalizadores de hierro a Fe_3O_4 . Shultz y col. [36] concluyeron que el agua fue la responsable de tal oxidación. Esto es esperado, ya que aún a bajas conversiones hay una fuerte interacción del agua con la superficie del hierro [35, 37]. Hay diferentes puntos de vista en la literatura respecto a la contribución de los óxidos en la actividad de la síntesis. Un modelo de síntesis sobre hierro reducido, propone que el máximo de actividad estará limitado por la extensión de la oxidación a Fe_3O_4 , ya que se supone que el óxido no tiene actividad en la síntesis [38]. Estudios más directos son reportados por Reymond y col. [17] y Dictor y Bell [39, 40]. Reymond y col. [17] reportaron la síntesis sobre óxidos de hierro no reducido para dar una distribución de hidrocarburos similar a aquella del hierro reducido, con una actividad máxima ocurriendo sobre un material constituido por cantidades aproximadamente iguales de magnetita y carburo de Hägg. En base másica, la actividad fue de alrededor del 50 % mayor que aquella del catalizador reducido. Ya que la posterior formación de carburos en el catalizador sin reducir, coincide con la disminución en la velocidad de síntesis, se concluye que Fe_3O_4 es un catalizador activo para la síntesis. En cambio, Dictor y Bell en un estudio similar llevado a cabo en un reactor tipo “slurry” usando Fe_2O_3 reducido y no-reducido como material de inicio observaron la formación de carburo de Hägg y Fe_3O_4 para el material sin reducir luego de un prolongado tiempo de reacción y una distribución de productos similar para el material reducido y no reducido. Estos investigadores concluyeron que dicha distribución similar de productos indica una fase activa común (el carburo de Hägg) y que la Fe_3O_4 no es activa en la síntesis.

De la descripción precedente se deduce la necesidad de caracterizar estructuralmente a los catalizadores usados con el objeto de interpretar los resultados de los tests catalíticos. Con tal propósito se realizaron estudios de Difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente y a 16 K de las muestras usadas después de 48 h de reacción en atmósfera controlada de CO + H₂. Este estudio nos permite realizar la comparación de la naturaleza de las especies de hierro presentes antes y después de la síntesis de Fischer-Tropsch y su comportamiento durante la reacción.

Ambos soportes mantuvieron su estructura cristalina luego de un ciclo completo de reacción como fue verificado por DRX (los difractogramas no son mostrados).

Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran los espectros Mössbauer de c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH a 298 y 16 K usados en la reacción durante 48 h, medidos en la atmósfera de reacción, utilizando la celda ya descrita en el capítulo III. En los mismos puede verse que han ocurrido importantes cambios estructurales con respecto a los catalizadores frescos (Capítulo III).

A temperatura ambiente, ambos espectros muestran un sextuplete magnético y varias señales centrales intensas y fuertemente solapadas. Pueden observarse para los dos catalizadores, picos centrales con intensidades relativas muy diferentes, con dos picos menos intensos a ambos lados. Cuando la temperatura desciende a 16 K se incrementan las intensidades de todos los picos ubicados a ambos lados de los dos picos centrales. A 298 K los espectros de ambos catalizadores fueron ajustados con seis sextupletes, un doblete paramagnético y dos singletes superparamagnéticos, mientras que a 16 K se utilizaron seis sextupletes, un doblete y un singlete.

A partir del análisis de los parámetros hiperfinos a 298 K (Tablas 4.6 y 4.7), las señales fueron asignadas a Fe⁰(sp) (singlete), Fe₃O₄(sp) (singlete), Fe²⁺ (doblete), Fe₃O₄(m) (sextuplete) y cinco sextupletes de los diferentes sitios de carburos O-Fe_{2+x}C y χ -Fe₅C₂. Cuando la temperatura disminuye se conservan las mismas asignaciones realizadas a 298 K en cuanto al singlete de Fe⁰_{sp} y al doblete de Fe²⁺ intercambiado, estableciéndose la diferencia en los sextupletes (Tablas 4.6 y 4.7). Asignándose uno a Fe₃O₄(m), otro a α -Fe₂O₃ y los cuatro sextupletes restantes a distintos sitios de carburos O-Fe_{2+x}C y χ -Fe₅C₂, resultando solapado un sitio de ambos carburos. Las asignaciones correspondientes a α -Fe₂O₃, Fe₃O₄(m), Fe⁰(sp) y Fe²⁺ intercambiado, han sido

detalladamente fundamentadas en los Capítulos II y III. El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solo se detecta a baja

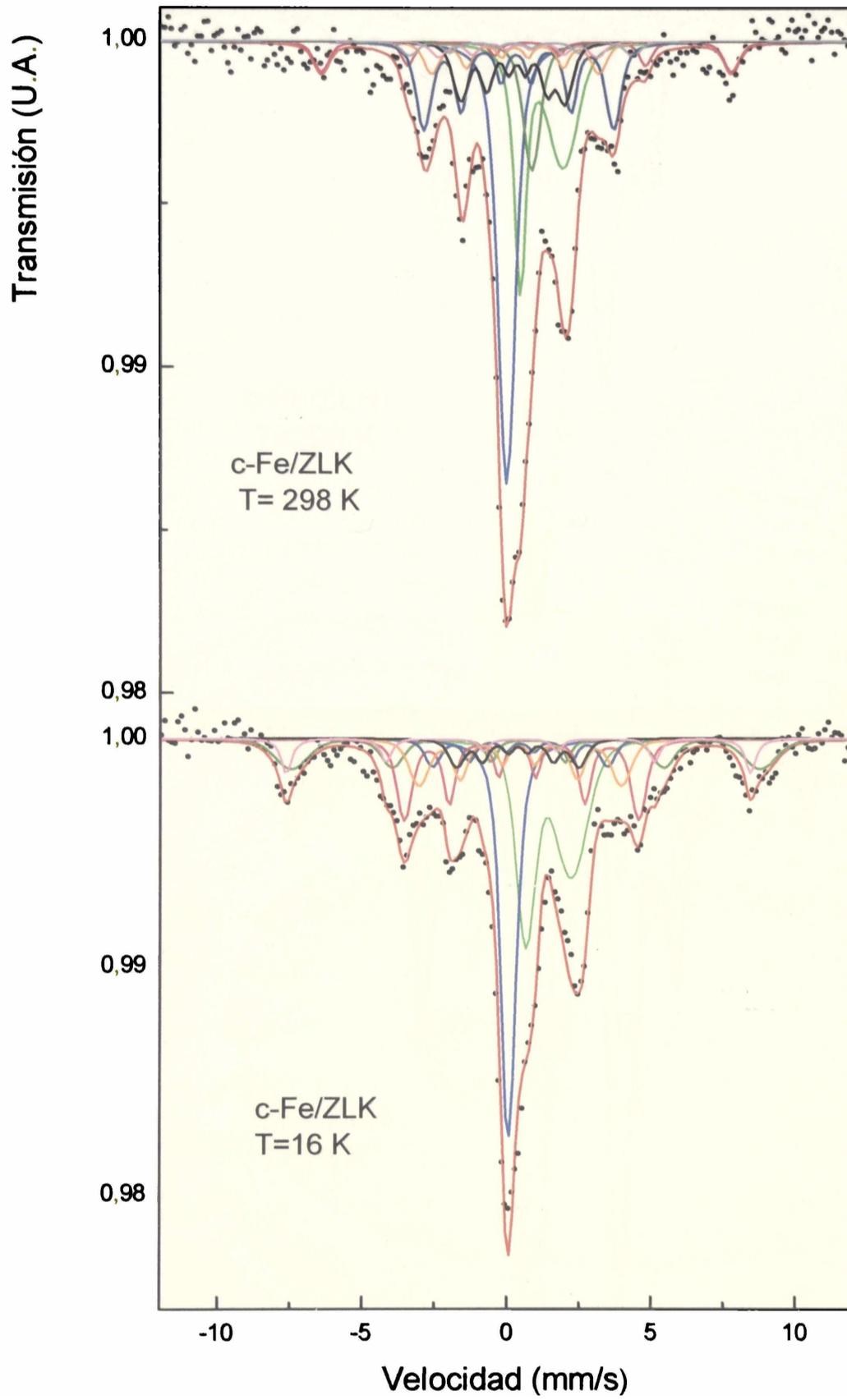


FIGURA 4.9

Espectros Mössbauer de c-Fe/ZLK usado 48 h, medido en la atmósfera de reacción.

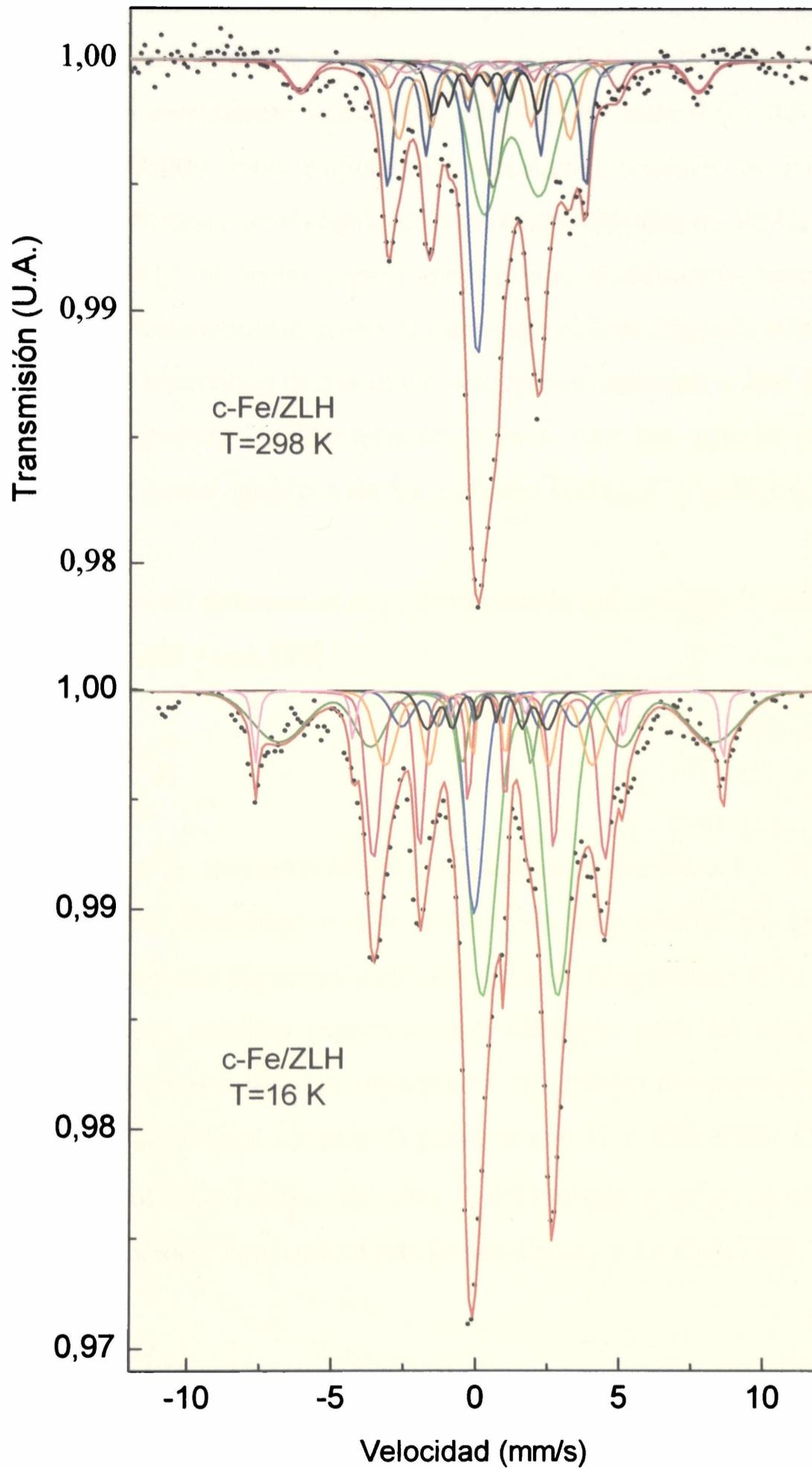


FIGURA 4.10

Espectros Mössbauer de c-Fe/ZLH usado 48 h, medido en la atmósfera de reacción.

temperatura, ya que a 298 K se encontraría como un pequeño doblete superparamagnético, enmascarado por las intensas señales centrales. Al disminuir la temperatura la relajación se “congela” y pueden detectarse los picos más intensos y agudos (1 y 6) por encima de la señal ensanchada de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m})$.

El singlete con corrimiento isomérico comprendido entre 0.6 y 0.8 mm/s a 298 K fue asignado a $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{sp})$. Esta asignación fue realizada teniendo en cuenta los resultados mostrados por diversos investigadores para nanopartículas de Fe_3O_4 con tamaños entre 3 y 7 nm [41-44] y el hecho experimental que al disminuir la temperatura, el singlete desaparece, incrementándose proporcionalmente el área asignada a la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m})$.

Los parámetros hiperfinos de los cinco sextupletes restantes a 298 K y de los cuatro a 16 K se corresponden satisfactoriamente bien con los valores mostrados para los diferentes sitios cristalográficos de los carburos O- Fe_{2+x}C y $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, como se describió previamente.

Con el propósito de determinar la estequiometría del carburo O se utilizó la expresión obtenida por Pijolat y col. [28]

$$\frac{6}{2+x} = 3p_I^O + 2p_{II}^O$$

Donde p_I^O y p_{II}^O son las poblaciones relativas de los sitios I y II del carburo O.

Con el objeto de determinar con la mayor precisión posible las poblaciones de cada sitio, se utilizaron los espectros medidos a 16 K, temperatura a la cual las fracciones libre de retroceso resultan prácticamente idénticas para las distintas especies. Sin embargo a esta temperatura, se superponen las señales correspondientes al sitio II del carburo χ y al sitio I del carburo O (sextete con $H \cong 250$ kOe). Con el propósito de averiguar la población relativa del sitio II del carburo χ (p_{II}^χ), se utilizó la relación de poblaciones mostrada en el artículo de Bauer-Grosse y Le Caër [26].

$$p_{II}^\chi = 2 \left(p_I^\chi - p_{III}^\chi \right)$$

Donde p_I^χ , p_{II}^χ y p_{III}^χ son las poblaciones relativas de los sitios I, II y III del carburo χ . A continuación se descontó este valor en la señal superpuesta obteniéndose así p_I^O . Posteriormente, se obtuvo la estequiometría del carburo O en ambos

| Especie | Parámetros | 298K | 16K |
|---|------------|------------|-----------|
| $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ Sitio I | <H> (kOe) | 204±7 | 218±10 |
| | <δ> (mm/s) | 0.33±0.07 | 0.40±0.07 |
| | <2ε>(mm/s) | 0.1±0.1 | 0.1±0.1 |
| | % | 17±10 | 11±4 |
| $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ Sitio II | <H> (kOe) | 180±62 | ----- |
| | <δ> (mm/s) | 0.3±0.2 | ----- |
| | <2ε>(mm/s) | 0.0±0.4 | ----- |
| | % | 6(*) | ----- |
| $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ Sitio III | <H> (kOe) | 112±9 | 132±11 |
| | <δ> (mm/s) | 0.27 | 0.37(*) |
| | <2ε>(mm/s) | -0.1±0.2 | 0(*) |
| | % | 12±6 | 6±2 |
| $O\text{-Fe}_{2+x}\text{C}$ Sitio I | <H> (kOe) | 240(*) | ----- |
| | <δ> (mm/s) | 0.3(*) | ----- |
| | <2ε>(mm/s) | 0.2(*) | ----- |
| | % | 3±1 | ----- |
| $O\text{-Fe}_{2+x}\text{C}$ Sitio II | <H> (kOe) | 170(*) | 188(*) |
| | <δ> (mm/s) | 0.3(*) | 0.42(*) |
| | <2ε>(mm/s) | 0(*) | 0(*) |
| | % | 3(*) | 6±1 |
| $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ Sitio II + O- Fe_{2+x}C Sitio I | <H> (kOe) | ----- | 252±5 |
| | <δ> (mm/s) | ----- | 0.39±0.04 |
| | <2ε>(mm/s) | ----- | 0.15±0.07 |
| | % | ----- | 16±3 |
| Fe_3O_4 | <H> (kOe) | 441±10 | 504±11 |
| | <δ> (mm/s) | 0.7±0.1 | 0.7±0.2 |
| | <2ε>(mm/s) | 0(*) | -0.1±0.3 |
| | % | 6±4 | 11±4 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | <H> (kOe) | ----- | 499±6 |
| | <δ> (mm/s) | ----- | 0.4(*) |
| | <2ε>(mm/s) | ----- | -0.1±0.2 |
| | % | ----- | 5±3 |
| Fe^{2+} intercambiado | <δ> (mm/s) | 1.2±0.1 | 1.41±0.05 |
| | <Δ> (mm/s) | 1.5±0.2 | 1.58±0.08 |
| | % | 21±9 | 25±3 |
| Fe_3O_4 (sp) | <δ> (mm/s) | 0.8±0.1 | ----- |
| | % | 7±4 | ----- |
| Fe^0 (sp) | <δ> (mm/s) | -0.06±0.04 | 0.02±0.02 |
| | % | 25±10 | 20±2 |

Tabla 4.6: parámetros hiperfinos de c-Fe/ZLK usado 48 h, medido en atmosfera de reacción.

<H>: campo hiperfino magnético promedio, <2ε>: corrimiento cuadrupolar promedio

<δ>: corrimiento isomérico promedio con respecto al $\alpha\text{-Fe}^0$ a 298 K

<Δ>: desdoblamiento cuadrupolar promedio, (*): parámetros fijos en el ajuste

| Especie | Parámetros | 298K | 16K |
|---|------------|-----------|------------|
| χ -Fe ₅ C ₂ Sitio I | <H> (kOe) | 214±3 | 223±5 |
| | <δ> (mm/s) | 0.28(*) | 0.40±0.03 |
| | <2ε>(mm/s) | 0.11±0.07 | 0(*) |
| | % | 18±2 | 11±4 |
| χ -Fe ₅ C ₂ Sitio II | <H> (kOe) | 185(*) | ----- |
| | <δ> (mm/s) | 0.20(*) | ----- |
| | <2ε>(mm/s) | 0.1±0.1 | ----- |
| | % | 14±3 | ----- |
| χ -Fe ₅ C ₂ Sitio III | <H> (kOe) | 113±6 | 130(*) |
| | <δ> (mm/s) | 0.21±0.08 | 0.37(*) |
| | <2ε>(mm/s) | 0.2±0.1 | 0(*) |
| | % | 7±2 | 5±1 |
| O-Fe _{2+x} C Sitio I | <H> (kOe) | 246±20 | ----- |
| | <δ> (mm/s) | 0.3±0.2 | ----- |
| | <2ε>(mm/s) | 0.2±0.5 | ----- |
| | % | 3±1 | ----- |
| O-Fe _{2+x} C Sitio II | <H> (kOe) | 170(*) | 188(*) |
| | <δ> (mm/s) | 0.25(*) | 0.40(*) |
| | <2ε>(mm/s) | 0(*) | 0(*) |
| | % | 3±1 | 5±1 |
| χ -Fe ₅ C ₂ Sitio II + O- Fe _{2+x} C Sitio I | <H> (kOe) | ----- | 250±1 |
| | <δ> (mm/s) | ----- | 0.38±0.02 |
| | <2ε>(mm/s) | ----- | 0.09±0.03 |
| | % | ----- | 18±1 |
| Fe ₃ O ₄ | <H> (kOe) | 430±11 | 469±8 |
| | <δ> (mm/s) | 0.8±0.1 | 0.68±0.05 |
| | <2ε>(mm/s) | -0.1±0.3 | 0(*) |
| | % | 8±2 | 19±2 |
| α -Fe ₂ O ₃ | <H> (kOe) | ----- | 505±2 |
| | <δ> (mm/s) | ----- | 0.41±0.03 |
| | <2ε>(mm/s) | ----- | 0.04±0.05 |
| | % | ----- | 4±1 |
| Fe ²⁺ intercambiado | <δ> (mm/s) | 1.2±0.2 | 1.51±0.03 |
| | <Δ> (mm/s) | 1.9±0.3 | 2.64±0.05 |
| | % | 25±3 | 30±1 |
| Fe ₃ O ₄ (sp) | <δ> (mm/s) | 0.6±0.2 | ----- |
| | % | 7±3 | ----- |
| Fe ⁰ (sp) | <δ> (mm/s) | 0.01±0.07 | -0.10±0.04 |
| | % | 15±3 | 8±1 |

Tabla 4.7: parámetros hiperfinos de c-Fe/ZLH usado 48 h em atmosfera de reacción.

<H>: campo hiperfino magnético promedio, <2ε>: corrimiento cuadrupolar promedio

<δ>: corrimiento isomérico promedio con respecto al α-Fe⁰ a 298 K

<Δ>: desdoblamiento cuadrupolar promedio, (*): parámetros fijos en el ajuste

catalizadores (Tabla 4.8). También resulta posible calcular una composición media de la mezcla de los carburos O y χ utilizando la expresión de Le Caër y col. [21], (Tabla 4.8.):

$$\frac{6}{y} = \sum_{i=1}^4 p_i x_i$$

Donde y es el subíndice de Fe_yC , p_i son las poblaciones relativas de cada sitio y

| | | |
|-----------|------|---|
| $x_i = 2$ | para | $H \geq 200 \text{ kOe}$ |
| $x_i = 3$ | para | $160 \text{ kOe} \leq H \leq 200 \text{ kOe}$ |
| $x_i = 4$ | para | $H \geq 160 \text{ kOe}$ |

| <i>Catalizador</i> | <i>Estequiometría del carburo O</i> | <i>Composición media de la mezcla de carburos</i> |
|-----------------------|-------------------------------------|---|
| <i>c-Fe/ZLK usado</i> | $Fe_{2,42}C$ | $Fe_{2,46}C$ |
| <i>c-Fe/ZLH usado</i> | $Fe_{2,40}C$ | $Fe_{2,53}C$ |

Tabla 4.8. Composiciones de los carburos en los catalizadores usados.

Como puede verse en la Tabla 4.8., las composiciones del carburo O y la media resultan iguales para ambos catalizadores. Del mismo modo los porcentajes relativos de ambos carburos son idénticos (73% de carburo χ y 27% de carburo O).

En resumen, en los catalizadores “trabajando” se ha detectado que:

- ◆ Las nanopartículas de $Fe^0(sp)$ permanecen inalteradas, no ocurriendo la carburización de las mismas debido a su tamaño extremadamente pequeño [24].
- ◆ El $Fe^0(m)$ localizado fuera de las cajas y/o canales de la zeolita se ha convertido a carburos χ y O, resultando las composiciones estequiométricas y los porcentajes relativos idénticos en ambos sólidos.
- ◆ Ocurre un incremento en las fases óxido. Así, en c-Fe/ZLK su porcentaje aumenta de 11 ± 1 a 16 ± 7 %, mientras que en c-Fe/ZLH el aumento es de 8 ± 2 a 23 ± 3 %. Esta oxidación ocurre aún en presencia de CO e H_2 , dos gases reductores. Sin embargo, cuando la relación $H_2O/H_2 \geq 0.03$ o la relación $CO_2/CO > 2.8$ la Fe_3O_4 es

una fase más estable que el Fe^0 [45, 46]. En nuestro sistema, la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ resultó aproximadamente igual a 0.01. La proximidad de este valor con respecto al límite mencionado en la bibliografía, justificaría la transformación parcial de Fe^0 (m) a fase óxido. Las fases de Fe presentes se encuentran en una situación dinámica, que dependerá de los niveles de conversión de CO e H_2 .

- ◆ Finalmente, los iones Fe^{2+} intercambiados se han conservado inalterados tanto en porcentaje como en ubicación: en sitios D en el catalizador usado c-Fe/ZLK y en sitios A en el catalizador usado c-Fe/ZLH.

Cabe aclarar que si bien la espectroscopía Mössbauer es una técnica másica, también permite obtener información de la superficie de los catalizadores, de acuerdo con los resultados obtenidos por Dwyer y Hardenbergh (47, 48) utilizando los espectros XPS del C(1s) y del Fe(2p_{3/2}), de carburos superficiales en una lámina de Fe en condiciones de síntesis de Fischer-Tropsch. Si se considera que el presente sistema posee partículas extremadamente pequeñas con una muy elevada relación superficie/volumen, entonces sin lugar a dudas, la información obtenida reflejará lo que sucede en la superficie.

De la descripción previa, puede deducirse que las diferencias estructurales entre las especies de Fe de los catalizadores frescos han desaparecido durante la etapa de “trabajo” de los mismos con excepción de los iones Fe^{2+} intercambiados.

A partir de esta caracterización es posible explicar la diferencia de actividad entre ambos sólidos de la siguiente manera: las especies de carburos ubicadas en la superficie externa de ambas zeolitas deben contribuir de idéntica manera a la actividad de ambos catalizadores, ya que representan el mismo porcentaje del total del Fe presente, poseen idénticas composiciones estequiométricas y porcentajes relativos y sus diámetros de cristal son superiores a los tamaños en los cuales se manifiestan efectos de “sensibilidad a la estructura”. Por lo tanto, la diferencia debiera asignarse a desigualdades existentes en el modo de operar de los sitios activos ubicados en el interior de los canales, lo cual demuestra que las nanopartículas de Fe^0 (sp) no carburizadas poseen actividad catalítica.

Recordando que en el Capítulo III fue demostrado que cada ión Fe^{2+} ubicado en los sitios D del canal principal quimisorbe dos moléculas de CO sin disociarlas, esto generaría impedimentos difusionales para que los gases reactivos alcancen a las nanopartículas de Fe^0 (sp) y para que los productos puedan salir de los canales en

c-Fe/ZLK (Figura 4.11.). Dicho impedimento no ocurre en c-Fe/ZLH ya que los iones Fe^{2+} ubicados en los sitios A, no son capaces de quimisorber CO.

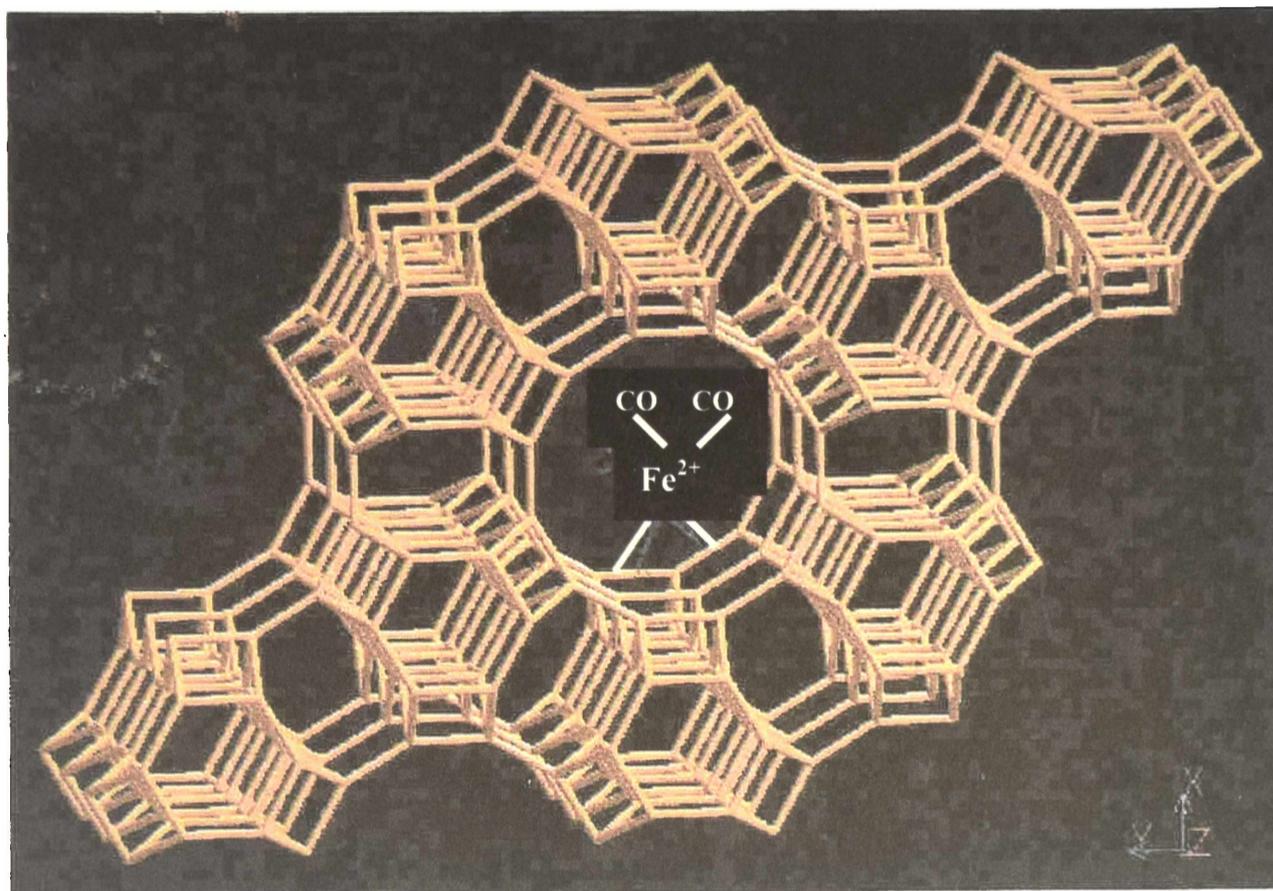


Figura 4.11. Representación esquemática de la quimisorción de CO sobre Fe^{2+} ubicado en sitios D, en c-Fe/ZLK “trabajando”.

Con respecto a los resultados de selectividad, la presencia de K (probablemente como K_2O) en c-Fe/ZLK debiera producir:

- Aumento en el crecimiento de cadena (aumento de α).
- Disminución de la producción de CH_4 .
- Aumento en la relación olefinas/parafinas.

si éste ejerciera un efecto promotor como el que ha sido demostrado en la bibliografía para el catalizador másico de Fe [49].

El K_2O provendría del intercambio de 3 K^+ en sitios D del canal principal por un Fe^{3+} , durante la impregnación, como ya fue explicado en el Capítulo II. Estos iones K^+ se incorporarían a la solución acuosa que llena los poros y luego de la calcinación generarían cristalitas de K_2O dentro de los canales. Debido al bajo porcentaje y el pequeño tamaño de los mismos no resultan detectables por DRX. Durante los diferentes

tratamientos térmicos parte del K_2O podría migrar a la superficie externa. Como consecuencia de estos procesos el K_2O estaría promoviendo al $Fe^0(sp)$ del interior de los canales y a los carburos χ y O de la superficie externa. Esto explicaría la menor producción de CH_4 y la mayor relación olefinas/parafinas obtenida con c-Fe/ZLK. En cambio no se ha conseguido un incremento en el valor de α con respecto a c-Fe/ZLH. Este resultado puede justificarse si se considera que los cristales de $Fe^0(sp)$ son mucho más activos que los de carburos externos. Como el tamaño de los primeros es extremadamente pequeño en ambos catalizadores no es posible tener un número suficiente de $-CH_2-$ vecinos como para conseguir un crecimiento de cadena mayor que aproximadamente C_6 en estas condiciones operativas [50]. Aún cuando hidrocarburos mayores que $n-C_8$ pudieran formarse en las nanopartículas de $Fe^0(sp)$, ellos no podrían salir de los canales debido a su diámetro cinético ($\tau_{n-C_8} = 7.45 \text{ \AA}$ [51]). La mayor actividad de los cristales de $Fe^0(sp)$ se fundamenta en que la capacidad de disociar CO del Fe metálico es mayor que la de los carburos de Fe [51].

Es de destacar que el efecto promotor del K_2O en c-Fe/ZLK resulta disminuido pues cuando se lleva a cabo el tratamiento con H_2 del catalizador y el Fe^{3+} intercambiado se reduce a Fe^{2+} , uno de los sitios de intercambio de la zeolita es compensado eléctricamente por un protón, generándose un sitio ácido.

Se ha verificado que c-Fe/ZLK produce menos metano y mas olefinas que c-Fe/ZLH. Además, en vistas de analizar la propiedad de regeneración, c-Fe/ZLK fue sometido a tres ciclos consecutivos de reacción – reducción según programa descrito en el Capítulo III, observándose la total recuperación de las propiedades estructurales y catalíticas del sólido, con respecto al material fresco. Estos resultados hacen de c-Fe/ZLK un catalizador promisorio para su empleo en la obtención industrial de olefinas, aún cuando su actividad resultó inferior a la de c-Fe/ZLH. Por este motivo, se decidió testear su performance catalítica a alta presión ya que esta es la condición operativa utilizada en la industria.

Equipo utilizado:

El ensayo a alta presión se realizó en el Nucat (Núcleo de Catálisis) PEQ-COPPE/UFRJ, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brazil, debido a que no disponemos en

nuestro laboratorio de un equipo apropiado para hacer tales medidas. El mismo está construido en acero inoxidable. Los gases utilizados fueron: H₂ (para la reducción de la muestra), N₂ (para la purga del reactor) y una mezcla 31.7% CO / 64.3% H₂ / 4% He (gas alimentado para la reacción). El helio fue usado como un standard interno para calcular las conversiones totales de CO. Para seleccionar los requerimientos de los gases, se utilizó un set de válvulas. Los gases fueron pasados a través de los siguientes elementos filtrantes, a temperatura ambiente: un catalizador a base de Pd, para remover el O₂ residual y una trampa de tamiz molecular para remover trazas de agua. Además, la mezcla de CO/H₂/He fue pasada a través de un filtro de carbón activado (calentado a 353 K) para remover compuestos de carbonilos de Fe formados en el cilindro de gases. El reactor de lecho fijo consistió en un tubo vertical de acero inoxidable de aproximadamente 1.5 cm de diámetro interno con un espesor de pared de 2 mm y una longitud de 15 cm. Una malla de acero inoxidable fue ubicada a 5 cm a partir del fondo del reactor para colocar la muestra de catalizador. La corriente gaseosa circuló desde abajo hacia arriba. Una termocupla tipo “J”, usada para monitorear la temperatura de reacción, fue insertada dentro de un tubo de 3.18 mm de diámetro, soldado a la pared del reactor a 2 cm por encima de la malla antes mencionada. El final de la termocupla alcanza el centro del reactor. El reactor fue ubicado dentro de un horno cerámico equipado con otra termocupla tipo “J” conectada al programador-controlador de temperatura. Una masa de precursor seco de 2 g fue ubicada en el reactor para la reducción. Se hizo pasar hidrógeno a través de la muestra durante 5-10 minutos para purgar el aire del reactor. El caudal de hidrógeno para la reducción a presión atmosférica fue de 60 cm³/min. El programador de temperaturas del horno fue “seteado” para calentar desde temperatura ambiente hasta 698 K a una velocidad de 2.5 K/min. La temperatura final fue mantenida durante 26 h y luego se enfrió en corriente de hidrógeno hasta la temperatura de la reacción (543 K). La misma fue iniciada luego que la temperatura se estabilizó, haciendo pasar la mezcla de reacción a una velocidad de 30 cm³/min y una atmósfera de presión total. El tiempo total de reacción fue de aproximadamente 425 min. Luego de 250 min de reacción a presión atmosférica, la misma se incrementó hasta 20 atm bajo las condiciones de reacción y se mantuvo en este valor hasta la finalización de la corrida. Los productos de reacción fueron analizados “on line” con dos cromatógrafos gaseosos ubicados en paralelo: un Varian-3700 equipado con detector de ionización de llama y un CG-25 equipado con detector

de conductividad térmica. Una columna Megabore HP-1 fue instalada en el Varian-3700 (metil-silicona, 0.53 mm de diámetro y 30 m de longitud). El CG-25 consta de una columna empacada rellena de

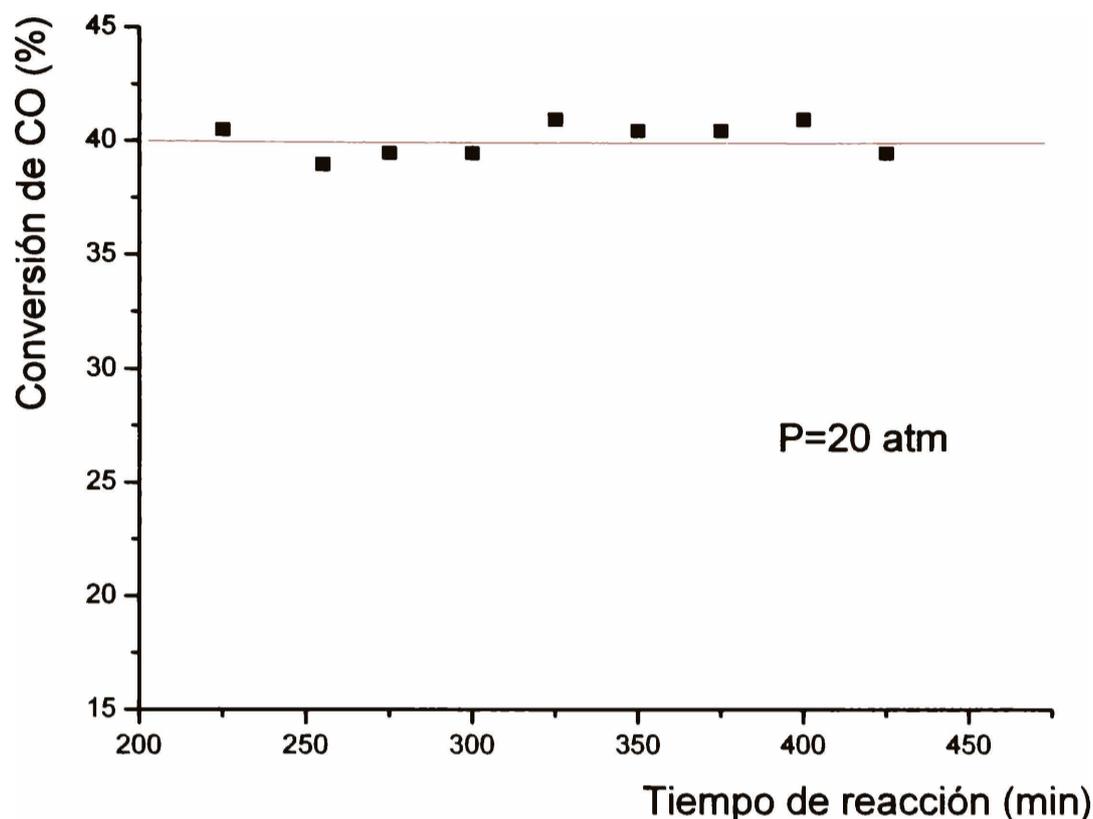


Figura 4.12. Conversión de CO vs. tiempo de reacción para c-Fe/ZLK a p=20 atm y T: 543 K.

Porapak Q de 3.18 mm de diámetro interno y 2 m de longitud. El gas carrier en ambos cromatógrafos fue H₂ con un caudal de 20 cm³/min. Después del reactor, las líneas de tubos fueron mantenidas a ~503 K para evitar la condensación de los productos. Esta corriente caliente es pasada a través de una válvula de seis vías que colecta ~ 0.1 ml de muestra gaseosa para ser inyectada en la columna Megabore para hidrocarburos. Luego de la válvula de seis vías, el producto gaseoso es pasado a través de una trampa calentada a 353 K para colectar el residuo de los productos condensables. Luego de esta trampa, los productos remanentes son fundamentalmente CO no reaccionado, He, CO₂, hidrocarburos livianos de C₁ a C₄ y agua, los que fueron inyectados en la columna Porapak Q.

Los resultados de actividad se muestran en la Figura 4.12. La conversión de CO alcanzada a 20 atm de presión fue del 40 % a lo largo de 225 min de reacción. Sin notarse una declinación en la actividad del sólido.

Los resultados de selectividad de c-Fe/ZLK medidos a 20 atm son mostrados en la Figura 4.13.

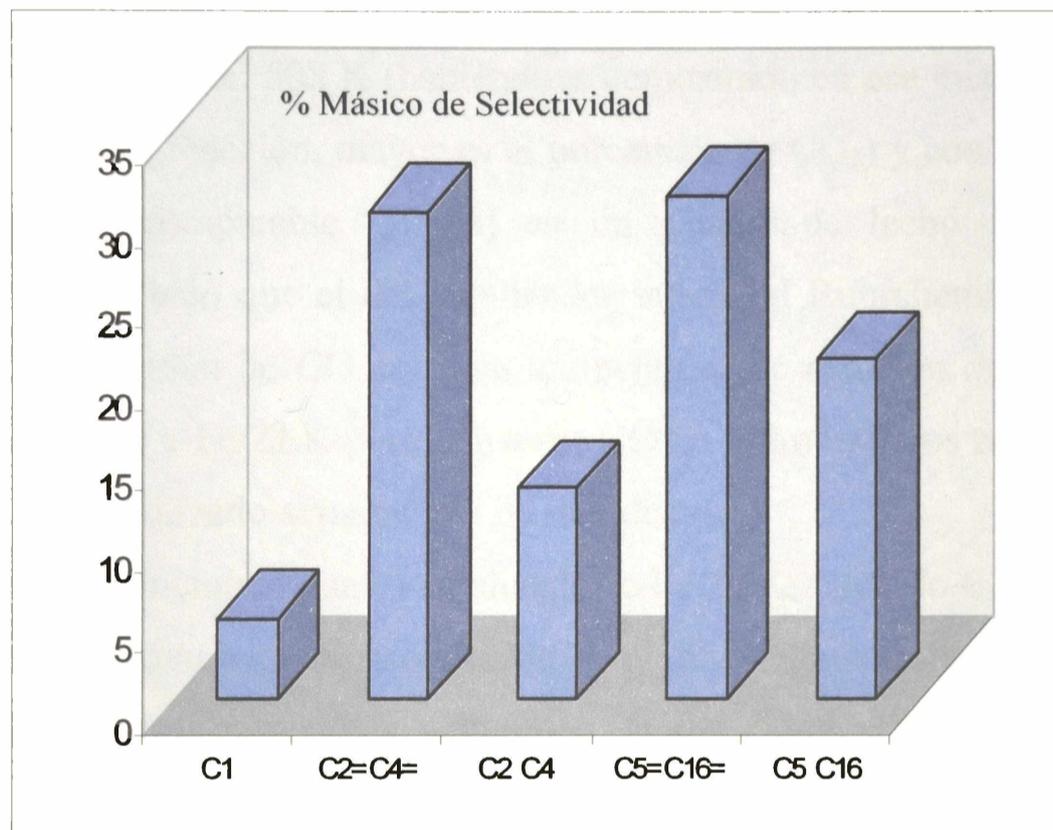


Figura 4.13. Diagrama de selectividades de c-Fe/ZLK a p=20 atm y T: 543 K.

Puede observarse una muy baja producción de CH₄ (4.8 % másico). Estos valores son menores que aquellos observados para otros catalizadores de Fe soportado sobre sólidos tradicionales [2, 3, 35], medidos en condiciones de laboratorio y resultan comparables a los mejores resultados obtenidos con los catalizadores de Fe precipitado o fundido en condiciones industriales (entre 3 y 7 % másico) [49]. Hidrocarburos hasta C₁₆ fueron obtenidos cuando la presión alcanzó 20 atm, con una relación de alquenos / alcanos de 2.2 hasta C₄ y 1.4 para hidrocarburos entre C₅ y C₁₆. De acuerdo con lo explicado al analizar los resultados obtenidos a presión atmosférica, dentro de los canales de la zeolita no pueden producirse hidrocarburos mayores que aproximadamente C₆. Por lo tanto, todos los hidrocarburos de mayor longitud de cadena que este valor debieran generarse en los cristales externos de carburos de Fe. Este crecimiento no ocurre a 1 atm. debido a que la velocidad de terminación de cadena es mucho mayor que a 20 atm. La relación CO₂ /H₂O fue de 0.2 a 20 atm y la selectividad a CO₂ basada en el CO

convertido de 23% en peso. Este contenido de CO₂ es indicativo de la existencia de reacción de gas de agua, de manera tal que la concentración de H₂ en la fase gaseosa en contacto con el catalizador es mayor que la concentración de H₂ en la alimentación (H₂:CO = 2:1). Por lo tanto podría disminuirse la cantidad de H₂ alimentado con lo cual se obtendría una proporción aún mayor de alquenos.

El valor de CO₂ obtenido se encuentra por debajo de aquel reportado por Li y col. [52] para el mejor catalizador másico de Fe-Zn-K-Cu de ~32 % operando a una temperatura menor que nuestro sistema: 508 K (habiéndose demostrado en ese mismo trabajo que a mayor temperatura de reacción, mayor es el porcentaje de CO₂) y con un porcentaje de conversión de CO comparable (50 %) en un reactor de lecho fijo. Además es sustancialmente mas bajo que el del catalizador industrial Ruhrchemie (42 % de CO₂ para 53 % de conversión de CO con una temperatura de reacción de 543 K). Por lo tanto, la eficiencia de c-Fe/ZLK para convertir CO en hidrocarburos resulta mayor que la de un catalizador utilizado actualmente en la industria.

Puede por lo tanto concluirse que el catalizador c-Fe/ZLK, operado a 20 atm y 543 K, resulta activo y selectivo hacia la producción de olefinas, con valores de conversión de CO hacia hidrocarburos superiores a algunos de los catalizadores empleados en la industria.

IV.6 – Conclusiones.

En el presente capítulo se ha demostrado que los dos sólidos reducidos frescos experimentan importantes cambios estructurales mientras “trabajan” como catalizadores durante la síntesis de Fischer-Tropsch. Así:

- ◆ La totalidad de Fe^0 ubicado en la superficie externa de la zeolita desaparece para generar una mezcla de carburos ($\text{O-Fe}_{2.4}\text{C}$ y $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$) y óxidos ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4).
- ◆ La fracción de $\text{Fe}^0(\text{sp})$ ubicada en los canales de ZLH y ZLK permanece inalterada no ocurriendo su carburización, ni su migración a la superficie externa.
- ◆ La única diferencia estructural desde el punto de vista del Fe entre c-Fe/ZLK y c-Fe/ZLH durante su funcionamiento en la síntesis de Fischer-Tropsch es la ubicación de los iones Fe^{2+} : éstos siguen situados dentro de los prismas hexagonales en los sitios A en c-Fe/ZLH y en el canal principal en los sitios D en c-Fe/ZLK. En este último caso (como ya fuera demostrado en el Capítulo III) el Fe^{2+} necesita completar su esfera de coordinación y lo hace quimisorbiendo fuertemente dos moléculas de CO por cada Fe^{2+} . Esta situación provoca impedimentos difusionales en los reactivos y productos para alcanzar los centros activos dentro de los canales y para salir de ellos. La consecuencia es una menor actividad de c-Fe/ZLK con respecto a c-Fe/ZLH a 1 atm teniendo en cuenta que los carburos (activos) son idénticos en ambos sólidos.
- ◆ El resultado anterior demuestra indirectamente que el $\text{Fe}^0(\text{sp})$ sin carburizarse también posee actividad catalítica.
- ◆ La presencia de K_2O en c-Fe/ZLK provoca un efecto promotor aumentando la producción de olefinas y disminuyendo la cantidad de CH_4 obtenido.
- ◆ Es de destacar que la minuciosa caracterización estructural de los sólidos ha permitido justificar las diferencias de actividad y selectividad entre ambos catalizadores.
- ◆ Los interesantes valores de producción de olefinas y la baja generación de CH_4 obtenidos con c-Fe/ZLK justificaron su testeo en condiciones similares a las industriales ($p = 20$ atm y $\% X_{\text{CO}} = 40$). Los resultados indican que este es un sólido

promisorio para su utilización en la obtención de olefinas de hasta C₁₆ con una baja pérdida de CO como CO₂ a través de la reacción de gas de agua.

- [1].- Anderson, R.B.; “*Catalysis*”, IV, Reinhold, New York (1956).
- [2].- Amelse, J.A., Butt, J.B. and Schwartz, L.H.; *J. Phys. Chem.*, **82**, 5 (1978).
- [3].- Raupp, G.B. and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **58**, 360 (1979).
- [4].- Schafer-Stahl, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 729 (1980).
- [5].- Niemantsverdriet, J.W., Van der Kraan, A.M., Van Dijk, W.L. and Van der Baan, H.S.; *J. Phys. Chem.*, **84**, 3363 (1980).
- [6].- Niemantsverdriet, J.W., Van der Kraan, A.M.; *J. Catal.*, **72**, 385 (1981).
- [7].- Matsumoto, H. and Bennett, C.O.; *J. Catal.*, **53**, 331 (1978).
- [8].- Dwyer, D.J. and Somorjai, G.A.; *J. Catal.*, **52**, 291 (1978).
- [9].- Ott, G.L., Fleisch, T., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **60**, 394 (1979).
- [10].- Ott, G.L., Fleisch, T., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **65**, 253 (1980).
- [11].- Vannice, M.A., *J. Catal.*, **37**, 449 (1975).
- [12].- Röper, M; “*Catalysis in C₁ Chemistry*”, Wilhelm Keim (Ed.), p.52 (1983).
- [13].- Herington, E.F.G., *Chem. Ind.*, 346 (1946).
- [14].- Friedel, R.A. and Anderson, R.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1212 (1950).
- [15].- Anderson, R.B., Hofer, L.E. and Storch H.H., *Chem. Ing. Tech.*, **30**, 560 (1958).
- [16].- Dry, M.E. ‘*The Fischer-Tropsch Synthesis*’ (Catalysis Science & Technology, J.R. Anderson and M. Boudart, 1^{er} ed.), Springer Verlag, 1981, Chapter 4.
- [17].- Reymond, J.R., Meriaudeau, R. and Teichner, S.J., *J. Catal.* **75** (1982) 39.
- [18].- Niemantsverdriet, J.W. ‘*Spectroscopy in Catalysis*’, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1st ed., 1993, Chapter 5, 127.
- [19].-Van den Berg, F.R. “Zirconia-Supported Iron-Based Fischer-Tropsch Catalysts: Influence of Pressure and Potassium on Structure and Catalytic Properties. Thesis Universiteit Utrecht. – ISBN 90-393-2705-X, 1972
- [20] Dwyer, D.J. and Somorjai, G.A., *J. Catal.* **56** (1979) 249.
- [21] Le Caër, G., Dubois, J.M., Pijolat, M., Perrichon, V. and Bussière, P., *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 4799.
- [22] Niemantsverdriet, J.W., van der Kraan, A.M., van Dijk, W.L. and van der Baan, H.S., *J. Phys. Chem* **84** (1980) 3363.

- [23] Vannice, M.A., 'Catalysis Science and Technology', Vol.3, 1982, Springer-Verlag, Berlin, Germany, Chapter 3.
- [24] Butt, J.B., *Catal. Lett.* **7** (1990) 61.
- [25] Lin, S.Ch. and Phillips, J., *J. Appl. Phys.* **58** (5) (1985) 1943.
- [26] Bauer-Grosse, E. and Le Caër, G., *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** (1986) 399.
- [27] Xu, J. and Bartholomew, H., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2392.
- [28] Pijolat, M., Perrichon, V. and Bussière, P., *J. Catal.* **107** (1987) 82.
- [29].- Sancier, K.M., Isakson, W.E. and Wise, H., *Adv. Chem.* **178**, 129 (1979).
- [30].- Matsumoto, H., *J. Catal.*, **86**, 201 (1984).
- [31].- Matsumoto, H. and Bennett, C.O., *J. Catal.*, **53**, 331 (1978).
- [32].- Niemantsverdriet, J.W. and van der Kraan, A.M., *J. Catal.* **72**, 385 (1981).
- [33].- Podgurski, H.H., Kummer, J.T., DeWitt, T.W. and Emmett, P.H., *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5382 (1950).
- [34].- Dry, M.E., Shingles, T. and Boshoff, L.J., *J. Catal.* **25**, 99 (1972).
- [35].- Amelse, J.A., Schwartz, L.H., and Butt, J.B., *J. Catal.* **72**, 95 (1981).
- [36].- Schultz, J.F., Hall, W.K., Seligman, B. and Anderson, R.B., *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 213 (1955).
- [37].- Bianchi, D., Borcar, S., Teule_Gay, F. and Bennett, C.O., *J. Catal.* **82**, 442 (1983).
- [38].- Hojlund,-Nielsen, P.E. and Bogild-Hansen, J., *J. Mol. Catal.* **17**, 183 (1982).
- [39].- Dictor, R.A. and Bell, A.T., *J. Catal.* **97**, 121 (1986).
- [40].- Dictor, R.A. and Bell, A.T., *Prepr. ACS Div Pet. Chem.* **31**, 126 (1986).
- [41].- Mørup, S., Topsøe, H. and Lipka, J., *J. Phys. Colloq.* **37**, C6-287 (1976).
- [42].- Lehlooh, A.F., Mahmood, S. and Abu-Aljarayesh, I., *J. of Mag. and Man. Materials* **136** (1994) 143-148.
- [43].- van Lierop, J., and Ryan, D. H., *Physical Rev. B*, **63**, (2001) 064406-1.
- [44].- Lehlooh, A.F. and Mahmood, S., *J. of Mag. and Man. Materials* **151** (1995) 163-166.

- [45].- Liaw, S-J. and Davis, B., *Topics in catalysis* **10** (2000) 133-139.
- [46].- O'Brien, R.J., Xu, L., Spicer, R.L., and Davis, B.H., *Energy and Fuels*, **10** (1996) 921-926.
- [47].- Dwyer, D.J. and Hardenbergh, J.H., *J. Catal.* **87**, 66 (1984).
- [48].- Dwyer, D.J. and Hardenbergh, J.H., *Appl.Surf. Sci.* **19**, 14 (1984).
- [49].- "Fischer-Tropsch Technology", *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Steynberg and M. Dry, Eds., Elsevier) (2004).
- [50].- Guzzi, L., Kiricsi, I., *Appl. Catal. A* **186** (1999) 375.
- [51].- Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., Bird, R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954, p. 1110.
- [52].- Li, S., Krishnamoorthy, A.L., Meitzner, G.D. and Iglesia, E., *J. Catal.*, **206**, (2002) 202-217.

CONCLUSIONES GENERALES.

En el presente trabajo de Tesis se ha estudiado minuciosamente el proceso preparativo del sistema Fe/Zeolita L como así mismo su desempeño catalítico en la Síntesis de Fischer-Tropsch y sus cambios estructurales durante la misma.

La ausencia de sitios ácidos en ZLK permite incrementar la cantidad de microcristales óxido ubicados en cajas y canales a través del fenómeno descrito como “microinyección alcalina” generando una promoción “in situ” con el K^+ proveniente de la red. Sin embargo, cuando la reducción es llevada a cabo –aún en las condiciones mas suaves- existe un importante fenómeno de migración que provoca que las poblaciones externa e interna de Fe de los sistemas ácido y básico resulten iguales^(a). No obstante entre ambos sistemas persisten diferencias estructurales que resultarán fundamentales en el desempeño catalítico: presencia de Fe^{2+} en sitios D y de K_2O en c-Fe/ZLK, mientras que c-Fe/ZLH presenta el Fe^{2+} en sitios A, inaccesibles al CO, no posee K_2O como promotor y tiene sitios ácidos.

La diferente ubicación de los iones Fe^{2+} genera impedimentos difusionales en c-Fe/ZLK – debido a la quimisorción de CO- disminuyendo su actividad a presión atmosférica. Las restantes diferencias estructurales (K_2O y sitios ácidos) son las responsables de la mayor producción de olefinas y el menor porcentaje de CH_4 en c-Fe/ZLK.

En ambos sólidos la fracción de Fe^0 (sp) retenida en el interior de cajas y canales posee actividad catalítica aún cuando por razones de tamaño no se carburiza.

En base a estas conclusiones el catalizador c-Fe/ZLK fue testeado en condiciones industriales, obteniéndose resultados sumamente alentadores. Así, se logró trabajar con valores de conversión de CO muy semejantes a los de un catalizador comercial pero con muy baja producción de dos compuestos indeseados: CH_4 (~ 4.8 %) y CO_2 (~ 23 %) y elevada selectividad hacia olefinas en el rango $C_2=C_{16}$.

^(a) La movilidad de los metales ha sido detectada en otros sistemas metal/zeolita y pareciera que en cada uno de ellos (dependiendo de su relación Si/Al, tamaño de canales, etc.) existe una relación definida entre las poblaciones interna y externa del metal.

