



**Facultad de Ciencias Exactas  
Departamento de Química**

# TESIS DE DOCTORADO

**Licenciado Leonardo Andrés Cano**

“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES  
DE HIERRO SOPORTADO SOBRE SÓLIDOS MESOPOROSOS  
ORDENADOS PARA SER UTILIZADOS EN LA OBTENCIÓN DE  
OLEFINAS C<sub>5</sub> Y SUPERIORES A PARTIR DE LA SÍNTESIS DE  
FISCHER-TROPSCH”

Director: Dr. Sergio Gustavo Marchetti  
Co-Director: Dra. María Virginia Cagnoli

*“El petróleo es, con el gas natural, el principal combustible de cuantos ponen en marcha al mundo contemporáneo, una materia prima de creciente importancia para la industria química y el material estratégico primordial para las actividades militares. Los Estados Unidos son, a la vez, los principales productores y los principales importadores de petróleo en el mundo. En la época en que la mayor parte del petróleo crudo que vendían las corporaciones provenía del subsuelo norteamericano, el precio se mantenía alto, durante la Segunda Guerra Mundial, los Estados Unidos se convirtieron en importadores netos, y el cártel comenzó a aplicar una nueva política de precios: la cotización se ha venido abajo sistemáticamente. Curiosa inversión de las leyes del mercado: el precio del petróleo se derrumba, aunque no cesa de aumentar la demanda mundial, a medida que se multiplican las fábricas, los automóviles y las plantas generadoras de energía. Y otra paradoja: aunque el precio del petróleo baja, sube en todas partes el precio de los combustibles que pagan los consumidores. Hay una desproporción descomunal entre el precio del crudo y sus derivados. Toda esta cadena de absurdos es perfectamente racional; no resulta necesario recurrir a las fuerzas sobrenaturales para encontrar una explicación. Porque el negocio del petróleo en el mundo capitalista está, como hemos visto, en manos de un cártel todopoderoso”*

Eduardo Galeano, en *“Las venas abiertas de América latina”*, 1970.

# INDICE DE CONTENIDOS

<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
INTRODUCCION .....	<b>6</b>
 <b>CAPITULO I – Antecedentes Bibliográficos</b>	
1.1 Marco actual: La síntesis de Fischer Tropsch como una alternativa .....	<b>12</b>
1.2 Un poco de Historia .....	<b>14</b>
• 1.2.1 La síntesis de Fischer-Tropsch .....	<b>14</b>
• 1.2.2 Catalizadores de Hierro .....	<b>18</b>
• 1.2.3 Soportes .....	<b>19</b>
• 1.2.4 Sistema Fe-SBA 15 .....	<b>21</b>
1.3 Aspectos básicos de la síntesis de Fischer-Tropsch .....	<b>22</b>
• 1.3.1 Reacciones principales .....	<b>22</b>
• 1.3.2 Distribución de productos .....	<b>24</b>
• 1.3.3 Mecanismo de reacción .....	<b>27</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>32</b>
 <b>CAPITULO II – Técnicas Experimentales</b>	
2.1 Técnicas de caracterización empleadas .....	<b>37</b>
• 2.1.1 Análisis elemental .....	<b>37</b>
2.1.1.1 Espectroscopia de absorción y emisión atómica .....	<b>37</b>
2.1.1.2 Espectroscopia de luz ultravioleta .....	<b>38</b>
• 2.1.2 Análisis textural y morfológico .....	<b>40</b>
2.1.2.1 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....	<b>40</b>
2.1.2.2 Microscopia de transmisión electrónica .....	<b>42</b>
• 2.1.3 Análisis estructural .....	<b>44</b>
2.1.3.1 Difracción de rayos X .....	<b>44</b>
2.1.3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	<b>46</b>

2.1.3.3 Espectroscopia Mössbauer .....	48
2.1.3.4 Análisis a temperatura programada .....	55
2.2 Medidas de actividad catalítica .....	58
• 2.2.1 Descripción del equipo de reacción a presión atmosférica...	59
• 2.2.2 Análisis de los productos de reacción a presión atmosférica .....	62
• 2.2.3 Descripción del equipo de reacción a alta presión .....	63
• 2.2.4 Análisis de los productos de reacción a alta presión .....	64
<b>Referencias</b> .....	<b>66</b>

### CAPITULO III – Síntesis y caracterización de los soportes

3.1 Obtención del solido mesoporoso SBA15 .....	69
3.2 Caracterización del solido mesoporoso SBA15 .....	73
• 3.2.1 Difracción de rayos x a bajos ángulos .....	73
• 3.2.2 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....	75
• 3.2.3 Microscopía de transmisión electrónica .....	79
3.3 Incorporación de Li, K y Cs al solido mesoporoso SBA-15 .....	80
3.4 Caracterización de los sólidos Li-SBA-15, K-SBA-15 y Cs-SBA-15 ...	83
• 3.4.1 Difracción de rayos x a bajos ángulos .....	83
• 3.4.2 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....	85
• 3.4.3 Medición del contenido de metal alcalino .....	88
• 3.4.4 Desorción a temperatura programada .....	88
<b>Conclusiones parciales</b> .....	<b>94</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>95</b>

### CAPITULO IV – Síntesis y caracterización de los precursores

4.1 Obtención de los precursores vía impregnación.....	98
4.2 Caracterización de los precursores .....	100
• 4.2.1 Difracción de rayos x a bajos ángulos .....	100
• 4.2.2 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....	102
• 4.2.3 Microscopía de transmisión electrónica .....	105
• 4.2.4 Medición del contenido de Fe en los precursores .....	107

• 4.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	108
• 4.2.6 Espectroscopia Mössbauer .....	111
4.2.6.1 Precursor Fe-SBA-15 .....	111
4.2.6.2 Precursor Fe-Li-SBA-15 .....	117
4.2.6.3 Precursor Fe-Cs-SBA-15 .....	119
4.2.6.4 Precursor Fe-K-SBA-15 .....	121
• 4.2.7 Reducción a temperatura programada .....	124
• 4.2.8 Desorción a temperatura programada .....	127
<b>Conclusiones parciales</b> .....	<b>131</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>133</b>

## CAPITULO V – Elección de las condiciones operativas para la SFT

5.1 Testeo de diferentes temperaturas de reacción.....	140
5.2 Testeo de diferentes atmosferas de activación .....	142
5.3 Espectroscopia Mössbauer .....	145
• 5.3.1 Espectroscopia Mössbauer de los catalizadores activados.....	145
• 5.3.2 Espectroscopia Mössbauer de los catalizadores usados .....	149
5.4 Hidrogenación a temperatura programada .....	152
<b>Conclusiones parciales</b> .....	<b>158</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>159</b>

## CAPITULO VI – Test de actividad y selectividad

6.1 Condiciones operativas de los tests catalíticos .....	162
6.2 Cálculos de los factores de respuesta .....	163
6.3 Cálculo de parámetros vinculados con la actividad y selectividad de los catalizadores .....	165
• 6.3.1 Cálculo de conversión .....	165
• 6.3.2 Cálculo de la producción de hidrocarburos .....	168
6.4 Espectroscopía Mössbauer .....	168
• 6.4.1 Espectroscopia Mössbauer de los catalizadores activados....	169
• 6.4.2 Espectroscopia Mössbauer de los catalizadores usados .....	176

6.5 Resultados de la síntesis de Fischer-Tropsch a presión atmosférica .....	<i>183</i>
6.4 Resultados de la síntesis de Fischer-Tropsch a alta presión .....	<i>193</i>
<b>Conclusiones parciales</b> .....	<i>199</i>
<b>Referencias</b> .....	<i>202</i>
CONCLUSIONES GENERALES .....	<i>205</i>
AGRADECIMIENTOS .....	<i>210</i>

# INTRODUCCION

El proceso conocido como síntesis de Fischer-Tropsch permite realizar la síntesis catalítica de hidrocarburos a partir del denominado gas de síntesis (mezcla en relaciones determinadas de  $\text{CO}:\text{H}_2$ ). El gas de síntesis puede ser producido por gasificación de C o de biomasa y por reformado de  $\text{CH}_4$ . En la síntesis se obtiene una mezcla compleja de hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, así como también productos oxigenados como alcoholes, aldehídos, cetonas y ésteres, aunque los mayoritarios son parafinas lineales y  $\alpha$ -olefinas. A través de un adecuado control de las condiciones operativas y de los tratamientos realizados “aguas abajo” del reactor de Fischer-Tropsch es posible conseguir: alta producción de naftas, fuel oil de excelente calidad,  $\alpha$ -olefinas lineales de alto valor agregado, etc. Además, desde un punto de vista ambiental, los diesel sintéticos producidos por Fischer-Tropsch tienen ciertos beneficios, entre ellos: contenido nulo de azufre, reducción de la emisión de material particulado, bajo contenido de aromáticos y relativamente alto número de cetano. Las condiciones operativas de la síntesis son muy variadas, se pueden utilizar presiones en el rango de 1 a 20 atm y temperaturas en el rango de 523 a 673 K. La elección de los valores óptimos de presión y temperatura tiene que ver con el catalizador usado y los productos que se quieran obtener, por ejemplo: presiones altas favorecen el crecimiento de cadena mientras temperaturas altas favorecen la producción de metano.

Los únicos metales que poseen actividad como catalizadores en la síntesis de Fischer-Tropsch como para ser empleados comercialmente son: Fe, Ni, Co y Ru. Ahora bien, si se toma como base el precio del Fe, el costo del Ni es unas 250 veces mayor, el del Co 1.000 y el del Ru 50.000 veces mayor. Además, el Ni produce mucho  $\text{CH}_4$  y las cantidades disponibles de Ru son insuficientes para su aplicación en gran escala. Esto nos deja únicamente al Fe y el Co como metales viables para ser utilizados como catalizadores en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Cuando el Fe es utilizado como catalizador, la síntesis de Fischer-Tropsch ocurre simultáneamente con la reacción de “wáter gas shift”. Esta consume CO y agua producida en la síntesis y genera  $\text{H}_2$  adicional y  $\text{CO}_2$ . Por esta razón, los catalizadores de Fe son la mejor elección cuando un gas de síntesis pobre en  $\text{H}_2$  es utilizado. Esta situación ocurre cuando el gas de síntesis proviene de la gasificación de carbón o de biomasa. Además, los

catalizadores de hierro son preferidos a los de cobalto ya que ellos poseen menor costo, menor selectividad a metano y menor sensibilidad a venenos. A pesar de estas ventajas subsiste un problema de suma importancia sin resolver: el logro de una formulación del sólido catalítico que posea una elevada selectividad hacia un determinado corte de hidrocarburos o al predominio de olefinas sobre parafinas, según las necesidades de la planta. Este es un punto esencial ya que disminuye el rendimiento del proceso y obliga a la utilización de costosas operaciones de separación luego del reactor de síntesis. Si bien el control de las condiciones operativas mejora algunos aspectos del diagrama de selectividades, el principal punto sobre el cual se debe actuar es sobre las características estructurales del catalizador ya que la reacción se encuentra controlada cinéticamente. Por este motivo, **el objetivo general del presente trabajo de Tesis consiste en la búsqueda de nuevos materiales catalíticos de Fe que permitan regular “a voluntad” ciertas propiedades estructurales de los sólidos con el propósito de focalizar la producción hacia determinados hidrocarburos utilizando la síntesis de Fischer-Tropsch.**

Este objetivo puede abordarse desde dos puntos de vista. El primero consiste en utilizar catalizadores básicos de Fe y modificar sus propiedades utilizando promotores “estructurales” y “electrónicos”. Esta metodología es la que mas ampliamente ha sido explorada en la bibliografía. El segundo enfoque, más novedoso y mucho menos estudiado, consiste en regular las propiedades estructurales soportando el Fe y buscando conseguir ciertas características tales como:

- una distribución de tamaños de cristal de Fe lo más estrecha posible. Esta parece ser una condición esencial para aumentar la selectividad del catalizador, pues algunas de las reacciones involucradas en la síntesis de Fischer-Tropsch son “sensibles a la estructura” y por lo tanto si el catalizador presenta una amplia distribución de tamaños de partícula difícilmente se podrá lograr una buena selectividad hacia un determinado producto. Es importante que el tamaño medio de los cristales supere un cierto valor mínimo, del orden de los 5 nm, pues de lo contrario el crecimiento de cadena de los productos se encontraría impedido.
- una adecuada basicidad, ya que la misma favorece no solo la selectividad

hacia la producción de olefinas sino que también aumenta la actividad del sólido catalítico.

Para lograr una distribución de tamaños de cristal lo más estrecha posible el Fe debiera introducirse en los canales de algún soporte que permita regular su tamaño. En años recientes se han sintetizado ciertos sólidos mesoporosos que poseen la peculiaridad de presentar canales cilíndricos, rectos, con tamaños controlables y distribución estrecha de los mismos. Por lo tanto, este tipo de soportes aparece como más adecuado que los tradicionales, tales como la sílica amorfa o la gamma-alúmina, lo cuales muestran distribuciones muy anchas y/o multimodales de tamaño de poros, no permitiendo un buen control del tamaño de cristal de las especies de Fe. En el presente trabajo se ha seleccionado el sólido denominado SBA-15 como soporte para el Fe. El primer desafío a resolver consistirá en introducir totalmente a la especie de hierro dentro de los canales del soporte y mantenerlas dentro de los mismos a lo largo de todas las etapas preparativas y mientras el catalizador está "trabajando" en las condiciones de la síntesis de Fischer-Tropsch.

Por otro lado, los metales alcalinos han sido ampliamente estudiados como promotores para aumentar la actividad y selectividad de la hidrogenación de CO en catalizadores másicos de hierro. En estos casos, el contacto promotor-hierro se logra por una impregnación del óxido másico de Fe previamente obtenido. En el presente trabajo se propone una nueva metodología por medio de la cual se buscará generar los sitios básicos en el propio soporte, sin modificar el resto de sus propiedades estructurales, beneficiosas para el control de tamaño de partícula de las especies de hierro.

Los metales alcalinos más usados como promotores para la síntesis de Fischer-Tropsch son los pertenecientes al grupo 1 de la tabla periódica. Para realizar este trabajo de Tesis se eligieron tres de ellos para comparar su efecto promotor: Li, K y Cs. Así, el presente trabajo constará de la preparación, caracterización y evaluación en la síntesis de Fischer-Tropsch de cuatro sistemas catalíticos:

- Fe-SBA-15
- Fe-Li-SBA-15
- Fe-K-SBA-15

- Fe-Cs-SBA-15

En todos los casos la reacción de Fischer-Tropsch se evaluará a 1 y 20 atm de presión. La temperatura de trabajo óptima para esta reacción se elegirá previamente pensando los cambios en actividad y selectividad al variar la temperatura de reacción.

Por lo tanto, los objetivos específicos de esta Tesis pueden resumirse de la siguiente manera:

- **Preparar nuevos catalizadores de Fe que posean un diámetro de cristal de especie activa del orden de 5 a 8 nm, con una distribución muy estrecha de tamaños para conferir selectividad al sistema en la síntesis de Fischer-Tropsch,**
- **Aumentar la actividad y la selectividad hacia olefinas a 1 atm y hacia un corte determinado de hidrocarburos a 20 atm introduciendo sitios básicos, por medio del dopado con sales de metales alcalinos, en el soporte mesoporoso SBA-15.**

# CAPITULO I

## ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

### **1.1 Marco actual: La síntesis de Fischer-Tropsch como una alternativa**

En la actualidad, el petróleo es la fuente principal de la producción de combustibles y una gran cantidad de productos químicos. La escasez de este recurso natural y las exigencias actuales en materia ambiental han obligado a la industria petrolera a volver sobre métodos novedosos o ya archivados de síntesis, como la producción de diesel a partir de gas. Aunque los datos dependen de la fuente consultada, se estima que las reservas mundiales de carbón y gas natural son más abundantes que las de petróleo. Según datos del "World Energy Council, 2009" a fines del año 2008 la relación entre las reservas y la producción de ese año para el gas natural es 1,5 veces la del petróleo, mientras para el carbón esta relación es 3 veces la del petróleo [1]. Esta forma de expresar las reservas de combustibles fósiles proporciona una idea del tiempo que duraran las reservas de mantenerse la producción al mismo nivel, con lo cual, las reservas de carbón durarían 3 veces más que las del petróleo. Además cada año se descubren nuevas reservas de gas natural mientras que las de petróleo están prácticamente estancadas desde hace unos años. Aquí la Síntesis de Fischer-Tropsch aparece como una de las principales alternativas, ya que se pueden obtener todos los derivados del petróleo prescindiendo de él y utilizando reservas naturales más abundantes en su reemplazo. En la actualidad se ha sumado la posibilidad de utilizar la gasificación de residuos de biomasa.

Este proceso comenzó a aplicarse industrialmente en Alemania y en 1938 había nueve plantas en operación [2]. A partir de ese momento y hasta el presente el interés en la síntesis ha seguido las fluctuaciones del valor del crudo y del conocimiento de la existencia de reservas [3]. Durante los últimos años se nota un progresivo incremento en las investigaciones dedicadas a esta temática. Un indicio de ello lo representan las principales empresas patentadoras: CHEVRON (USA), CONOCOPHILLIPS Co. (USA), SHELL (UK/NL), SASOL (Sudáfrica), EXXONMOBIL (USA) y SYNTROLEUM Corp. (USA) [4]. Algunas de estas empresas son las que poseen plantas comerciales de Fischer-Tropsch en operación: SASOL, Shell y PetroSA.

Si indagamos entre los motivos por los cuales hoy en día vale la pena

investigar en Fischer-Tropsch encontramos en primer término, como ya lo mencionamos, un incentivo a medio y largo plazo que consiste en la búsqueda de vías alternativas capaces de reemplazar al crudo de petróleo cuando éste haya desaparecido. Pero en la actualidad se han sumado una cantidad de razones que estimulan muy fuertemente a los grupos inversores y de investigación. Así:

-1) Cuando existen reservas de gas natural en lugares remotos resulta mucho más económico transformarlas en el mismo sitio en hidrocarburos líquidos, lo cual facilita el traslado a los lugares de consumo [5] y evita el quemado del gas en el propio pozo, con la correspondiente generación de  $\text{CO}_2$ , gas responsable del "efecto invernadero" [6].

-2) Todos los productos de la síntesis de Fischer-Tropsch son libres de azufre y nitrógeno, razón por la cual no contribuyen a la formación de  $\text{NO}_x$  en la combustión en los motores [7, 8].

-3) La nafta producida por esta síntesis tiene muy bajo contenido de aromáticos –la cantidad total se encuentra por debajo del 5%, valor inferior a los límites permitidos en la actualidad [8]- aunque posee la desventaja de contener una cantidad elevada de alquenos que luego deben ser hidrogenados y/o alquilados.

-4) Debido a que el diesel obtenido posee predominantemente hidrocarburos lineales, tiene un muy elevado número de cetano, del orden de 75, siendo el valor requerido en el mercado actual entre 40 y 50, es fácilmente biodegradable, tiene un contenido de aromáticos tan bajo como 2 % en peso y los niveles de emisión en motores de hidrocarburos,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  y materia particulada son 56, 33, 28 y 21 % menores que un diesel convencional [9].

-5) Es posible producir de manera directa eteno y propeno para la industria petroquímica sin necesidad de craquear nafta proveniente de crudo. Además, las olefinas superiores que tradicionalmente se producen por oligomerización de eteno se pueden obtener en forma directa por medio de Fischer-Tropsch. Estas  $\alpha$ -olefinas lineales ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ ) pueden convertirse en alcoholes primarios lineales por hidroformilación, los cuales se utilizan en la producción de detergentes biodegradables cuyos precios de venta son alrededor de seis veces superiores al del combustible.

-6) Otro aspecto, también vinculado a la protección del medio ambiente,

está relacionado con la fijación de CO<sub>2</sub> debido a su impacto sobre el ya conocido efecto invernadero. Recientemente, se ha comenzado a estudiar la hidrogenación directa del CO<sub>2</sub> para producir hidrocarburos en una planta de Fischer-Tropsch, siendo esta una opción muy atractiva [10-13].

-7) Por último, las nuevas legislaciones sobre aditivos de naftas requieren a partir de 2006 la eliminación total de los aromáticos y de metil-terbutil éter (MTBE) en diferentes países. Una de las vías que puede llegar a ser utilizada para conservar el número de octano de las naftas es la introducción de hidrocarburos ramificados obtenidos por alquilación de olefinas de C<sub>5</sub> y superiores. Si esta opción se concreta la demanda global de olefinas crecerá a una elevada velocidad en el futuro [14]. Las diferencias entre las velocidades de crecimiento de las demandas de las diferentes olefinas introducen la necesidad de crear nuevas fuentes de producción de las mismas. Así, se espera para el año 2010 un crecimiento en la demanda del 3.5% para etileno, 5% para propileno y más del 8% para las olefinas superiores [15]. Existen grandes expectativas que esta fracción de olefinas pueda ser producida adecuadamente utilizando el proceso de Fischer-Tropsch.

## **1.2 Un poco de historia**

### **1.2.1 La síntesis de Fischer-Tropsch**

La síntesis de Fischer-Tropsch ha sido extensamente estudiada durante más de cincuenta años. De las numerosas revisiones y textos sobre el tema se pueden consultar por ejemplo a dos libros de muy reciente aparición: [16, 17].

Si bien el proceso Fischer-Tropsch fue patentado en 1925 por los alemanes Franz Fischer (1877-1947) y Hans Tropsch (1889-1935) existen reportes previos sobre la hidrogenación de CO. En 1902 Sabatier y Senderens [18] descubren la formación de metano a partir de hidrogeno y monóxido de carbono sobre catalizadores de níquel y cobalto. En 1913 la empresa BASF (Badische Anilin-und Soda-Fabrik) patentó la hidrogenación catalítica de CO

para producir hidrocarburos y compuestos oxigenados [19]. Según esta patente la síntesis de hidrocarburos se ve favorecida por un exceso de CO ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/1$ ), temperaturas de reacción entre 573 y 673 K, presión de 120 atm y catalizadores de óxidos metálicos (Ce, Co o Mo) conteniendo hidróxido de sodio como promotor. A causa de la I Guerra Mundial se dio prioridad a la síntesis industrial de amoníaco y metanol y BASF no continuó sus investigaciones en la síntesis de hidrocarburos.

Luego de leer esta patente, Fischer decidió investigar en el tema y junto a Tropsch comenzaron a estudiar la reducción catalítica de CO a varias temperaturas y presiones pero utilizando un exceso de  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$  llamado gas de síntesis), así evitaban la descomposición de CO que depositaba C sobre el catalizador inactivándolo. En 1923 Fischer y Tropsch realizaron la reacción en un reactor tubular, a altas temperaturas y presiones, 673 – 723 K y 100 – 150 atm utilizando como catalizador óxidos de Fe promovido con metales alcalinos, obteniendo una mezcla de alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos grasos que ellos llamaron synthol[20].

Estudios posteriores de los mismos investigadores usando catalizadores de Fe-Co a 523 – 573 K y 1 atm de presión eliminaron completamente los productos oxigenados obteniendo solo hidrocarburos gaseosos (etano, propano, butano) y líquidos (octano, nonano, isononeno)[21].

En los años siguientes Fischer se dedicó a realizar ensayos de la síntesis en planta piloto en Alemania y así llegamos al año 1934 donde la empresa Ruhrchemie AG pone en funcionamiento la primera planta de FT a gran escala capaz de producir 200.000 toneladas de combustibles al año. Para el año 1935 ya se encontraban en construcción cuatro plantas más de la misma empresa en territorio Alemán.

La tecnología de Fischer-Tropsch experimentó gran auge en la Alemania nazi porque el estallido de la Segunda Guerra Mundial volvió difícil el acceso a fuentes exteriores de petróleo mientras que el país producía mucho carbón, convertible en gas de síntesis mediante el proceso de gasificación. Para este tiempo Japón (aliado de Alemania en la guerra) también se interesa por la síntesis de Fischer-Tropsch y construye tres plantas en su territorio.

Entre 1944 y 1945 las plantas alemanas y japonesas fueron muy dañadas por los bombardeos aliados y la mayoría fueron desmanteladas después de la guerra. Los científicos alemanes que habían trabajado en el proceso Fischer-Tropsch fueron capturados por los americanos y siete de ellos enviados a trabajar en EE.UU. en el marco de la "Operación Paperclip". El programa estadounidense sobre la síntesis fue a su vez abandonado en 1953, para ese momento el proceso dejó de ser rentable debido a la caída del precio del crudo como consecuencia del descubrimiento de gran cantidad de yacimientos petrolíferos. No obstante, en los años '50 el interés por la síntesis de Fischer-Tropsch renace en Sudáfrica que, para hacer frente a un embargo internacional de petróleo (debido al "apartheid"), recurrió a sus grandes reservas de carbón para producir combustibles. Así, en el año 1954 se desarrolló en Sasolburg una planta comercial denominada Sasol I (South African Synthetic Oil Ltd.) que utilizaba carbón como precursor para la obtención de hidrocarburos líquidos con catalizadores de Fe y que permanece operativa en la actualidad junto a dos plantas más (Sasol II y Sasol III) produciendo el 41% de los combustibles de ese país. Las crisis del petróleo de 1973 y 1980 revitalizaron las investigaciones y desarrollos en combustibles sintéticos en los Estados Unidos y Alemania. Así varias empresas del sector petrolero y petroquímico (Gulf oil, Exxon, etc.) construyeron plantas piloto de Fischer-Tropsch durante este período, aunque cerraron pocos años después, ante una nueva caída del precio del petróleo [22].

Shell fue la que llevó más lejos el desarrollo, construyendo a principios de los '90 una planta de Fischer-Tropsch en Bintulu (Malasia) basada en su propio proceso. En este caso el gas de síntesis no proviene de carbón sino del reformado de gas natural por lo que se habla de Gas-to-Liquids, para distinguirlo del Coal-to-Liquids practicado en Alemania y Sudáfrica.

En general los años '90 fueron una era de petróleo barato que frenó la mayoría de los desarrollos en fuentes alternativas al petróleo, entre ellos la síntesis de Fischer-Tropsch. Al aumentar el precio del petróleo a partir de 2000, el interés ha renacido una vez más y numerosas empresas anuncian nuevos desarrollos o proyectos industriales. En la tabla 1.1 pueden verse las principales compañías involucradas en Fischer-Tropsch en la actualidad [23].

<b>Compañía</b>	<b>País</b>	<b>Capacidad (barriles/día)</b>	<b>Fuente syngas</b>	<b>Estado</b>
<b>Sasol</b>	Sudáfrica	150.000	Carbón	Operativo
	China	2 x 80.000	“	estudio
	Australia	30.000	Gas Natural	estudio
	Nigeria	34.000	“	construcción
	Qatar	34.000	“	Estudio
<b>Shell</b>	Malasia	12.500	Gas Natural	operativo
	Qatar	140.000	“	estudio
	Indonesia	75.000	“	Estudio
	Irán	70.000	“	estudio
	Egipto	75.000	“	estudio
	Argentina	75.000	“	estudio
	Australia	75.000	“	estudio
<b>Shell; Choren</b>	Alemania	300	Biomasa	Estudio
<b>Mossgas</b>	Sudáfrica	22.500	Gas Natural	Operativo
<b>EniTechnologie</b>	Italia	20	Gas Natural	Operativo
<b>BP</b>	USA	300	Gas Natural	Construcción
<b>Rentech</b>	USA	1.000	Gas Natural	Construcción
	Sudáfrica	10.000	“	Estudio
	Bolivia	10.000	“	Estudio
<b>Rentech; Pertamina</b>	Indonesia	15.000	Gas Natural	Estudio
<b>Syntroleum</b>	USA	70	Gas Natural	construcción
	Australia	11.500	“	construcción
	Chile	10.000	“	Estudio
	Perú	5.000	“	Estudio
<b>Gazprom; Syntroleum</b>	Rusia	13.500	Gas Natural	Estudio
<b>Repsol-YPF; Syntroleum</b>	Bolivia	13.500	Gas Natural	estudio
	Bolivia	90.000	“	estudio
<b>ExxonMobil</b>	Qatar	90.000	Gas Natural	Estudio
<b>Conoco</b>	Qatar	60.000	Gas Natural	Estudio
	USA	400	“	Construcción

**Tabla 1.1** - Principales compañías involucradas en la síntesis de Fischer-Tropsch.

### 1.2.2 Catalizadores de Hierro

Los catalizadores de hierro fueron unos de los primeros empleados en la síntesis de Fischer Tropsch. Originalmente los catalizadores utilizados en la síntesis contenían principalmente metales fundidos: Co o Fe y óxidos promotores sobre la superficie de los mismos [24-26]. En la segunda generación de catalizadores se utilizaron varios óxidos inorgánicos como soportes, los que aumentaron la versatilidad de los primeros.

Los catalizadores convencionales de Fe empleados en la síntesis de Fischer-Tropsch necesitan de un promotor básico. La "basicidad" de la superficie es de vital importancia para alcanzar una mayor probabilidad de crecimiento de cadena y actividad catalítica, así como una mayor estabilidad. Como promotores básicos se han utilizado elementos alcalinos y alcalinotérreos, entre los que el potasio siempre ha proporcionado los mejores resultados [27].

El catalizador activo de Fe sólo es obtenido cuando, después de la reducción con el hidrógeno, en el período inicial de síntesis se forman varias fases de carburo de hierro y de carbón elemental [28-33] mientras que óxidos de hierro aún están presentes además de algo de hierro metálico [34]. Con los catalizadores de hierro se abrieron dos posibles direcciones de estudio en cuanto a la selectividad perseguida. Una dirección ha apuntado a obtener olefinas de bajo peso molecular utilizando un reactor de lecho fluidizado (Proceso empleado en Sasol Synthol). Debido a la relativamente alta temperatura de reacción ( $\approx 613$  K), el peso molecular promedio del producto es tan bajo que no se forma fase líquida en las condiciones de reacción. Así, catalizadores de baja porosidad con pequeños diámetros de poro como los obtenidos a partir de magnetita fundida (con promotores) serían apropiados para este sistema.

La segunda dirección de desarrollo de catalizadores de hierro ha apuntado a lograr la más alta actividad usando temperaturas de reacción bajas, donde la mayor parte del producto está en la fase líquida en las condiciones de reacción. Típicamente tales catalizadores son obtenidos por precipitación de soluciones de nitratos. En este caso, los catalizadores con amplios poros dan mejores resultados y la fracción mayoritaria de producto corresponde a

ceras parafínicas que en el caso de Sasol son refinadas a ceras comerciales [35].

Como vemos, los catalizadores de Fe son muy flexibles y al parecer lograr una selectividad hacia olefinas lineales en la síntesis de Fischer-Tropsch es solo posible utilizando catalizadores de Fe. Una desventaja de estos catalizadores es que favorecen la reacción de Water Gas Shift, reacción secundaria indeseada en Fischer-Tropsch que se describirá más adelante. Debido a esta reacción uno de los reactivos (CO) es consumido por una vía diferente a la producción de hidrocarburos. A pesar de esta situación, en aquellos casos donde el gas de síntesis es pobre en H<sub>2</sub> (como sucede con alimentaciones provenientes de gasificación de biomasa) la reacción de Water Gas Shift resulta beneficiosa ya que aumenta la proporción de H<sub>2</sub> "in situ". Esta propiedad le confiere ventaja al Fe frente al Co cuando se usa este tipo de alimentaciones [36].

En la actualidad el desarrollo de los catalizadores soportados de hierro es altamente deseable ya que los reactores más económicos para la síntesis de Fischer-Tropsch son las columnas de burbujeo tipo "slurry", en las cuales los catalizadores de hierro no soportados sufren desgaste más rápidamente, lo que lleva a las pérdidas económicas y un aumento de la viscosidad de la suspensión de reacción.

### **1.2.3 Soportes**

Entre los años 1975 y 1977 aparecieron los primeros trabajos de la reacción de hidrogenación de CO utilizando sólidos amorfos (alúmina y sílica), como soportes para metales del grupo VIII y en especial del Fe [37, 38]. 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. [39] 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. Estas medidas les permitieron 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.

Con respecto a la aplicación de los catalizadores de Fe en la síntesis de Fischer-Tropsch, muchos autores han realizado minuciosos estudios de la reacción [40-42]. Pero todos ellos se basaron en el análisis de catalizadores másicos de Fe o de Fe soportado sobre sólidos amorfos o cristalinos de baja superficie específica. Recientemente, se han sintetizado nuevas familias de sólidos mesoporosos (M41S y SBA), con paredes amorfas pero con ordenamiento de largo alcance en la disposición de sus poros.

El uso de estos sólidos meso estructurados 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 sus canales, 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.

Basándose en el tamaño de poro, los sólidos porosos se puede clasificar en [43]:

- Microporosos: diámetros de poro inferiores a 20 Å.
- Mesoporosos: diámetros de poro entre 20 y 500 Å.
- Macroporosos: diámetros superiores a 500 Å.

Los dos primeros tipos son los más usados en catálisis heterogénea ya que sus micro estructuras permiten el acceso de moléculas a sus grandes superficies y cavidades internas, lo que mejora su capacidad de adsorción y su actividad catalítica. La mayor subclase de estos materiales es la de los tamices moleculares, este tipo de materiales se encuentran en la gran familia de los aluminosilicatos conocidos como zeolitas, en los cuales sus microporos son producto de un arreglo uniforme de canales [44].

Se han hecho grandes esfuerzos en desarrollar materiales con tamaños de poro en el rango de los mesoporosos, estos sólidos normalmente son amorfos, como las silicas o alúminas. Los poros en estos materiales generalmente son irregularmente espaciados y con una ancha distribución de tamaños. En 1992, investigadores de Mobil Corporation [45] reportaron la síntesis de una nueva familia de silicatos porosos llamada M41S. Lo novedoso de esta síntesis es la utilización de micelas de moléculas de surfactante como modeladores o "template" de la red, lo que permitió lograr sólidos con distribución uniforme de poros, altas superficies específicas y volumen de poro. Según el ordenamiento de las micelas se sintetizaron la MCM-41[45] de arreglo hexagonal de poros, MCM-48 [46] con un ordenamiento cúbico y la laminar MCM-50 [47].

A partir de 1996 investigadores de la Universidad de Santa Bárbara crearon una nueva familia de sílicas mesoporosas de alto ordenamiento de poros [48], llamadas SBA por "Santa Bárbara Amorphous". En la síntesis se utilizan polímeros anfifílicos de gran peso molecular como agentes directores de la estructura, lo que permite cambiar el tamaño de poro según el polímero elegido. Los diámetros de poro de las SBA pueden variar entre 5 y 30 nm y estos materiales exhiben estabilidades hidrotérmicas mayores a cualquier otro material mesoporoso. El sólido más usado de esta familia es SBA-15, una estructura hexagonal bidimensional con gran estabilidad hidrotérmica que se obtiene usando un co-polímero de tres bloques de óxidos de polietileno y polipropileno como agente director en un medio altamente ácido [49]. Una característica interesante de este sólido es que presenta microporos uniendo mesoporos vecinos.

#### **1.2.4 Sistema Fe-SBA15**

Solo en años muy recientes han aparecido investigaciones con el sistema Fe-SBA-15 y en muy pocos trabajos se reporta el uso de este catalizador para la síntesis de Fischer-Tropsch. En 2002 investigadores de Santa Bárbara (creadores de la SBA-15) en conjunto con investigadores de Madrid compararon diversos métodos para incorporar el Fe en la SBA-15 [50]. Algunos métodos implicaron el tratamiento post-síntesis de la SBA-15 y en

otros se produjo la co-condensación de especies de Fe con la sílica. Estos diferentes métodos producen cambios en la forma de enlace y el entorno del Fe en la red de sílica. Wang y otros autores [51] muestran un incremento de la estabilidad hidrotérmica de la SBA-15 al incorporarle Fe en el proceso de síntesis. Al parecer los átomos de Fe se dispersan en la red de la SBA-15 y actúan como anclaje de la estructura.

En el año 2006 se realizaron los primeros ensayos del sólido Fe-SBA15 como catalizador en la síntesis de Fischer-Tropsch y la influencia que produce incorporar Al en este sistema [52]. En este trabajo encontraron que tanto Fe-SBA-15 como Fe-Al-SBA-15 son activos para la producción de hidrocarburos vía Fischer-Tropsch. La inclusión de pequeñas trazas de Al no produce modificaciones morfológicas de importancia pero si decrece significativamente el tiempo para alcanzar el máximo de actividad catalítica. Al parecer el Al ayuda a la formación de carburos de Fe, fase que según algunos autores sería activa en el sistema. También la presencia de Al aumenta la selectividad hacia hidrocarburos más pesados, de  $C_{10}$  en adelante.

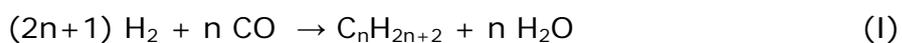
### **1.3 Aspectos básicos de la síntesis de Fischer-Tropsch**

#### **1.3.1 Reacciones principales:**

La síntesis de Fischer-Tropsch es un complejo entramado de reacciones primarias y secundarias, comparable a una reacción de polimerización en la que la unidad monomérica superficial  $-CH_2-$  se forma "in situ" sobre la superficie del catalizador a partir del monóxido de carbono e hidrógeno.

A continuación se muestran todas las reacciones, primarias y secundarias, que pueden ocurrir en la síntesis de Fischer-Tropsch:

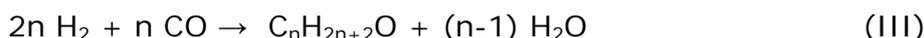
- Formación de parafinas:



- Formación de olefinas:



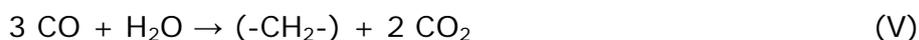
- Formación de alcoholes:



El agua formada en las reacciones anteriores puede reaccionar indeseadamente con una molécula de CO en la que se conoce como la reacción del gas de agua o "water gas shift reaction" (WGS):



También el agua puede reaccionar con el CO en una estequiometría diferente para dar hidrocarburos:



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



El CO<sub>2</sub> producido por estas reacciones también puede dar hidrocarburos al combinarse con el H<sub>2</sub> presente en el gas de síntesis:

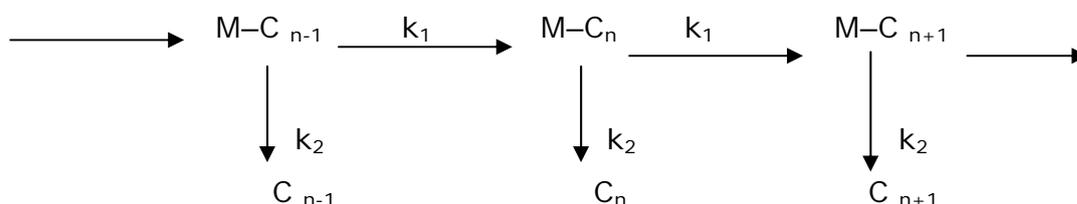


La probabilidad de formación de productos en un sistema de reacciones acopladas puede ser calculada a partir de equilibrios simultáneos. En sistemas complejos, como en esta síntesis, es posible realizar un

"modelado" suponiendo que las reacciones seleccionadas son independientes unas de otras y se encuentran en equilibrio termodinámico. Frohning y colaboradores [53] realizaron cálculos de entalpías para cada una de las reacciones anteriores y así, basándose solo en consideraciones termodinámicas, muestran que en el rango de temperaturas entre 323 y 623 K la formación de metano se encuentra favorecida. La probabilidad de formación decrece en el orden  $\text{CH}_4 > \text{parafinas} > \text{olefinas} > \text{oxigenados}$ . 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 Fischer-Tropsch 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.

### 1.3.2 Distribución de productos

La síntesis de Fischer-Tropsch ha sido caracterizada como una oligomerización reductiva de CO. Entonces, se puede conocer la distribución de los productos obtenidos a partir de una analogía con la oligomerización y la polimerización, como lo realizaron Herington en 1946 [54] y Anderson en 1950 [55, 56]. Esquemáticamente puede verse:



Esencialmente esto significa que después de cada incorporación de un "monómero"  $\text{C}_1$ , 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  $k_2$  formando un producto. 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  $W_n$  de hidrocarburo producido decrece con el número de átomos de carbono de acuerdo con una progresión geométrica:

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

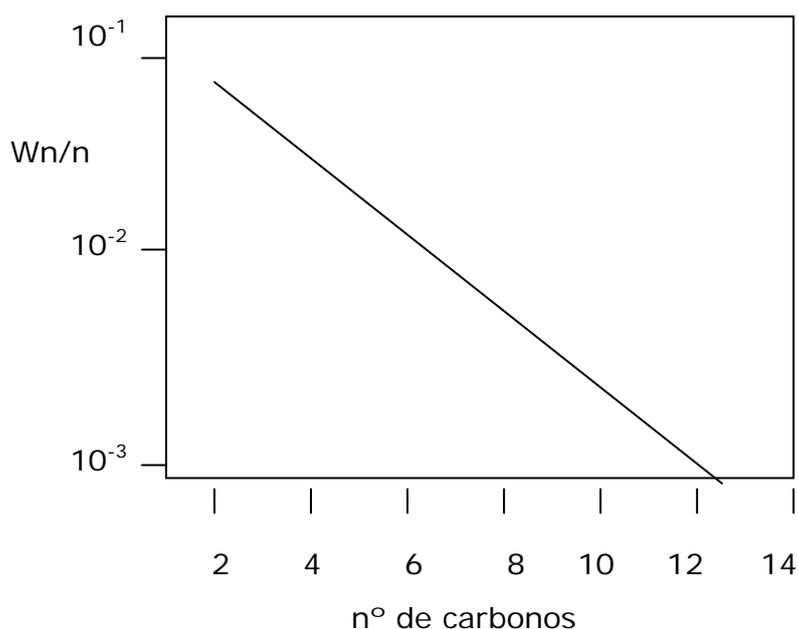
Donde:

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

$n$  = número de átomos de carbono.

$\alpha$  = Coeficiente de Schulz-Flory,  $\alpha = k_1 / (k_1 + k_2)$

De este modo, graficando  $W_n/n$  (en escala logarítmica) vs el  $n^\circ$  de carbonos, se obtiene una recta de cuya pendiente se extrae  $\log \alpha$  y de allí la relación  $k_1/k_2$  (Figura 1.1)



**Figura 1.1-** Gráfico de la distribución de productos en Fischer-Tropsch.

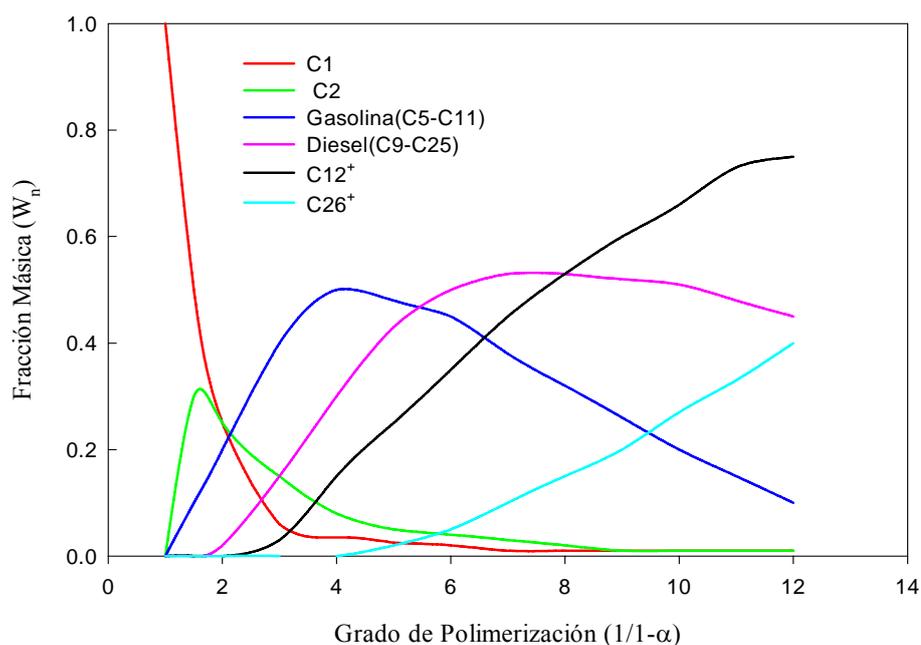
Si  $k_1 \ll k_2$ , esencialmente se forman productos de bajo peso molecular como metano o  $C_2$ - $C_4$ , si  $k_1 \approx k_2$  la reacción podría producir hidrocarburos en

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 o poli metileno.

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

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

Esta ecuación limita la selectividad de la síntesis de Fischer-Tropsch, como se muestra en la Figura 1.2, 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 1.2** - Selectividad de la reacción de FT.

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 1.2.

Allí puede verse que trabajando a altas temperaturas y bajas presiones pueden obtenerse hidrocarburos de cadena más corta y a la vez más ramificada, teniendo también una gran selectividad hacia metano y una gran producción de carbono por las altas temperaturas.

A altas presiones se favorecerá el crecimiento de cadena, disminuyendo sus ramificaciones y la selectividad a metano. En estas condiciones también se favorece la producción de alcoholes.

Altas relaciones de  $H_2/CO$  en el gas de síntesis favorecerán la formación de parafinas ramificadas y de metano, mientras bajas relaciones de  $H_2/CO$  tenderán a formar olefinas lineales de cadena corta, así como alcoholes.

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 1.2** - 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.

### 1.3.3 Mecanismo de reacción

La síntesis Fischer-Tropsch se asemeja a una reacción de polimerización con los siguientes pasos: (a) adsorción de reactivos; (b) iniciación de la cadena; (c) crecimiento de cadena; (d) terminación de la cadena; (e)

desorción de productos y (f) re-adsorción y posterior reacción de dichos productos.

La distribución de productos descrita en el apartado anterior demuestra la naturaleza polimérica de la síntesis de Fischer-Tropsch, pero en la actualidad aún persiste una gran controversia acerca de la naturaleza del monómero y más concretamente el camino que sigue el crecimiento de la cadena de hidrocarburo. En la bibliografía existen revisiones extensas del mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch [57 – 60].

A continuación se explican brevemente los tres principales mecanismos de reacción propuestos:

**(a) Mecanismo de carburos.** Fue propuesto por los mismos investigadores que dan nombre a esta reacción, Fischer y Tropsch [61]. Un esquema de este mecanismo puede verse en la Figura 1.3. El primer paso de la reacción es la adsorción disociativa del monóxido de carbono en la superficie del catalizador, que da lugar a un carburo metálico que posteriormente se transforma en las especies M-CH<sub>x</sub>. La inserción en el enlace metal-carbono de otra especie vecina similar tiene como resultado la formación de un hidrocarburo con más átomos de carbono. El crecimiento de cadena puede interrumpirse por adición o eliminación de hidrógeno originando la correspondiente parafina u olefina, respectivamente. Este mecanismo no explica la formación de compuestos oxigenados (alcoholes y aldehídos).

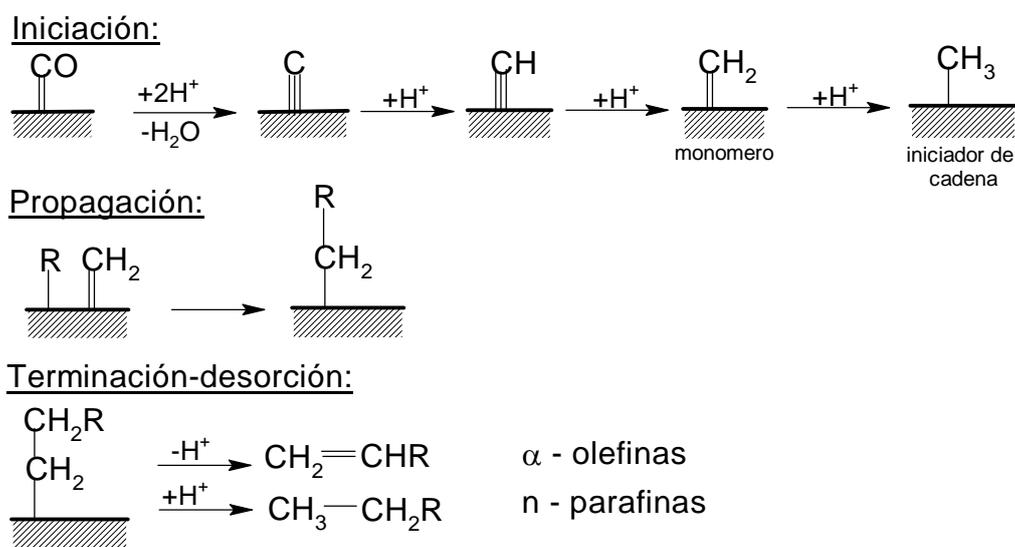


Figura 1.3 – Mecanismo del carburo

Este esquema presupone la formación de un carburo metálico, esto sería posible con catalizadores de Fe, pero otros metales activos en Fischer-Tropsch como Co o Ru no son capaces de formar carburos en las condiciones de reacción, así que en ellos este modelo fallaría.

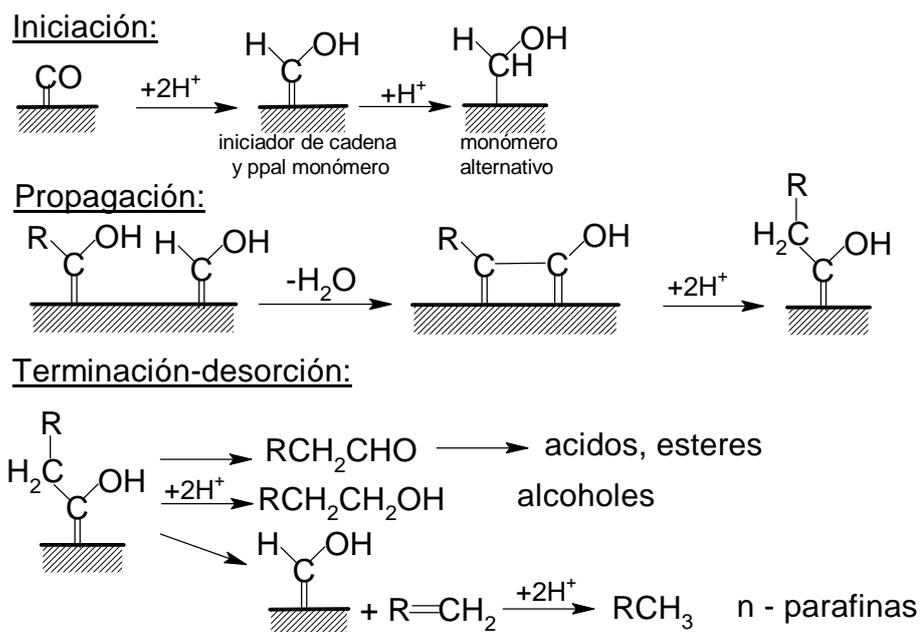
En base a este modelo, varios autores han propuesto pequeñas modificaciones. Niemantsverdriet y Van Der Kraan [62] proponen un "mecanismo de competición" donde luego de la adsorción y disociación del CO el C superficial ( $C^*$ ) puede reaccionar de tres maneras:

- i)  $C^* + Fe \rightarrow \text{carburos}$
- ii)  $C^* + xH^* \rightarrow CH_x^*$
- iii)  $C^* + yC^* \rightarrow C \text{ inactivo}$

La primera reacción implica la difusión de C dentro del Fe metálico, un proceso que es bastante rápido, asique en una primera etapa de la síntesis la mayoría del carbón se consume para formar carburos. A medida que en el "bulk" del sólido catalítico se forman mas carburos, habrá mas  $C^*$  disponibles para la síntesis de hidrocarburo (ii) o para la desactivación (iii). Por esta razón la velocidad de la reacción (ii) pasa por un máximo, hecho comprobado experimentalmente por los autores.

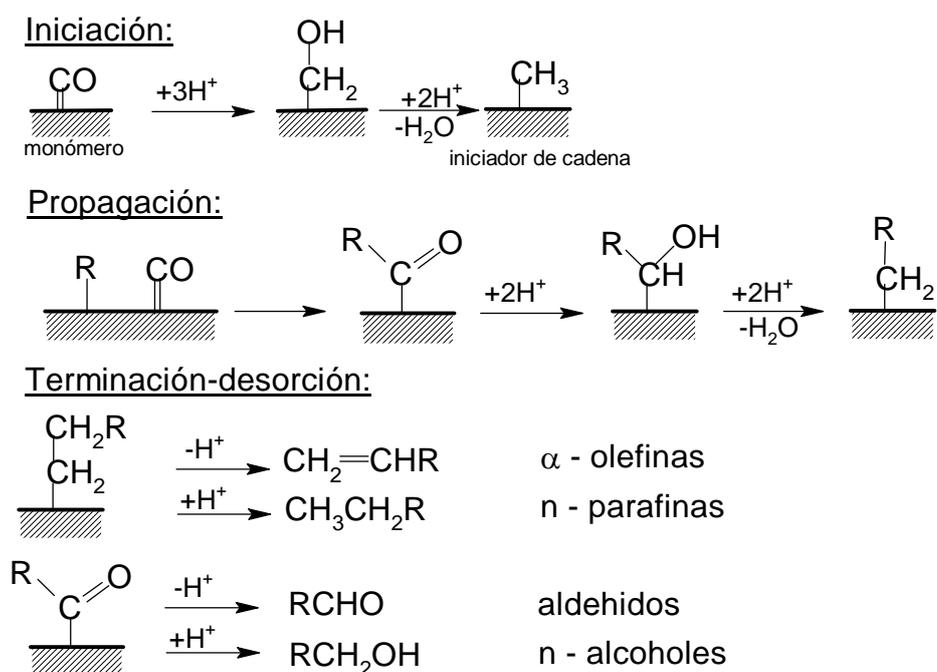
**(b) Mecanismo de hidroxi-carbenos.** En la figura 1.4 puede apreciarse este mecanismo, propuesto por Kummer [63]. El crecimiento de cadena se produce por condensación de dos especies hidroxi-carbeno (M-CHOH) con la eliminación de agua. Las especies superficiales M-CHOH se forman por hidrogenación parcial de una molécula de CO adsorbida en forma no disociativa. Este modelo explica la formación de hidrocarburos y compuestos oxigenados.

**(c) Mecanismo de inserción de CO.** Conforme a este mecanismo, propuesto por Pichler y Schulz [42], el crecimiento de cadena tiene lugar por inserción de un intermedio carbonílico (M-CO) en un enlace metal-cadena alquílica. En el esquema de la Figura 1.5 podemos ver que el CO quimisorbido actuará como monómero mientras el iniciador de la cadena será un grupo alquilo superficial y el crecimiento de la cadena ocurre cuando el CO se inserta en el enlace M-CH<sub>3</sub> dando un radical acetilo superficial.



**Figura 1.4** – Mecanismo de hidroxi-carbenos.

Como vemos este mecanismo difiere con el del carburo sólo en la elección del monómero, pero esto nos posibilita, en este caso, explicar la formación de compuestos oxigenados. De acuerdo con esto, este mecanismo es considerado por muchos investigadores como el que mejor explica la formación de productos oxigenados.



**Figura 1.5** – Mecanismo de inserción de CO.

Estos tres mecanismos comparten una importante característica común: la presencia de una única especie responsable del crecimiento de cadena ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHOH}$  y  $\text{CO}$ ). Ninguno de estos mecanismos es capaz de explicar por sí sólo la gran diversidad de productos que se forman en la síntesis Fischer-Tropsch, por lo que algunos investigadores han propuesto otros mecanismos donde intervienen más de un intermedio de reacción. Así, según la propuesta de Dry [64], los hidrocarburos se producen por inserción de unidades  $-\text{CH}_2-$  en cadenas alquílicas, mientras que la inserción de  $\text{CO}$  produce los compuestos oxigenados. En la Figura 1.6 se muestra un esquema del mecanismo de reacción propuesto por Dry [64], que tiene actualmente una amplia aceptación. Biloen y Sachtler [65] han propuesto mecanismos similares.

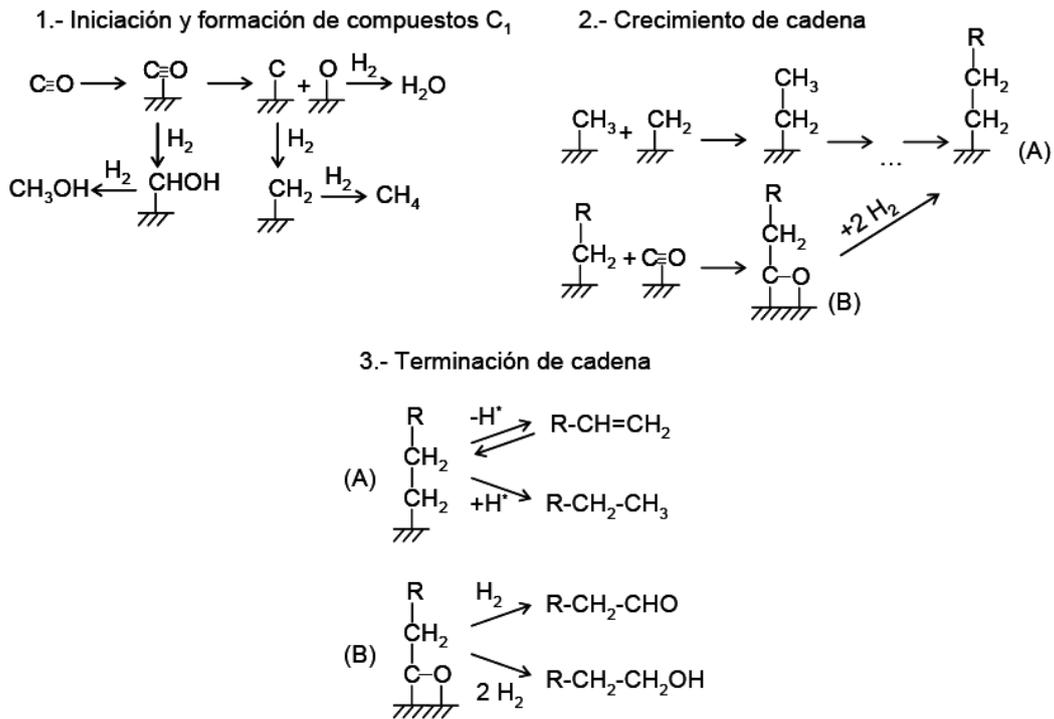


Figura 1.6 – Mecanismo propuesto por Dry.

## Referencias

- [1] BP *Statistical Review of World Energy*, June 2009. [www.bp.com](http://www.bp.com).
- [2] R.B. Anderson, in *"Catalysis"*, IV (P.H. Emmett Ed.), Reinhold, New York, (1956).
- [3] M.E. Dry, *Catal Today*, 71 (2002) 227.
- [4] A. Antunes, M.S. Alencar, F. Tibau, D. Hoefle, A. Gusmão, A. Ribeiro and R. Cartaxo, *Natural Gas Conversion VIII, Studies in Surface Science and Catalysis* (F.B. Noronha, M. Schmal and E.F. Sousa-Aguiar, Eds., Elsevier) 167 (2007) 123.
- [5] E. Van Steen, *Catal Today* 71 (2002) 225.
- [6] H. Schulz, *Appl. Catal. A: General* 186 (1999) 3.
- [7] C. Knottenbelt, *Catal Today* 71 (2002) 437.
- [8] M.E. Dry, *Appl. Catal. A: General* 189 (1999) 185.
- [9] M.E. Dry, *Appl. Catal. A: General* 276 (2004) 1.
- [10] H. Ando, Y. Matsumura, and Y. Souma, *J. Mol. Catal. A* 154 (2000) 23.
- [11] A. Baiker, in *"Greenhouse Gas Control Technologies"* (B. Eliasson, P. Reimer, and A. Wokaum, Eds., Pergamon Press, Amsterdam) (1999) 391.
- [12] Y. Borodko, G.A. Somorjai, *Appl. Catal. A: General* 186 (1999) 355.
- [13] T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K. Jun, J. Hwang and K. Lee, *Topics in Catalysis* 26 (2003) 41 .
- [14] H. Olivier-Bourguibou, J.A. Chodorge, P. Travers, *PTQ*, (1999) 141.
- [15] G. Martino, *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz and J.L.G. Fierro, Eds., Elsevier) 130 (2000) 83.
- [16] *"Fischer-Tropsch Technology"*, *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Steynberg and M. Dry, Eds., Elsevier) (2004).
- [17] *"Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis"*, *Studies in Surface Science and Catalysis* (B.H. Davis and M.L. Occelli, Eds., Elsevier) (2007).
- [18] P Sabatier and J. B. Senderens. C. R., *Acad. Sci.* 134 (1902) 514.
- [19] BASF, German Patent 293.787 (8 de marzo de 1913).
- [20] F. Fischer and H. Tropsch , *Brennst. Chem.* 4 (1923) 276.

- [21] F. Fischer and H. Tropsch, German Patent 484.337 (22 de julio de 1925).
- [22] Anthony N. Stranges, *Journal of Chemical Education* 60 (1983) 617.
- [23] Perez Alonso, Francisco. Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (2006).
- [24] 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 (1957) 685.
- [25] Fischer, F., Pichler, H., *Brennstoff-Chem.* 20 (1939) 41.
- [26] Fischer, F., Pichler, H., *Ges. Abh. Kenntn. Kohle* 13 (1937) 407.
- [27] Li, S.; Li, A.; Krishnamoorthy, S.; Iglesia, E. *Catal. Lett.* 77(4) (2001) 197-205.
- [28] H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, *The Fischer–Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New York (1951).
- [29] C.D. Frohning, H. Kölbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur, H. Schulz, in: J. Falbe (Ed.), *Chemierohstoffe aus Kohle*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977) 219.
- [30] H. Schulz, G. Schaub, M. Claeys and T. Riedel., *Appl. Catal. A* 186 (1999) 215.
- [31] J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, W.L. van Dijk and H.S. van der Baan., *J. Phys. Chem.* 54 (1980) 3363.
- [32] C.N. Satterfield, R.T. Hanlon, S.E. Tung, Z. Zou and G.C. Papaefthymiou. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 401.
- [33] O.G. Malan, J.D. Louw and L.C. Ferreira. *Brennstoff-Chem.* 42 (1961) 209.
- [34] M.E. Dry, in: J.R.A. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin (1981) 159.
- [35] H. Schulz, J.H. Cronjé, Fischer–Tropsch-Synthese, in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4th ed., vol. 14, Verlag Chemie, Weinheim (1977) 329.
- [36] Xu, J. and Bartholomew, C. H., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2392-2403.
- [37] Vannice, M.A., *J. Catal.* 37 (1975) 449.
- [38] Vannice, M.A., *J. Catal.* 50 (1977) 228.

- [39] Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J.A., Khammouma, S., Topsøe, H., *J. Catal.* 37 (1975) 486.
- [40] Emmett P.H.; (Ed.), *"Catalysis"*, vol.4, Reinhold, New York (1956).
- [41] Pichler, H., and Hector, A., *Kirk-Othmer Encyclopedia Chem. Tech. IV* (1964) 446.
- [42] Pichler, H., and Schultz, H., *Chem. Ing. Tech.* 42 (1970) 1162 .
- [43] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 578.
- [44] Meier, W.M.; Olson D.H. *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3<sup>o</sup> ed. Revised, Butterworth-Heineman & Co.; Guildford (1992).
- [45] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J., Vartulli, J.C.; Beck, J.S. *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [46] J. C. Vartulli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson and E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2317.
- [47] M. Dubois; T. Gulik-Krzywicki; B. Cabane, *Langmuir* (1993) 673.
- [48] Q.S. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1147.
- [49] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 23.
- [50] Martinez, F., Han, Y.J., Stucky, G., Sotelo, J.L., Ovejero, G., Melero, J.A.; *Studies in Surface Science and Catalysis* 142 B (2002) 1109-1116.
- [51] X.Q. Wang, H.L. Ge, H.X. Jin, Y.J. Cui, *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005) 335-340.
- [52] Dae Jung Kim, Brian C. Dunn, Frank Huggins, Gerald P. Huffman, Min Kang, Jae Eui Yie, and Edward M. Eyring, *Energy & Fuels* 20 (2006) 2608-2611.
- [53] C.D. Frohning, H. Kölbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur, H. Schulz: *Fischer-Tropsch Synthese* ( Chemierohstoffe aus Kolhe, ed J. Falbe) 219 Georg Thieme-Verlag (1977).
- [54] Herington, E.F.G.: *Chem. Ind.* (London) (1946) 346.
- [55] Friedel, R.A. and Anderson, R.B., *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1212 and 2307 .
- [56] Anderson, R.B., Hofer, L.E. and Storch, H.H: *Chem. Ing. Tech.* 30 (1958) 560.
- [57] Dry, M. E. *Appl. Catal. A: Gen.* 138 (1996) 319-344.

- [58] Hindermann, J. P.; Hutchings, G. J.; Kiennemann, A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35(1) (1993) 1-127.
- [59] Adesina, A. A. *Appl. Catal. A: Gen.* 138(2) (1996) 345-367.
- [60] Anderson, R. B. *The Fischer Tropsch synthesis*. Academia Press Inc.Orlando: Florida (1984).
- [61] Fischer, F.; Tropsch, H. *Brenn. Chem.* 7 (1926) 97.
- [62] Niemantsverdriet, J. W.; Van Der Kraan, A. M.; *J. Catal.* 72 (1981) 385-388.
- [63] Kummer, J. T.; Dewitt, T. W.; Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* 70(11) (1948) 3632-3643.
- [64] Dry, M. E., *J. Chem. Tech. Biotech.* 77 (2001) 43-50.
- [65] Biloen, P.; Sachtler, W. M. H. *Adv. Catal.* 30 (1981) 165-216.

# CAPITULO II

## TECNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen brevemente los fundamentos y procedimientos experimentales de las técnicas de caracterización empleadas en la presente Tesis Doctoral. De igual modo, se detalla el equipo de reacción y la metodología utilizada para las medidas de actividad catalítica y análisis de los productos de reacción en la síntesis de Fischer-Tropsch. La descripción de los materiales, métodos y equipamientos usados para la preparación de los diferentes catalizadores se realizará dentro de cada uno de los capítulos en los que se describen los mismos.

## **2.1 Técnicas de caracterización empleadas**

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: espectroscopía de absorción y emisión atómica (AA y EA), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>, microscopía de transmisión electrónica (TEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía Mössbauer (EM), hidrogenación a temperatura programada (TPH), reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada (TPD). A continuación se describen brevemente las técnicas y equipos utilizados, en el caso de la EM se incluye una descripción más detallada debido a que no es una técnica ampliamente difundida en el campo de la catálisis.

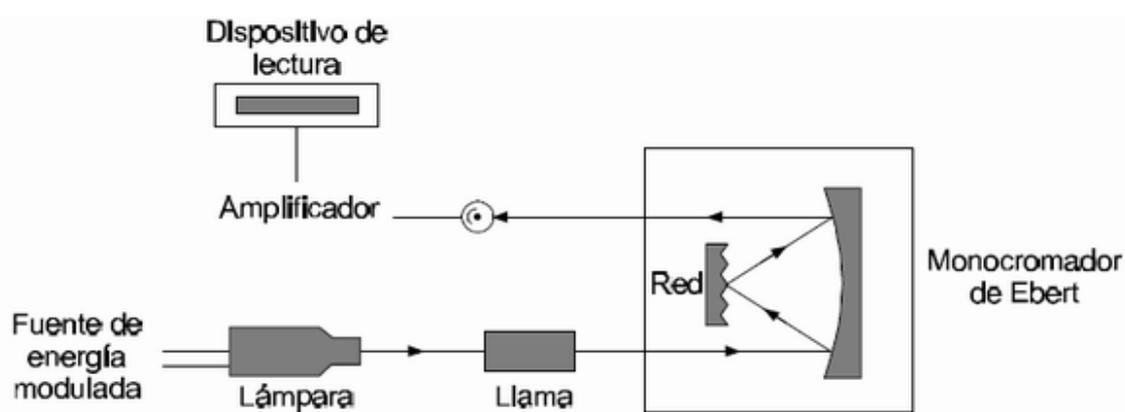
### **2.1.1 Análisis elemental**

#### **2.1.1.1 Espectroscopía de absorción y emisión atómica**

El fundamento teórico de la técnica se basa en el análisis del espectro de emisión o absorción atómica. En la figura 2.1 se muestra un esquema simplificado del equipo. El equipo posee un nebulizador para crear una niebla de la muestra y un quemador que permite desolvatar y atomizar la muestra. La temperatura de la llama debe ser lo suficientemente baja como para no excitar a los átomos desde su estado fundamental. La muestra en estado atómico es expuesta a una energía de una determinada longitud de onda, emitida por una lámpara construida con el mismo analito a

determinar. Los átomos en su estado fundamental ( $M^0$ ), absorben energía y pasan a un estado excitado ( $M^*$ ). La energía absorbida durante la excitación o re-emitida durante la des-excitación es medida por el instrumento.

Puesto que cada elemento posee una configuración electrónica distinta y específica, la radiación absorbida por un átomo necesaria para alcanzar el estado excitado y la radiación emitida cuando regresa al estado fundamental son características de ese elemento y su concentración en la muestra, por lo que pueden utilizarse con fines analíticos para caracterizarlo de forma inequívoca y cuantificarlo.



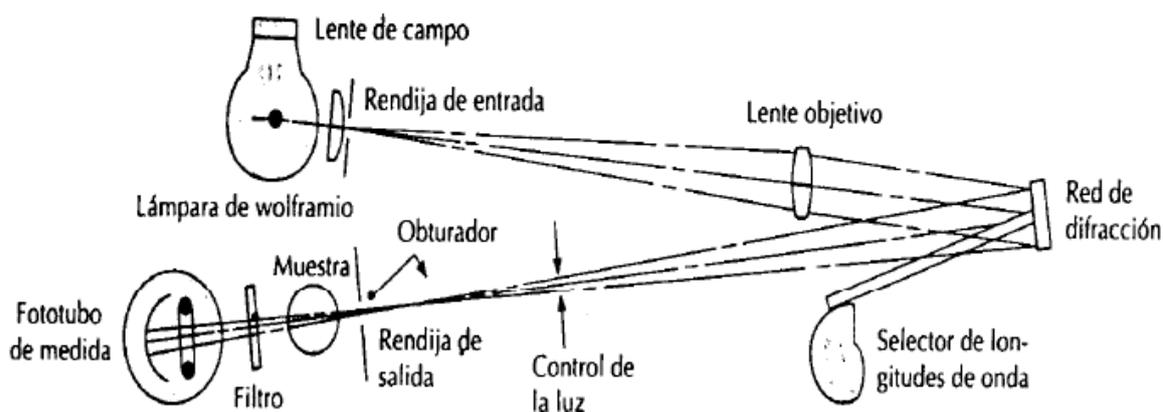
**Figura 2.1** - Esquema de un espectrofotómetro de AA/AE

#### **Ensayos realizados en la presente tesis:**

Para determinar el contenido de K, Li y Cs se utilizó un equipo de absorción y emisión atómica AA/AE Spectrophotometer 457 de Instrumentation Laboratory Inc. Previo al análisis, las muestras fueron digeridas con una mezcla de HF y HCl hasta disolución completa y tratadas según los métodos convencionales de esta técnica. Para determinar K y Li se utilizó la técnica de absorción, mientras que el Cs se determinó por emisión atómica.

##### 2.1.1.2 Espectroscopía de luz ultravioleta

Esta técnica se fundamenta en la absorción de radiación en la región UV/Vis de muestras coloreadas. En la figura 2.2 se muestra un esquema simplificado del equipo.



**Figura 2.2** - Esquema simplificado del espectrofotómetro UV-visible

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad  $I_0$  incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente ( $I_a$ ) y dejará pasar el resto ( $I_t$ ) de modo que se cumple  $I_0 = I_a + I_t$ . La cantidad de radiación absorbida por la muestra, denominada absorbancia, se define como  $A = -\log I_t/I_0$ . La cantidad de radiación absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la radiación a través de la solución del cromóforo y de la concentración de éste, tal como lo describe la Ley de Lambert-Beer:

$A = \epsilon c L$ , donde  $c$  es la concentración del cromóforo,  $L$  la longitud que atraviesa la radiación (camino óptico) y  $\epsilon$  es una constante denominada coeficiente de extinción y depende de cada cromóforo.

### Ensayos realizados en la presente tesis:

Esta técnica se utilizó para determinar el contenido de Fe en las muestras.

El equipo es un espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 35, con un ancho de rendija de 1nm.

Previo al análisis, las muestras fueron digeridas con HF hasta completa disolución del sólido. El Fe en solución fue complejado con o-fenantrolina en medio básico generando un complejo que desarrolla su máximo color naranja al cabo de 10 minutos.

Para el análisis de la muestra por UV/Vis se seleccionó la longitud de onda 510 nm (máximo de absorción del complejo Fe-o-fenantrolina) y se utilizó

un método de sobre-agregado que consiste en agregar cantidades crecientes de un patrón de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentración conocida a la muestra problema.

## 2.1.2 Análisis textural y morfológico

### 2.1.2.1 Isotermas de adsorción de $\text{N}_2$

La adsorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su textura porosa. La textura está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse: (a) *Área superficial específica*: superficie expuesta por unidad de masa del sólido; (b) *Volumen específico de poro*: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido y (c) *Radio de poro*: radio de la sección transversal de cada poro o cavidad.

En general la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que el radio de poro se considera como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real. Una descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la "distribución de tamaños de poro", que indica el porcentaje de poros correspondiente a cada valor de radio considerado.

La superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) [1]. Este método es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa y consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato utilizando el modelo propuesto por estos investigadores, válido para presiones relativas  $P/P_0$  entre 0.05 y 0.35 cuya expresión final es la siguiente:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_{ad}\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

Donde:

$P$  = presión del gas

$P_0$  = presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo

$V_{ad}$  = volumen de gas fisisorbido a la presión de trabajo

$V_m$  = volumen de gas fisisorbido cuando se forma una monocapa

$C$  = constante que depende del calor de adsorción

A partir de este valor, la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} N_A \sigma$$

Donde:

$V_m$ : volumen de monocapa, se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción utilizando el modelo de BET.

$N_A$ : número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  átomos/mol)

$\sigma$ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa ( $0.162 \text{ nm}^2$  para el caso de  $N_2$  líquido).

Los datos de las isotermas de adsorción-desorción también se utilizan para relacionar la cantidad de adsorbato adsorbido-desorbido con el tamaño medio de los poros. Bajo este fundamento Barret, Joyner y Halenda [2] desarrollaron un modelo para calcular la distribución de radios de poros, conocido como método BJH. Un poro pierde el adsorbato condensado, conocido como el "core" del poro, a una presión relativa particular que está relacionada con el radio de dicho "core" por medio de la ecuación de Kelvin:

$$R_K = \frac{-4.14}{\text{Log}\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

Si a este valor se le suma el espesor estadístico (espesor de la capa de adsorbato que permanece en la pared del poro luego de la desorción) obtenemos el radio de poro. Graficando el volumen adsorbido-desorbido versus el radio de poro y derivando obtenemos la distribución de radios de poro por el método BJH.

**Ensayos realizados en la presente tesis:**

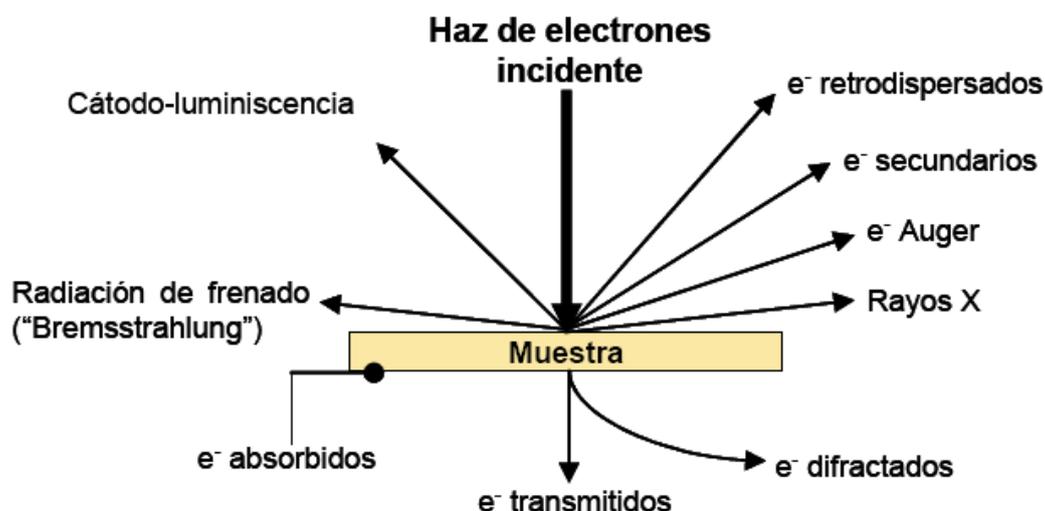
Para llevar a cabo las medidas de superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaños de poros se utilizó un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Este equipo permite registrar los cambios de presión que ocurren cuando a una muestra previamente pesada (a la cual se le ha limpiado su superficie mediante evacuación en vacío y calentamiento), se le admiten valores de presiones crecientes de N<sub>2</sub> a su temperatura de ebullición (77 K). De esta manera, se obtienen las isothermas de adsorción-desorción. A partir de éstas se calculan los valores de las propiedades texturales mencionadas.

**2.1.2.2 Microscopía de transmisión electrónica**

La microscopia de transmisión electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, que proporciona información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales [3].

En un microscopio electrónico los electrones se producen generalmente en un filamento, normalmente de tungsteno, mediante un proceso conocido como emisión termoiónica o bien mediante emisión de campo. Los electrones emitidos se aceleran entonces con ayuda de un potencial eléctrico y se focalizan mediante lentes electromagnéticas. El haz de electrones se hace incidir sobre la superficie de la muestra generando diversas señales (Figura 2.3), TEM usa los electrones transmitidos y difractados por la muestra. Para utilizar el microscopio debe cortarse la muestra en láminas finas, no mayores de un par de miles de angstroms o se debe trabajar con partículas extremadamente pequeñas, las cuales se suspenden en alcohol, se sonicán y se toman microgotas de esta suspensión.

En un análisis típico de TEM se utiliza un haz de electrones con energías entre 100 y 200 Kev. En la modalidad de alta resolución (HRTEM) la única diferencia radica en la mayor calidad de las lentes electromagnéticas, lográndose así un haz de electrones de mayor coherencia y por ende una mayor resolución de la imagen generada al atravesar la muestra.



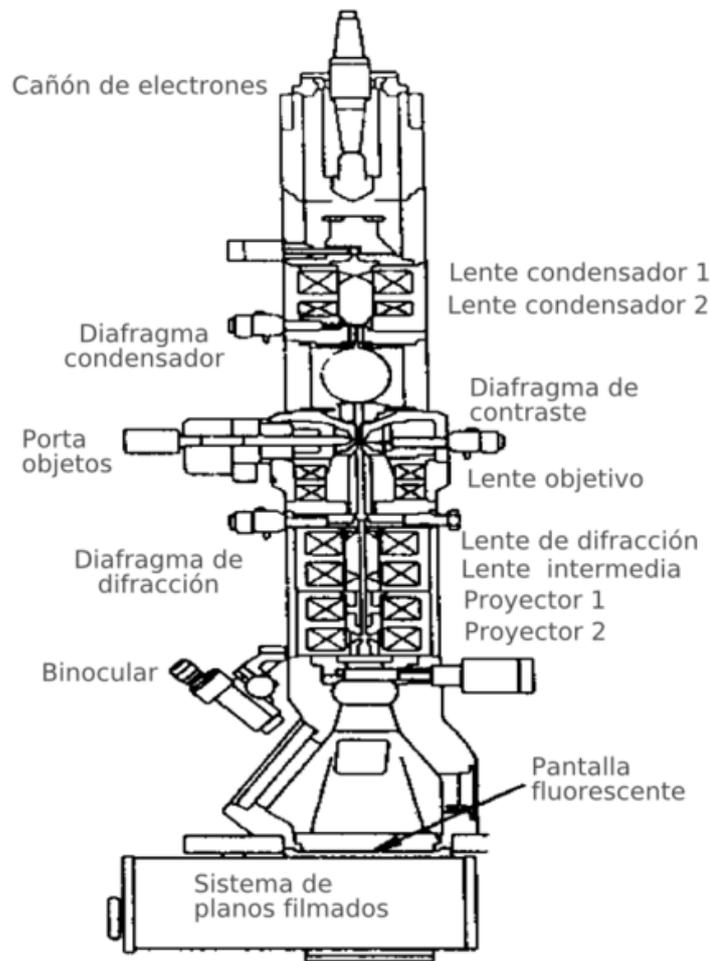
**Figura 2.3** – Interacción de la materia con un haz de electrones.

En cualquiera de las técnicas (TEM o HRTEM), dependiendo del espesor de la muestra, una fracción de los electrones pasará a través de ella sin pérdidas de energía, como la atenuación en el haz depende de la densidad y el espesor de la muestra, los electrones transmitidos nos darán una proyección bidimensional de la muestra. Los electrones pueden ser difractados por partículas si éstas están favorablemente orientadas hacia el haz, proporcionando imágenes de campo oscuro así como también información cristalográfica.

#### **Ensayos realizados en la presente tesis:**

En nuestro caso nos permite identificar la estructura hexagonal de la SBA-15, observar el llenado de sus poros con Fe verificando que la estructura no se destruye y realizar estimaciones del tamaño de los canales, sus espesores de pared y el tamaño de los cristalitas de óxidos de Fe.

Para nuestras medidas de TEM se utilizó un equipo marca JEOL modelo JEM-1200 EX II Instrument. La muestra previamente se incorporó en una resina de Aradilta y posteriormente fue cortada con un ultramicrotomo marca Sorvall MT 5000. Un esquema del equipo puede verse en la figura 2.4.



**Figura 2.4** – Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

### 2.1.3 Análisis estructural

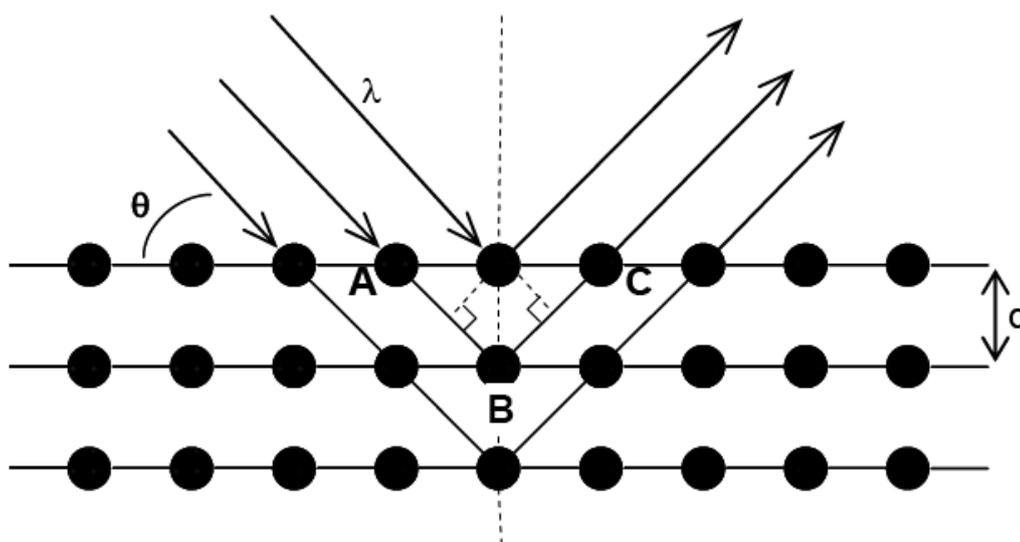
#### 2.1.3.1 Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X permite caracterizar la estructura periódica o red cristalina de las muestras. Puesto que cada sustancia cristalina produce un difractograma único, esta técnica puede emplearse para la identificación de diferentes fases cristalográficas [4].

Esta técnica se fundamenta en que la longitud de onda de la radiación X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los sólidos. Por tanto, cuando un haz de rayos X incide con un ángulo  $\theta$  en una estructura ordenada (Figura 2.5), la ley de Bragg establece que para que las ondas "reflejadas" estén en fase y consiguientemente originen una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de

camino recorrido por las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la siguiente expresión que determina la ecuación de Bragg:

$$\text{Diferencia de camino recorrido} = AB + BC = 2 \cdot d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (n=0, 1, 2, 3\dots)$$



**Figura 2.5** – Difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal

Los sólidos en los que los átomos forman estructuras periódicas se denominan cristalinos y pueden describirse por la orientación de sus planos, representados por los índices de Miller ( $h, l, k$ ). Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina ( $d_{hkl}$ ) determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como "huella de identidad" del sólido ordenado. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad a través de  $d_{hkl}$  mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad.

#### **Ensayos realizados en la presente tesis:**

En el caso del soporte mesoporoso SBA-15, las paredes de  $\text{SiO}_2$  son amorfas. Sin embargo, el ordenamiento hexagonal de largo alcance que posee este sólido permite determinar su calidad estructural a través de las posiciones de los máximos de difracción. También es posible corroborar que

esa estructura se mantiene luego de las etapas preparativas de los catalizadores.

Todos los difractogramas fueron obtenidos con un sistema de difracción de rayos x de polvos estándar automatizado PHILIPS PW 1710 con un monocromador de grafito del haz difractado usando radiación  $K_{\alpha}$  de un anticátodo de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Los datos fueron tomados entre  $2\theta=0.5$  y  $90^{\circ}$  con pasos de  $0.02^{\circ}$  y un tiempo de conteo de 2 segundos por paso.

### 2.1.3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Esta técnica es ampliamente utilizada en catálisis ya que proporciona mucha información superficial de los catalizadores. Es posible obtener la composición de la superficie como así también distinguir entre diferentes estados de un elemento. Además XPS es una herramienta muy importante para el estudio de la dispersión de un catalizador soportado pudiendo conocer que tan bien dispersadas se encuentran las partículas sobre un soporte y cuán fuertemente están unidas al soporte, a través del cálculo de las energías de ligadura [3].

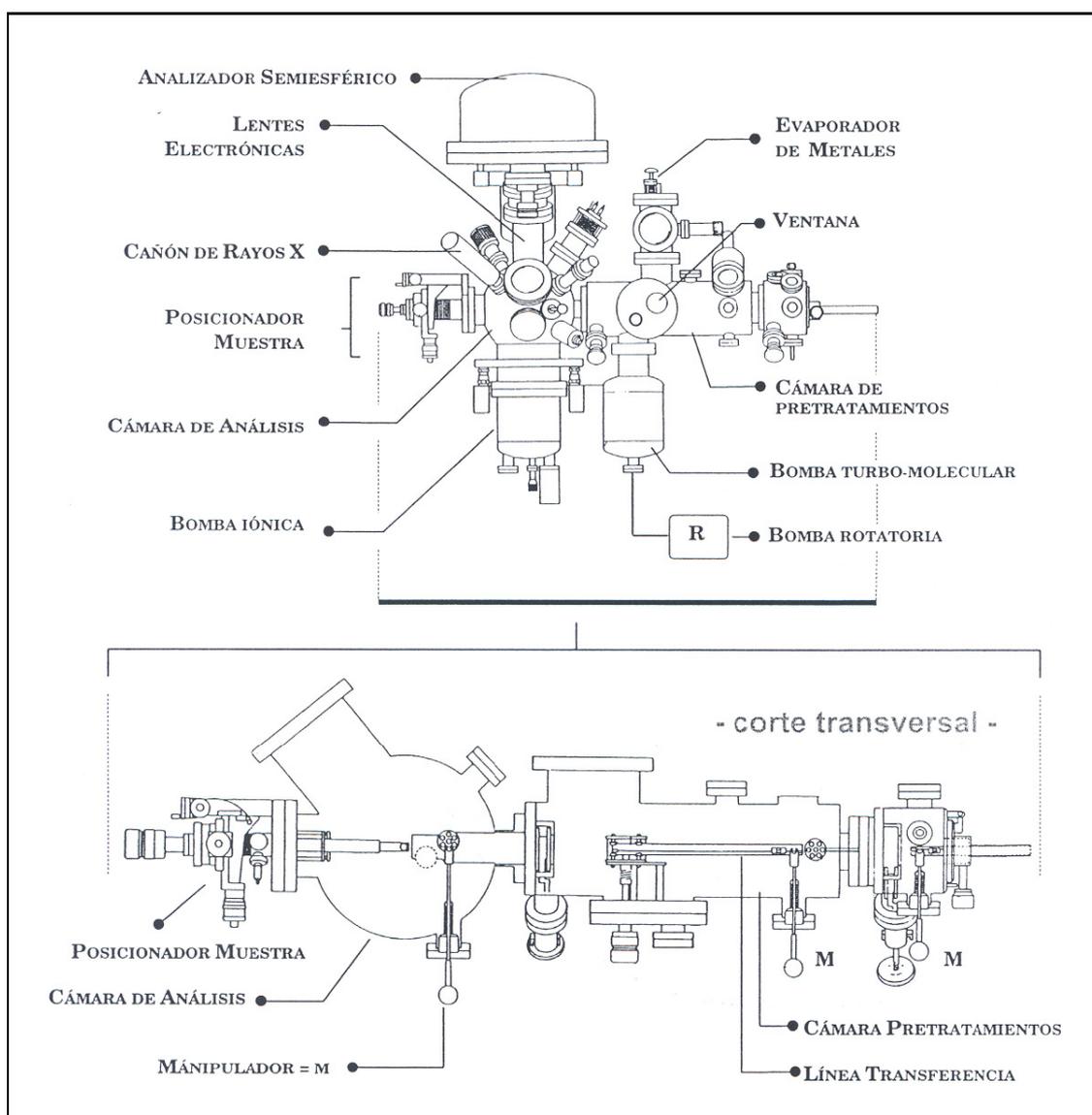
Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X de alta energía ( $h\nu$ ), se produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura ( $E_b$ ) sea inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación se emiten con un cierto valor de energía cinética ( $E_c$ ) que debe cumplir la conocida ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi$$

Donde  $\phi$  es la función trabajo del espectrofotómetro.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos.

Un esquema detallado del espectrómetro XPS se muestra en la Figura 2.6.



**Figura 2.6** - Esquema detallado del espectrómetro XPS

Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material, alcanzar eventualmente el detector y, por tanto, poder medirse. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2 nm desde la superficie del material. Esta particularidad resulta de gran importancia para el estudio de la superficie de los sistemas catalíticos.

La utilidad de la técnica XPS se fundamenta en los desplazamientos químicos observados para diferentes energías de ligadura de los electrones de niveles internos de los átomos. Las energías de ligadura de los

electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no sólo los electrones de valencia, sino también las energías de ligadura de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Estos desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas implicadas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Desde el punto de vista cuantitativo, la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoeléctrica de un elemento en particular, sino también al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra.

#### **Ensayos realizados en la presente tesis:**

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro VG ESCALAB 200R (Fisons). Dispone de una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg-K $\alpha$  (1253.6 eV) y Al-K $\alpha$  (1486.6 eV), que opera a 12 kV y 10 mA. Está equipado con un analizador semiesférico y cinco detectores tipo channeltron. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue siempre inferior a  $5 \times 10^{-8}$  mbar. El registro de los espectros se realizó en una ventana de energías entre 10-20 eV y se acumularon suficientes espectros (30-500) hasta conseguir una buena relación señal ruido. Las energías de ligadura se refirieron al nivel Al 2p (73.9 eV).

#### 2.1.3.3 Espectroscopía Mössbauer

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 [5 – 8].

El efecto Mössbauer consiste en la absorción o emisión nuclear resonante de rayos gamma ( $\gamma$ ) sin pérdida de energía en el sólido en el que está inmerso el núcleo implicado. Esto permite ver las transiciones que ocurren a nivel nuclear, las cuales están afectadas por la interacción entre el núcleo y los electrones extranucleares (conocidas como interacciones hiperfinas).

Desde su descubrimiento hasta la actualidad se ha observado que el efecto Mössbauer ocurre en más de 40 elementos químicos diferentes [9], pero el más estudiado es el  $^{57}\text{Fe}$  porque la transición de este núcleo es óptima para la aplicación del efecto dado que se puede observar hasta a temperatura ambiente [10].

La base física es la siguiente, un núcleo radioactivo de cierta especie isotópica en el estado excitado de energía,  $E_e$ , puede experimentar una transición al estado fundamental de energía,  $E_g$  emitiendo un cuanto  $\gamma$  de energía,  $E_\gamma$ . Bajo ciertas condiciones este cuanto puede ser absorbido por otro núcleo de la misma especie isotópica en su estado fundamental. Este fenómeno se denomina "absorción  $\gamma$  resonante nuclear". Después de producirse la absorción resonante del rayo gamma por el segundo núcleo, éste permanece en estado excitado durante un tiempo de vida media ( $\tau$ ), para pasar posteriormente al estado fundamental por emisión de radiación gamma o conversión interna. Este proceso se denomina "fluorescencia resonante nuclear".

La absorción o emisión nuclear de rayos  $\gamma$  ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados, debido a la pérdida de energía por efectos de retroceso. 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. Así, el momento de retroceso no se transfiere a un solo núcleo, sino que se transfiere a todo el cristal, por lo que resulta prácticamente despreciable gracias al gran número de átomos que lo componen. Pero, incluso estando los átomos rígidamente enlazados en el sólido, el retroceso nuclear puede cambiar la energía interna de la red produciéndose una excitación a nivel del estado fonónico de la red con lo cual la absorción resonante tampoco ocurre. Mössbauer descubrió que, bajo determinadas condiciones, el núcleo en la red puede experimentar

transiciones energéticas sin crear ni aniquilar fonones, por lo que la emisión-absorción  $\gamma$  ocurre de manera resonante.

Una segunda condición que debe cumplirse para observar el efecto Mössbauer es que se necesitan núcleos que en el estado excitado actúen como fuente de los cuantos  $\gamma$ . En el caso del  $^{57}\text{Fe}$  se utiliza como fuente emisora el  $^{57}\text{Co}$ . Este isótopo decae, con un período de semidesintegración de 270 días, a un estado excitado de  $^{57}\text{Fe}$ , el cual decae rápidamente (con una vida media de  $\cong 10^{-8}\text{s}$ ) generando el cuanto  $\gamma$  de 14.4 keV necesario para producir la absorción resonante en la muestra a estudiar. Puede verse, entonces, que una nueva condición necesaria para observar el efecto es que el isótopo de la fuente decaiga al estado excitado del núcleo que se desea estudiar, de manera lo suficientemente lenta para que el experimento sea factible 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 satisfacen las condiciones favorables para el efecto Mössbauer. En el área de catálisis, los elementos más importantes que cumplen estos requerimientos son Fe, Sn, Sb, Ru, Ir y Pt.

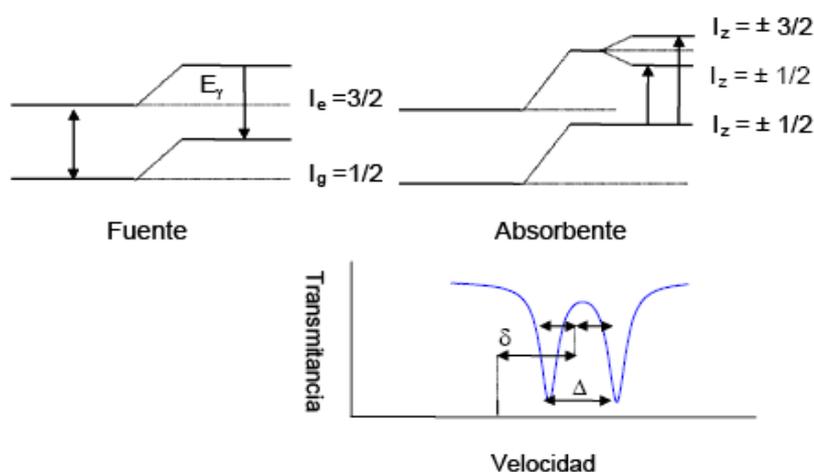
Finalmente, es necesario considerar que, en general, la muestra que se estudia tiene un entorno químico diferente al del átomo emisor en la fuente y puesto que el núcleo interacciona con el entorno (interacciones hiperfinas, que se describirán a continuación), los niveles nucleares del átomo absorbente serán ligeramente distintos a los del emisor. Nuevamente el efecto Mössbauer no se observará ya que la energía del cuanto  $\gamma$  emitido no es exactamente igual a la diferencia de energía de los niveles del absorbente. Para compensar esas ligeras variaciones de energía en la espectroscopía Mössbauer se suele aplicar a la fuente una velocidad adecuada, para que por efecto Doppler aumente o disminuya la energía del cuanto  $\gamma$  emitido, de modo que se pueda "sintonizar" el valor exacto de energía para lograr la condición de resonancia. Por esta razón un espectro Mössbauer es un gráfico de la intensidad de los rayos  $\gamma$  transmitidos por el absorbente en función de la velocidad de la fuente.

Normalmente los núcleos se encuentran acoplados a su entorno bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del mismo átomo o por cationes vecinos, que producen pequeñas alteraciones en los niveles de energía nucleares. Estas interacciones en las que

participan los núcleos se denominan interacciones hiperfinas y pueden medirse a partir de la espectroscopía Mössbauer. Los parámetros más importantes que se pueden medir con esta técnica, provenientes de estas interacciones son el corrimiento isomérico (IS o  $\delta$ , en mm/s), el desdoblamiento cuadrupolar (QS o  $\Delta$ , en mm/s) y el desdoblamiento magnético o campo hiperfino magnético (H, en Tesla):

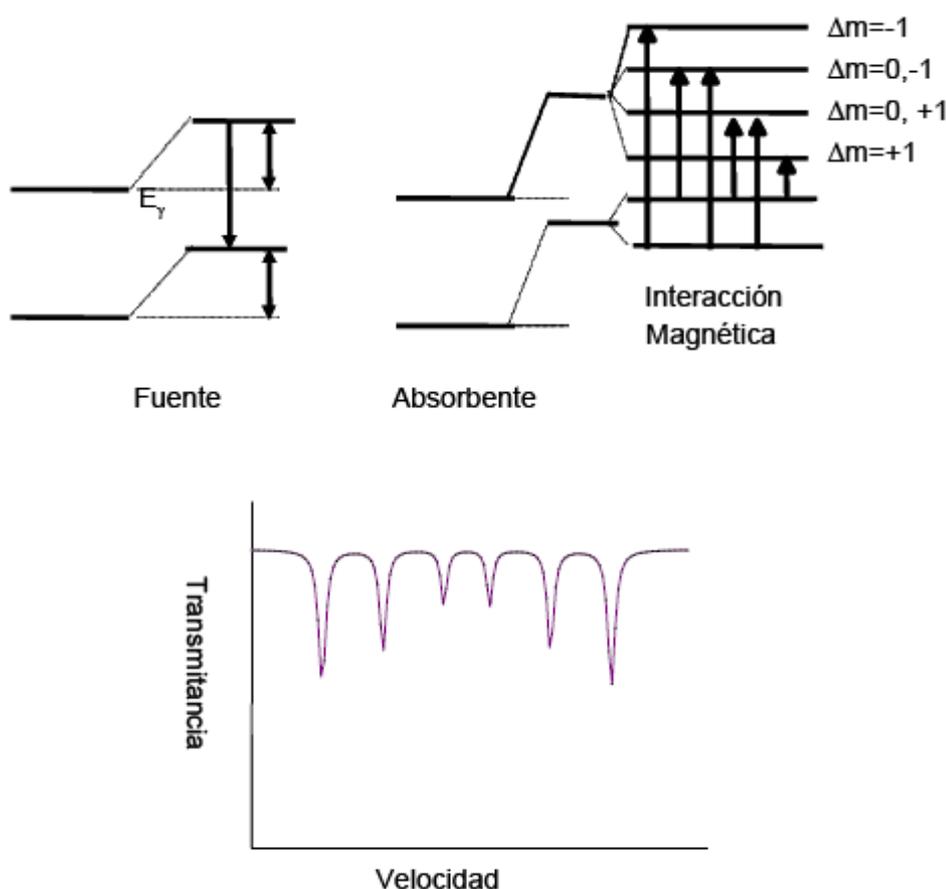
El corrimiento isomérico ( $\delta$ ): es una medida de la densidad de electrones "s" en el núcleo y aporta información acerca del estado de oxidación del elemento. Los valores de los desplazamientos están dados respecto al centro de gravedad de un espectro de un compuesto de referencia que en el caso de  $^{57}\text{Fe}$  suele ser Fe metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ).

El desdoblamiento cuadrupolar eléctrico ( $\Delta$ ): resulta de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear y el gradiente de campo eléctrico en el núcleo. En el caso de un isótopo con un estado excitado  $I_e = 3/2$ , como  $^{57}\text{Fe}$  o  $^{119}\text{Sn}$ , el estado excitado se desdobra en dos subniveles,  $m_i = \pm 1/2$  y  $m_i = \pm 3/2$ . El espectro Mössbauer de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, consta de dos líneas denominadas doblete cuadrupolar, ambas por lo general de igual intensidad provenientes de las dos transiciones permitidas por las reglas de selección (ver Figura 2.7). La separación entre estas dos líneas recibe el nombre de desdoblamiento cuadrupolar y aporta información acerca del estado de oxidación, número de coordinación y geometría del sitio de la red cristalina en el cual se encuentra el núcleo absorbente.



**Figura 2.7** - Esquema del desdoblamiento cuadrupolar

El campo hiperfino magnético (H): es la manifestación de la interacción magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético de origen intrínseco o extrínseco al átomo. Este campo magnético separa los diferentes niveles nucleares de spin  $I$  en diferentes estados  $(2I+1)$ . En el caso de  $^{57}\text{Fe}$ , para la emisión o absorción de cuantos de energía de 14.4 eV, según la regla de selección sólo son permitidas 6 transiciones dipolares magnéticas que aparecen en el espectro Mössbauer correspondiente como un sextete (ver Figura 2.8).



**Figura 2.8** - Esquema de la interacción magnética hiperfina en un núcleo con  $I_g=1/2$  y  $I_e=3/2$ .

El desdoblamiento magnético puede proporcionar información del entorno químico de las especies de Fe y del tamaño medio de las partículas de las diferentes especies de hierro. Además, como el valor del desdoblamiento magnético es directamente proporcional a la magnitud del campo magnético interno, los compuestos ordenados magnéticamente pueden estudiarse

fácilmente mediante la espectroscopía Mössbauer. Esta técnica proporciona información detallada no solo de los materiales ferro- y ferrimagnéticos (los cuales poseen un momento magnético neto y, por lo tanto, se pueden estudiar por métodos magnéticos convencionales) sino que permite estudiar igualmente materiales antiferromagnéticos, fases magnéticas mezcladas y compuestos donde existen distribuciones de campos magnéticos y sólidos amorfos.

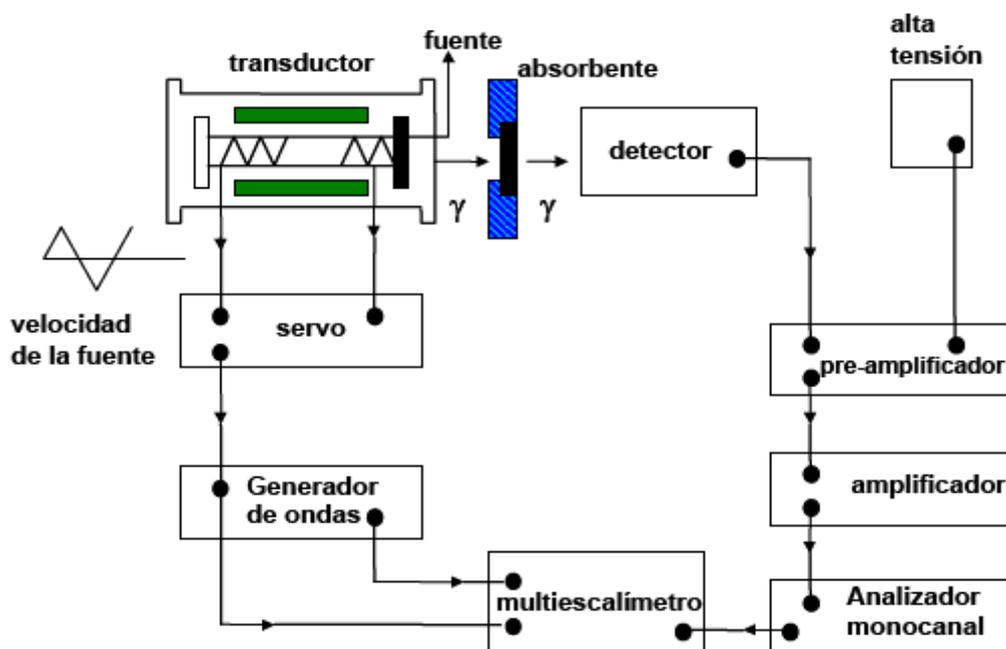
### **Ensayos realizados en la presente tesis:**

Teniendo en cuenta que nuestros catalizadores fueron hechos a base de Fe, esta técnica es de vital importancia para el estudio de las especies de este metal presentes en el precursor, caracterizar el catalizador activado, como así también el catalizador usado en reacción.

Los espectros Mössbauer que se presentan en la Tesis Doctoral se registraron empleando un espectrómetro convencional con aceleración constante equipado con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  difundido en una matriz de Rh. Para las medidas a temperatura ambiente (298 K), los absorbentes se prepararon para proporcionar una densidad efectiva de hierro natural de 10 mg/cm<sup>2</sup>. Se registraron también varios espectros a bajas temperaturas, entre 30 y 298 K, usando para ello un criógeno de ciclo cerrado de He (Displex DE-202). La acumulación de los espectros se realizó en un analizador multicanal, desde donde son transferidos a una PC para el tratamiento de datos. En la Figura 2.9 se representa un esquema conceptual de la instrumentación usada.

La función matemática que describe el perfil de los picos de absorción es una curva lorentziana. Los espectros Mössbauer consisten en una deconvolución de un conjunto de curvas lorentzianas, cada una de las cuales corresponde a una transición nuclear. Mediante un programa de cálculo comercial llamado Recoil que genera espectros teóricos, se puede ajustar el espectro experimental. Los espectros se ajustaron mediante dos procedimientos, el primero consiste en un ajuste de una suma de curvas lorentzianas aplicando la restricción de que los picos debían poseer la misma anchura y área en los dobletes y en el caso de los sextetes, la misma anchura y una relación de áreas 3:2:1:1:2:3. El segundo procedimiento de ajuste se basa en una distribución de campos magnéticos

hiperfinos (H), el cual se utilizó solamente para ajustar algunos espectros registrados a baja temperatura.



**Figura 2.9** - Esquema de la instrumentación usada para el registro de los diferentes espectros Mössbauer

Para obtener los espectros de los catalizadores activados y usados manteniéndolos en la atmosfera de reacción se utilizó un equipo especialmente diseñado por nuestro grupo de trabajo. 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 permitió medir en forma correcta los espectros de las muestras reducidas tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura. El equipo consta de un reactor tubular de acero inoxidable donde se realizara el pretratamiento de la muestra y un porta muestras especialmente diseñado para ser colocado en el espectrómetro Mössbauer.

En la Figura 2.10 se exhiben varias fotos del reactor utilizado y la celda con ventanas de acrílico que se utiliza para transportar la muestra en atmosfera controlada y colocarla en el equipo de Mössbauer para su medición.



**Figura 2.10** - A)Reactor montado dentro del horno, B)Reactor completo fuera del horno, C)Celda con ventana de acrílico, D)Porta muestra que se inserta dentro de la celda para su transporte en atmosfera controlada.

#### 2.1.3.4 Análisis a temperatura programada

Las técnicas de análisis a temperatura programada son frecuentemente utilizadas en la caracterización de catalizadores heterogéneos. Existen diferentes modalidades, de las cuales en este trabajo se utilizarán:

(a) reducción ("Temperature-Programmed Reduction", TPR), (b) hidrogenación ("Temperature-Programmed Hydrogenation", TPH) y (c) desorción de CO<sub>2</sub> ("CO<sub>2</sub>-Temperature-Programmed Desorption", CO<sub>2</sub>-TPD).

La naturaleza transitoria de las técnicas de análisis a temperatura programada, en las que la temperatura y el recubrimiento superficial varían con el tiempo, tiene la ventaja de suministrar información distinta a la obtenida en el estado estacionario. En el presente trabajo se han utilizado las técnicas anteriormente mencionadas para contribuir a identificar las diferentes especies de Fe presente en las superficies catalíticas, tanto en los precursores, como en los catalizadores una vez utilizados en la síntesis de Fischer-Tropsch.

La reducción a temperatura programada (TPR) es una de las técnicas termoanalíticas que más importancia ha ganado para el estudio de catalizadores desde su primera aplicación por Robertson y otros [11], ha sido aplicada al estudio de la influencia de soportes[12], procesos de pretratamiento [13] y adición de promotores [14]. En nuestro caso la técnica permitirá conocer cuáles son las diferentes etapas de reducción de las especies de Fe presentes en el precursor durante la activación de los catalizadores.

La hidrogenación a temperatura programada (TPH) se utilizó para caracterizar las especies de Fe y los distintos tipos de carbón superficial en el catalizador luego de ser utilizado en la reacción de Fischer-Tropsch. Los carburos de hierro y las diferentes especies carbonosas en la superficie del catalizador poseen una temperatura determinada de hidrogenación en función de su naturaleza [15, 16]. A partir de la posición del máximo de descomposición de los productos, de la naturaleza de los mismos y del área bajo las curvas se puede obtener información sobre la naturaleza y diferencias de las fases activas en la superficie de los diferentes catalizadores y finalmente relacionando estos resultados con la actividad catalítica de los diferentes materiales se puede obtener una idea sobre la verdadera naturaleza de los centros activos.

En la técnica de desorción a temperatura programada (TPD) el gas utilizado como adsorbato dependerá de la naturaleza de la muestra. Como en nuestro caso queremos caracterizar los sitios básicos generados por la presencia de cationes alcalinos en los catalizadores, el gas elegido para la

técnica es el CO<sub>2</sub> (ácido de Lewis). Entre los picos de desorción a distintas temperaturas se puede identificar el CO<sub>2</sub> débilmente quimisorbido y el CO<sub>2</sub> que interaccionó más fuertemente con los metales alcalinos superficiales. De esta manera es posible caracterizar la cantidad y la fuerza de los sitios básicos superficiales presentes [17,18].

Para realizar cualquiera de las tres técnicas el equipamiento es básicamente el mismo y un diagrama simplificado de él se muestra en la Figura 2.11.

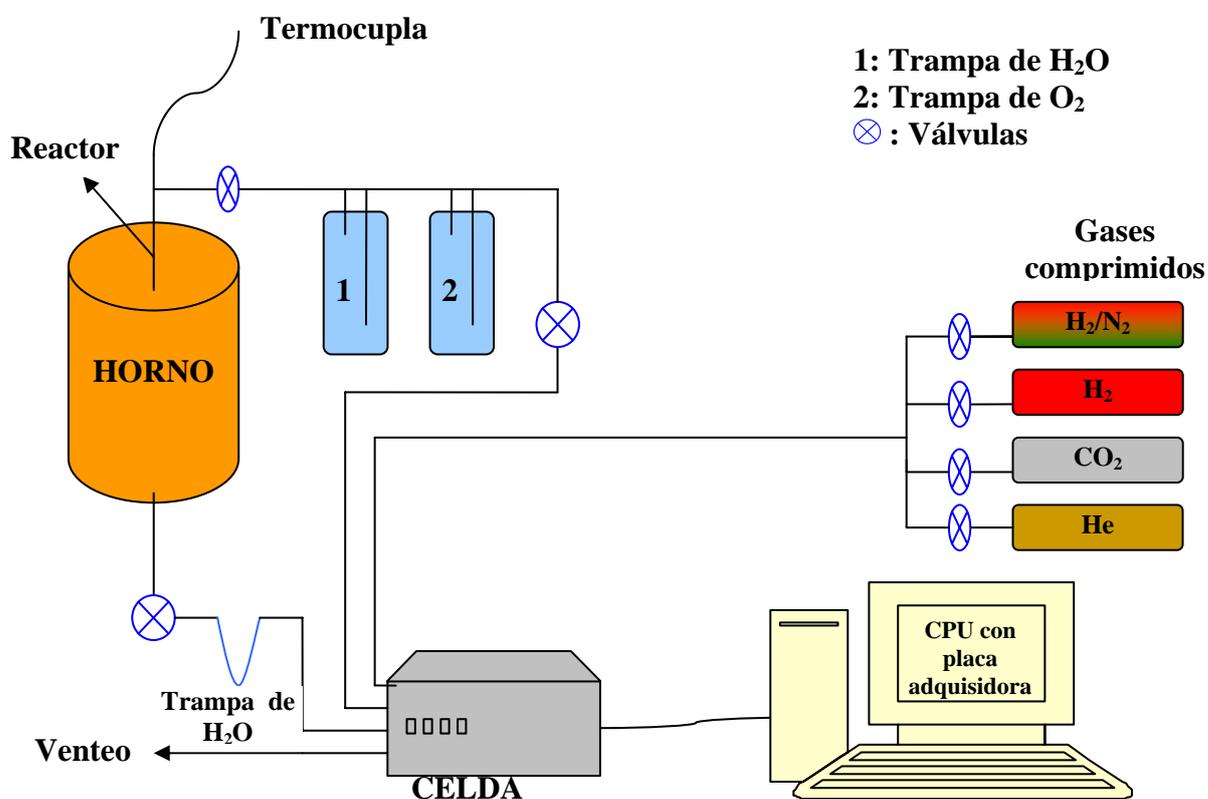
El reactor tubular de acero inoxidable de 8,5 mm de diámetro interno contiene una malla metálica en el centro que sirve de porta muestras para los catalizadores. El reactor se coloca en el centro de un horno eléctrico de simetría cilíndrica, el cual está conectado a un programador de temperaturas. En contacto con el lecho catalítico existe una termocupla de chromel-alumel.

A través de válvulas on-off se selecciona el gas adecuado para el análisis: mezcla H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% H<sub>2</sub>) para TPR, H<sub>2</sub> puro para TPH y CO<sub>2</sub> y Ar para TPD. El arreglo experimental del equipo permite que el gas pase primero por la rama de referencia del puente de Wheastone de la celda TCD, luego entre al reactor, interaccione con la muestra, salga del reactor, pasando por una trampa de H<sub>2</sub>O para luego entrar en la rama de medida del puente. Este arreglo experimental asegura el mismo caudal de gas en las ramas de referencia y medida de la celda.

Mientras por ambas ramas del puente de Wheastone pasa el mismo caudal de gas con la misma composición, se dice que el puente se encuentra balanceado y la diferencia de potencial entre ambas ramas es 0. Cuando parte del gas reacciona con la muestra esto genera un desbalance en el puente por la diferencia en los gases de referencia y medida, generándose una corriente eléctrica que por medio del software apropiado puede transformarse en una señal electrónica registrable en una computadora.

Para el equipo de TPD de CO<sub>2</sub> se utilizó un FID como detector y un metanizador de Ni/SiO<sub>2</sub> mantenido a 673K el cual con una corriente de 20 cm<sup>3</sup>/min de H<sub>2</sub> convierte el CO<sub>2</sub> desorbido en CH<sub>4</sub>. Este detector FID permite lograr una sensibilidad mucho más elevada que con el detector TCD. La muestra fue activada en corriente de Ar (20 cm<sup>3</sup>/min) a 973K durante 2 hs. Luego se pasó una corriente de CO<sub>2</sub>/Ar (8:100) durante 5 minutos y se barrió con Ar puro para eliminar el CO<sub>2</sub> fisisorbido hasta recuperar línea de

base. A continuación se bajó el caudal de Ar a  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  y se inició el calentamiento con una rampa de  $10\text{K}/\text{min}$  hasta  $973\text{K}$ . Los caudales de todos los gases fueron controlados y medidos con caudalímetros máxicos marca Sierra.



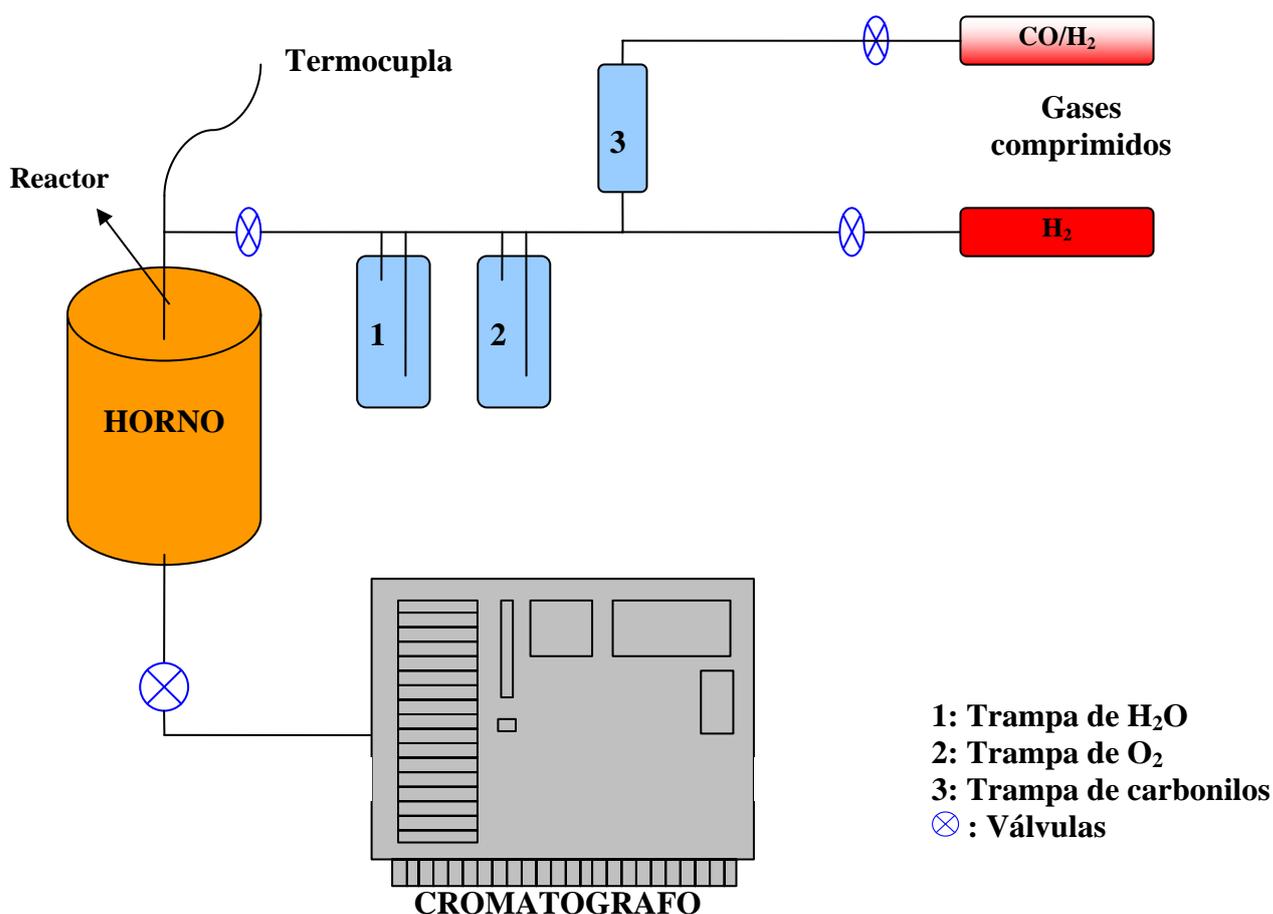
**Figura 2.11** - Diagrama del equipo utilizado para los análisis a temperatura programada.

## 2.2 Medidas de actividad catalítica

Las medidas de actividad catalítica de la presente tesis pueden separarse en las realizadas a presión atmosférica y las llevadas a cabo a alta presión,  $20 \text{ atm}$  más precisamente. Esto implica la utilización de dos equipos diferentes de reacción.

### 2.2.1 Descripción del equipo de reacción a presión atmosférica

Para la realización de las medidas de actividad catalítica a presión atmosférica en la síntesis de Fischer Tropsch se utilizó un equipo montado por nuestro propio grupo de trabajo. El diseño elegido permite utilizar el mismo equipo base para las medidas de análisis a temperatura programada y para los tests catalíticos, realizando solo pequeñas modificaciones. En la Figura 2.12 se muestra un diagrama de flujo del equipo utilizado en la síntesis de Fischer-Tropsch.



**Figura 2.12** - Diagrama del equipo utilizado para los test catalíticos.

El control de flujo de los gases utilizados, H<sub>2</sub> para la activación y la mezcla H<sub>2</sub>/CO para la reacción, se realiza mediante caudalímetros máxicos Smart-Trak Series 100 de SIERRA instruments.

La línea de flujo de la mezcla H<sub>2</sub>/CO atraviesa tres trampas antes de llegar al reactor. La primera es una trampa de carbonilos cuyo fin es descomponer el Ni(CO)<sub>4</sub> y/o Fe(CO)<sub>5</sub> que pudo haberse formado entre el CO de la mezcla

de reacción y el Ni y el Fe presentes en las aleaciones de los tubos de gases y en los conductos. El Ni es activo en la síntesis de Fischer-Tropsch y por eso hay que eliminarlo previo a la entrada del reactor. La trampa consiste en un tubo de acero completamente relleno de esferas de vidrio que se mantiene a 473K, temperatura a la cual el  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  se descompone por completo formando un espejo de Ni sobre las esferas.

La segunda trampa es para eliminar el oxígeno que puede estar como contaminante en los gases comprimidos y que puede producir oxidaciones indeseadas de la fase activa del catalizador. Para esto se usa un recipiente de acrílico relleno de negro de Pd, el cual cataliza la reacción del  $\text{O}_2$  para formar  $\text{H}_2\text{O}$  en presencia de  $\text{H}_2$ .

El  $\text{H}_2\text{O}$  formada en esta trampa es adsorbida en la siguiente y última trampa. Esta consta de un recipiente idéntico al anterior pero relleno con Zeolita comercial 5A. El  $\text{H}_2\text{O}$  debe eliminarse previo a la entrada del reactor ya que con el CO, a la temperatura de reacción, puede producir la reacción indeseada de gas de agua o "wáter gas shift reaction" como fue descrito en la sección 1.3.1.

La línea de flujo del  $\text{H}_2$  puro sólo pasa por las dos últimas trampas siendo innecesario el paso por la trampa de carbonilos.

El reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente consiste en un tubo cilíndrico de acero inoxidable 316 de 500 mm de largo y 8,5 mm de diámetro interno. El lecho catalítico se sostiene en el centro a través de una malla de acero y cada vez que se carga se coloca un colchón de lana de cuarzo sobre el que descansa el catalizador.

El reactor se cierra en su parte superior a través de una termocupla de chromel-alumel (tipo K) con rosca especialmente diseñada para este reactor de modo que el extremo de medida de ésta se encuentra a la altura del lecho catalítico.

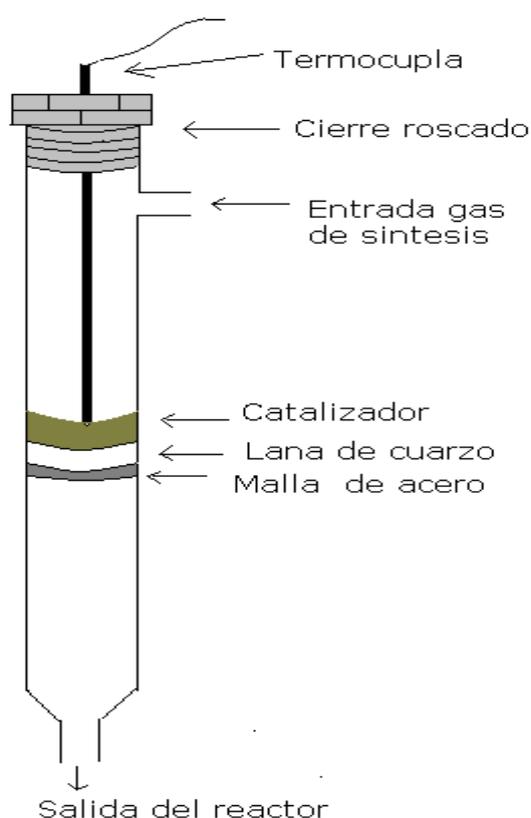
Un dibujo de este reactor puede verse en la Figura 2.13.

El sistema de calefacción consiste en un horno eléctrico cilíndrico de 800 W de potencia marca ESTIGIA, que alcanza una temperatura máxima de 1273 K, controlado por un controlador de temperaturas marca DHACEL modelo SD14A.

Desde la salida del reactor y hasta la entrada al cromatógrafo la línea se encuentra calefaccionada y aislada térmicamente para evitar la

condensación de los productos de reacción. Entre el reactor y el cromatógrafo existe un filtro para material particulado para evitar que este dañe las válvulas de inyección de seis vías del cromatógrafo.

La unidad de reacción fue operada a una presión total de 1 atm y en todos los ensayos la masa de catalizador utilizada fue del orden de 450 mg, la relación de alimentación fue de 2:1 ( $\text{H}_2$ :CO), el caudal total fue de 20  $\text{cm}^3/\text{min}$ , con una velocidad espacial de 1176  $\text{h}^{-1}$ .

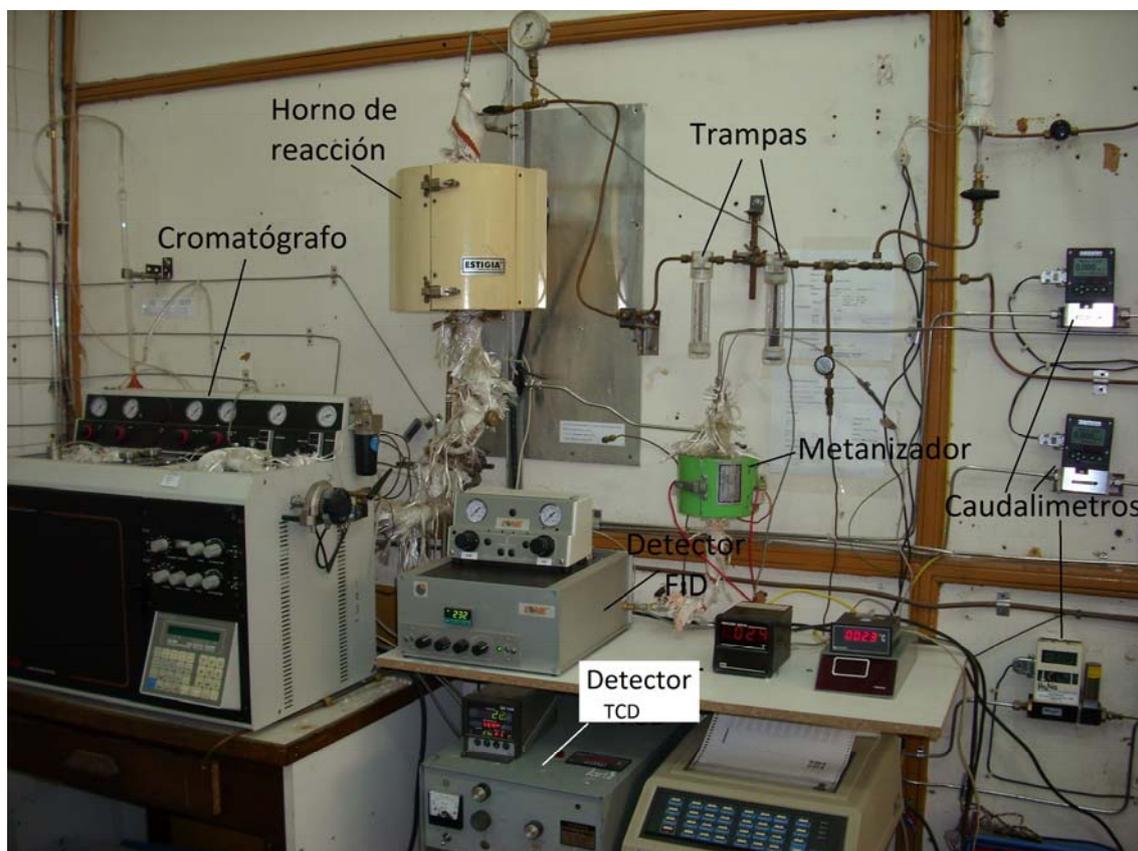


**Figura 2.13** - Reactor utilizado en síntesis y caracterizaciones

Los catalizadores se activaron en el mismo reactor previo a la síntesis de Fischer-Tropsch en una corriente de 60  $\text{cm}^3/\text{min}$  de  $\text{H}_2$  puro, la temperatura del reactor se llevó desde ambiente hasta 703 K en 80 minutos, manteniéndose a esta temperatura durante 26 hs.

Las condiciones para la activación de los catalizadores fueron seleccionadas a partir de diversos tests catalíticos, como se describirá con detalle en el capítulo 5.

En la Figura 2.14 se muestra una foto del equipo utilizado para la síntesis de Fischer-Tropsch y los análisis a temperatura programada.



**Figura 2.14** – Foto del equipo de reacción en nuestro laboratorio.

### 2.2.2 Análisis de los productos de reacción a presión atmosférica

Para el análisis de los productos se utilizó un cromatógrafo de gases KONIK 3000 HRGC equipado con dos columnas, una capilar GS-GASPRO de 30 m de longitud y 0.32 mm de diámetro conectada a un detector de ionización de llama (FID) que permite el análisis de los hidrocarburos producidos y otra rellena HAYESEP DB 100/120 de 9 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) que permite analizar  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  pudiendo así calcular la conversión de los reactivos. La inyección de muestra para el análisis FID se realiza en forma automática mediante una válvula de 6 vías cada 3 horas mientras transcurre la reacción. La inyección en TCD se realiza con una válvula manual, cuando la reacción alcanza su estado estacionario.

Las condiciones para el análisis cromatográfico son mostradas en la siguiente tabla:

Parámetro	FID	TCD
Temperaturas	Val iny: 433 K Inyector: 523 K Detector: 523 K	Val iny: 433 K Inyector: 523 K Detector: 393 K
Programa de temp para columna	<p>313K, 2min</p> <p>5K/min</p> <p>523K, 120min</p>	Isotérmico a 343 K
Caudales de Gases	-Llama: H <sub>2</sub> : 54 cm <sup>3</sup> /min Aire: 220 cm <sup>3</sup> /min -Make up: N <sub>2</sub> : 38 cm <sup>3</sup> /min -Carrier: H <sub>2</sub> : 1.5 cm <sup>3</sup> /min (split 1/20)	-Carrier: He: 14 cm <sup>3</sup> /min -Referencia: He: 14 cm <sup>3</sup> /min

**Tabla 2.1** - Condiciones para los análisis por cromatografía.

La metodología para la identificación de los productos y su cuantificación será descrita en el capítulo VI de esta tesis.

### 2.2.3 Descripción del equipo de reacción a alta presión

La idea original de nuestro grupo de trabajo era montar nuestro propio equipo de reacción a altas presiones, muy similar al descrito recientemente. Este equipo se logró montar en el transcurso de la realización de esta tesis pero, aún hoy, debido a diversos problemas técnicos, el equipo no se encuentra operativo. Por esta razón las medidas de la síntesis de Fischer-Tropsch a 20 atm fueron llevadas a cabo en el Núcleo de Catálise (NUCAT) del centro de tecnología de la Universidad Federal de Rio de Janeiro bajo la dirección del Dr. Martín Schmal.

La reacción fue realizada en una unidad de Iconel (aleación a base de Ni-Cr-Fe principalmente) a pequeña escala. Los gases usados fueron: H<sub>2</sub> para la reducción de la muestra, N<sub>2</sub> para purga del reactor y una mezcla de 31.7%CO/64.3%H<sub>2</sub>/4%He para la reacción. El He se utiliza como un estándar interno para calcular la conversión total de CO. Para seleccionar el

gas requerido se utiliza un juego de válvulas. Estos gases pasan a través de los elementos de filtración siguientes (a temperatura ambiente): un catalizador a base de Pd para quitar el O<sub>2</sub> residual y un tamiz molecular para quitar rastros de agua. Además, la mezcla CO/H<sub>2</sub>/He pasa a través de un filtro de carbón activado (a 353 K) para quitar cualquier carbonilo de Fe y/o Ni que se pueda haber formado en el tubo de gas.

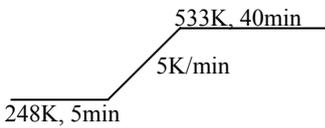
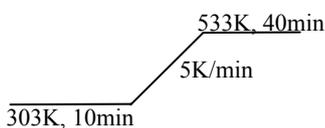
El reactor de lecho fijo es un tubo de Iconel colocado en forma vertical de aproximadamente 1,5 cm de diámetro interno, con un espesor de pared de 2 mm y una longitud de 15 cm. Una malla de acero inoxidable se coloca a 5 cm del fondo del reactor para mantener la muestra de catalizador. El flujo de gas va desde el fondo hacia la parte superior del reactor. Para controlar la temperatura de reacción se utiliza una termocupla tipo J que se inserta en un tubo soldado a la pared del reactor de modo que la punta de la termocupla alcance el centro del reactor. El reactor se encuentra dentro de un horno de cerámica equipado con otra termocupla tipo J y conectado a un controlador de temperatura.

Para los análisis se utilizó una masa de catalizador de aproximadamente 450 mg. Una vez cargado en el reactor se hace pasar nitrógeno por la muestra durante 5-10 minutos para purgar el aire del reactor. Luego el catalizador se reduce en flujo de hidrógeno (60 cm<sup>3</sup>/min), mientras la temperatura se aumenta a 5 K/min desde temperatura ambiente hasta 703 K, manteniéndose a esta temperatura por 26 horas. Luego el reactor se enfría bajo flujo de H<sub>2</sub> hasta alcanzar la temperatura de reacción (543 K). La reacción de Fischer-Tropsch comienza después que la temperatura se estabiliza en 543 K, por el reactor comienza a fluir la mezcla de CO/H<sub>2</sub>/He con un caudal de 20 cm<sup>3</sup>/min y la presión total del sistema alcanza las 20 atm. El tiempo total de reacción fue de aproximadamente 48 h en cada ensayo.

#### **2.2.4 Análisis de los productos de reacción a alta presión**

Para el análisis de los productos se utiliza un cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-17A equipado con dos columnas, una megabore CP-Sil 5 CB de 50 m de longitud, 0.32 mm de diámetro y 1.2 μm de espesor de relleno conectada a un detector de ionización a la llama (FID) que permite el

análisis de los hidrocarburos producidos y otra columna rellena CP-PoraBOND Q de 50 m de longitud, 0.32 mm de diámetro y un espesor de 5  $\mu\text{m}$  de relleno conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) que permite analizar  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  pudiendo así calcular la conversión de los reactivos. La inyección de muestra para el análisis se realiza en forma automática mediante una válvula de 6 vías cada 3 horas, mientras transcurre la reacción. Las condiciones para el análisis cromatográfico son mostradas en la siguiente tabla:

Parámetro	FID	TCD
Temperaturas	Val iny: 533 K Inyector: 523 K Detector: 573 K	Val iny: 533 K Inyector: 303 K Detector: 523 K
Programa de temp para columna		
Caudales de Gases	-Llama: $\text{H}_2$ : 54 $\text{cm}^3/\text{min}$ Aire: 220 $\text{cm}^3/\text{min}$ -Carrier: $\text{H}_2$ : 1.5 $\text{cm}^3/\text{min}$ (split 1/20)	-Carrier: $\text{H}_2$ : 1 $\text{cm}^3/\text{min}$ -Referencia: $\text{H}_2$ : 1 $\text{cm}^3/\text{min}$

**Tabla 2.2** - Condiciones para los análisis por cromatografía a alta presión.

## Referencias

- [1] Brunauer S., Emmett H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [2] Barret E. P., Joyner L. S., Halenda P. P., *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [3] Niemanstverdriet J.W., *Spectroscopy in catalysis-An introduction*, VCH publishers (1995).
- [4] Klug H. P., Alexander L. E., *X-Ray Diffraction*, Wiley, NY, USA , Second Edition (1974) 656-670.
- [5] Greenwood, N.N. and Gibb, T.C., *"Mössbauer Spectroscopy"*, Chapman & Hall, London (1971).
- [6] Dumesic J.A. and Topsøe H., *Adv. Catal.* 26 (1977) 121.
- [7] Topsøe H., Dumesic J.A. and Mørup S. in *"Applications of Mössbauer Spectroscopy"*, R.L. Cohen (Ed.) Vol II Academic Press, New York (1979).
- [8] Berry F.J. in *"Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts"*, J.L.G. Fierro (Ed.) Part. A, Elsevier, Amsterdam (1990) 299.
- [9] Cohen R. L. *"Elements of Mössbauer Spectroscopy and Applications of Mössbauer Spectroscopy"* 1, Cohen R.L. (Ed), Academic Press, New York (1976) 32.
- [10] Solomon E.I., Lever A.B.P., *"Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy"* cap. 3, Volume 1: Methodology, John Wiley & Sons Inc. (1999).
- [11] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. De Baas, S. C. Kloet and J. W. Jenkins, *J. Catal.* 37 (1975) 424.
- [12] Stephen J. Gentry and Peter T. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 78 (1982) 1515-1523.
- [13] N. Wagstaff, R. Prins, *Journal of Catalysis* Volume 59, Issue 3 (1979) 434-445.
- [14] Lycourghiotis A., Defosse C., Delannay F., Lemaitre J. and Delmon B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 76 (1980) 1677 – 1688.
- [15] Eliason S. A., Bartholomew C. H., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 517-526.

- [16] Xu J., Bartholomew C. H., *J. Phys. Chem. B* 109(6) (2005) 2392-2403.
- [17] Cheng-Hua Zhang, Yong Yang, Bo-Tao Teng, Ting-Zhen Li, Hong-Yan Zheng, Hong-Wei Xiang, Yong-Wang Li, *Journal of Catalysis* 237 (2006) 405-415.
- [18] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Catalysis Today* 63 (2000) 53-62.

# CAPITULO III

SINTESIS Y

CARACTERIZACION DE LOS

SOPORTES

Como se ha mencionado anteriormente, la síntesis de Fischer-Tropsch involucra una serie de reacciones sensibles a la estructura del catalizador empleado. Por este motivo las diferentes etapas preparativas de los catalizadores son de vital importancia para lograr los resultados esperados en los test catalíticos. En la elección del método de obtención de los catalizadores se debe recordar la necesidad de obtener sólidos que posean estabilidad hidrotérmica, con una distribución estrecha de tamaños de cristal de fase activa, en un rango determinado de tamaños y además, por el objetivo específico planteado (buena selectividad hacia olefinas), se deberán generar sitios básicos en los sólidos. Los fundamentos de todos estos requerimientos han sido oportunamente discutidos en el Capítulo I.

Para lograr estos objetivos se ha elegido como soporte del Fe al sólido mesoporoso SBA-15. Por lo tanto, el primer paso experimental de la presente tesis es lograr sintetizar este soporte de manera reproducible y caracterizarlo para confirmar que es adecuado para cumplir con los objetivos planteados. En segunda instancia, el mayor desafío consiste en modificar superficialmente a este soporte introduciendo sitios básicos accesibles a los gases reactivos sin modificar las propiedades estructurales características de la SBA-15. Este es un paso crítico en la realización del presente trabajo ya que prácticamente no existe bibliografía al respecto que abarque todos los aspectos requeridos. Los metales alcalinos elegidos son Li, K y Cs. Estos fueron seleccionados como elementos testigo del Grupo 1 con el propósito de estudiar la influencia de una basicidad creciente sobre las propiedades estructurales de los catalizadores y por lo tanto sobre su actividad y selectividad.

En resumen en este capítulo se describirá la síntesis y la caracterización de los soportes (promovidos y sin promover) que se utilizarán luego para obtener los precursores y finalmente los catalizadores que se utilizarán en la síntesis de Fischer-Tropsch.

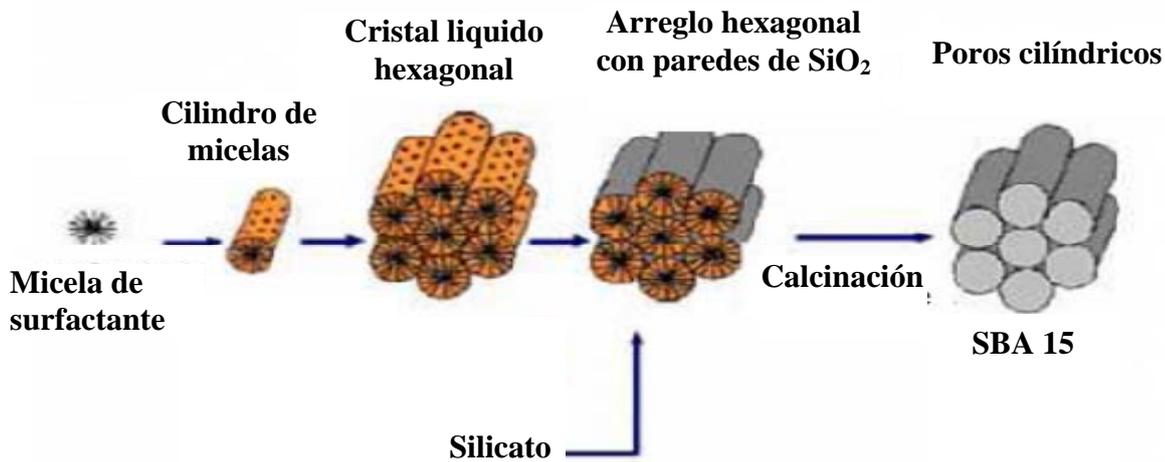
### **3.1 Obtención del sólido mesoporoso SBA-15**

El primer paso fue realizar una búsqueda bibliográfica y de datos anteriores sobre la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15, buscando lograr un método de síntesis que asegure producir SBA-15 en cantidades suficientes

para llevar a cabo todos los ensayos con el menor número de "batches" posible, con sus propiedades texturales típicas: elevada superficie específica, estrecha distribución de tamaños de poro y sobre todo que dicho método sea reproducible [1-4].

Una síntesis típica del soporte SBA-15 consiste en un método hidrotérmico donde se produce un autoensamblado entre un compuesto de silicio que formará las paredes del sólido y un surfactante anfifílico que servirá como "template" o agente director de la estructura. Un posible mecanismo propuesto para la síntesis del soporte mesoporoso puede verse en la Figura 3.1.

La síntesis puede ser encarada de dos diferentes formas, una con sistemas altamente concentrados en la que el surfactante forma una mesofase con agua y otra con sistemas muy diluidos donde el surfactante utiliza su propiedad anfifílica para formar micelas en ausencia de la fuente de silicio [3]. Zhao y colaboradores [2] probaron esta segunda opción con diferentes surfactantes oligoméricos y co-polímeros. Los sólidos más estables y con mayores tamaños de poro fueron obtenidos usando bloques de co-polímeros de bajo peso molecular, entre ellos, el que mejor resultado ha dado es un tribloque llamado Pluronic.



**Figura 3.1-** Esquema del mecanismo de formación de SBA-15.

Este polímero anfifílico consiste en un bloque hidrofóbico de óxido de polipropileno (PO) rodeado de dos bloques hidrofílicos de óxido de polietileno (EO) y esquemáticamente puede verse como  $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_x$ .

Existen diferentes Pluronic de distintos pesos moleculares y relaciones EO/PO según los valores de x e y [2].

En la Tabla 3.1 se muestran algunos Pluronic con su composición y las características de los sólidos obtenidos a partir de ellos.

Del análisis de las características de los distintos Pluronic disponibles surge cuál de estos es más adecuado para nuestra síntesis. El elegido fue el P123 debido a que provee sólidos con gran estabilidad térmica (mayor espesor de pared), con el tamaño de poro más grande y con una gran área superficial; además permite realizar la síntesis en condiciones menos severas.

	Peso Molecular (g/mol)	y	x	Temperatura de síntesis (K)	Estructura obtenida	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)	Espesor de pared (Å)
<b>P65</b>	3400	29	19	348	hexagonal	920	35	44
<b>P84</b>	4200	43	19	348	hexagonal	840	41	50
<b>P103</b>	4950	59	17	318	hexagonal	990	52	51
<b>P123</b>	5750	70	20	308	hexagonal	940	55	56

**Tabla 3.1-** Datos de los polímeros de tres bloques.



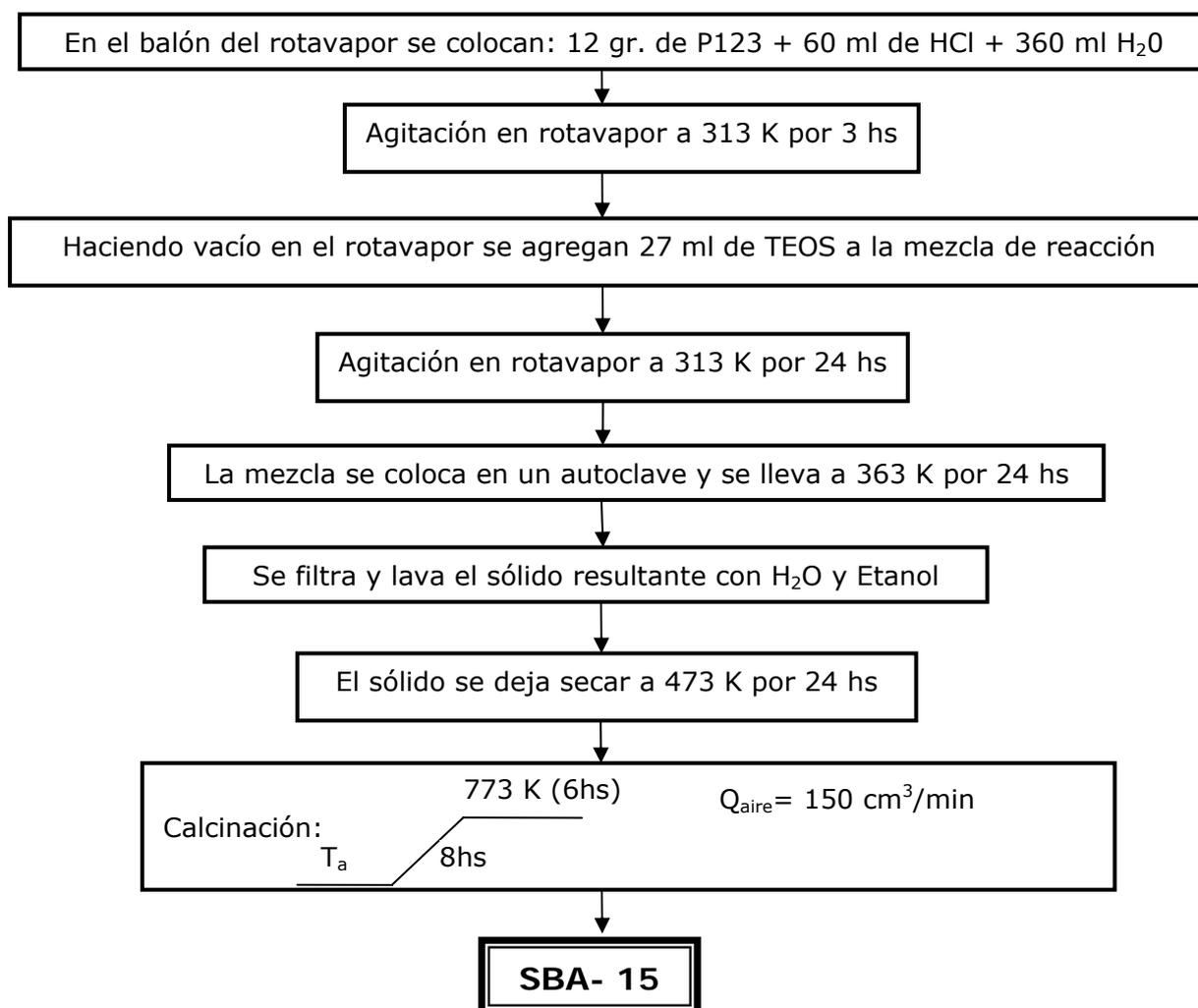
**Figura 3.2** – Rotavapor utilizado en la síntesis de SBA-15.

Para formar las paredes del sólido mesoporoso se necesita una fuente de silicio. Se eligió uno de los compuestos de silicio más utilizados en síntesis previas, este es el tetraetil-orto-silicato (TEOS).

Finalmente, para dar el medio ácido adecuado para la síntesis se utilizó HCl (37% p/p).

Para realizar la síntesis se utilizó un rotavapor marca Figmay. En la Figura 3.2 se puede apreciar una foto de él.

Los pasos seguidos para obtener la SBA-15 pueden verse en el siguiente diagrama:



Siguiendo esa ruta de síntesis, se obtuvieron alrededor de 6 gramos de soporte por cada síntesis (Batch). Luego de cada síntesis la muestra fue caracterizada para comprobar si se consiguió un sólido con la estructura y las propiedades texturales deseadas. Los primeros "batchs" de SBA-15 sirvieron para perfeccionar esta síntesis hasta lograr el sólido con las características deseadas.

### 3.2 Caracterización del sólido mesoporoso SBA-15

#### 3.2.1 Diagramas de difracción de rayos x a bajos ángulos

La estructura hexagonal porosa del sólido SBA-15 presenta un diagrama de DRX característico a bajos ángulos de difracción. Según la bibliografía, existen tres líneas de difracción a  $2\theta = 0.9, 1.6$  y  $1.8^\circ$  correspondientes a los planos (100), (110) y (200) asociados a la simetría hexagonal de la SBA-15 [1-4].

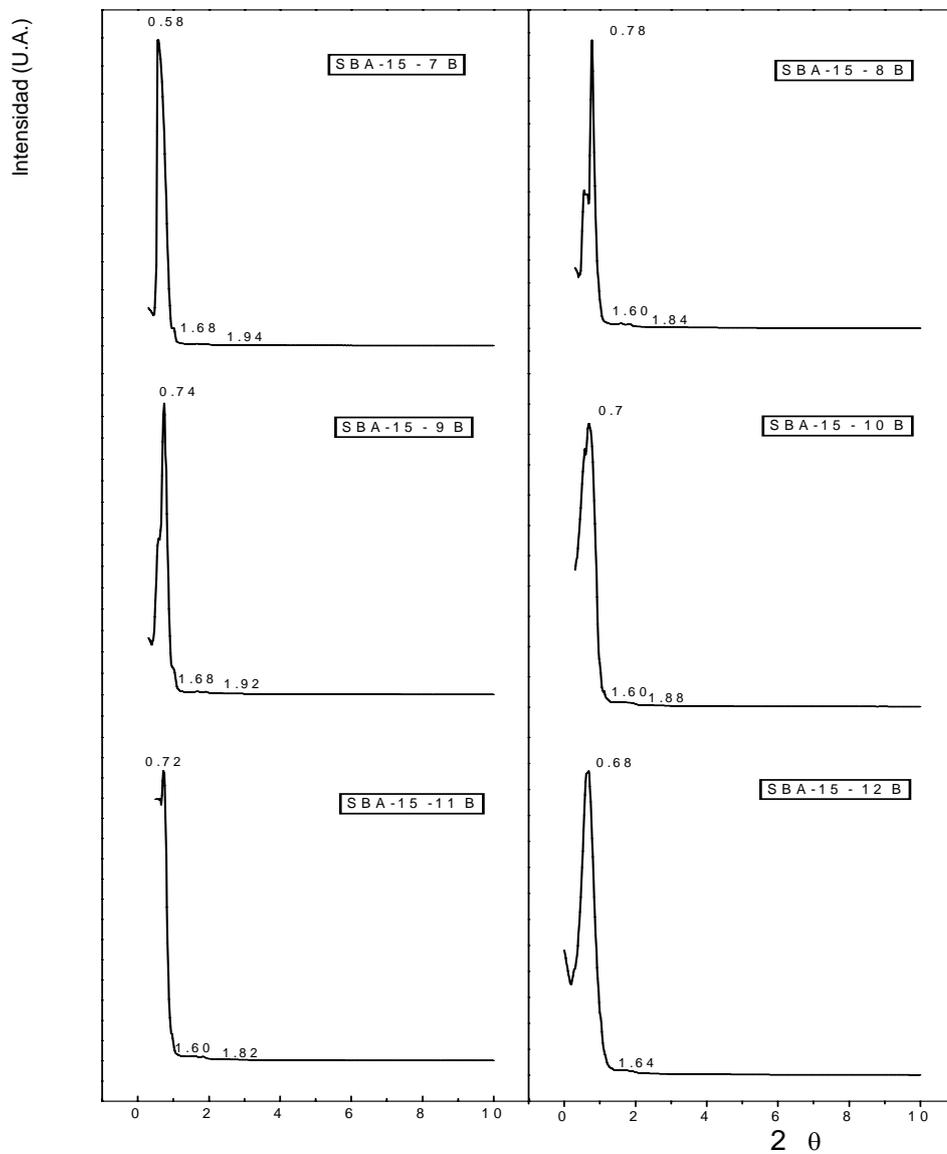


Figura 3.3 – Diagramas de difracción de rayos x de SBA-15 (batch 7 a 12).

En la Figura 3.3 se muestran los diagramas de difracción de rayos x a bajos ángulos de diferentes "batches" sintetizados. En todos los difractogramas pueden diferenciarse claramente las tres líneas anteriormente mencionadas. La intensidad de la primera línea (plano 100) da una idea de la alta simetría del sólido obtenido y la presencia de los dos picos a mayores ángulos evidencia una alta periodicidad en la estructura.

Las posiciones de los picos de difracción coinciden, con muy leves diferencias con los publicados en la bibliografía. En la mayoría de los casos solo la línea correspondiente al plano 100 se encuentra aproximadamente  $0.2^\circ$  desplazada hacia valores de  $2\theta$  menores a los publicados previamente. De esta primera línea de difracción podemos sacar importantes parámetros tal como el espaciamiento  $d_{100}$  que ya se mencionó en el apartado 2.1.3.1.

SOPORTE	LÍNEAS DE DIFRACCION	$d_{100}$ (Å)
SBA-15-7B	100: $2\theta = 0.58$ 110: $2\theta = 1.68$ 200: $2\theta = 1.94$	152
SBA-15-8B	100: $2\theta = 0.78$ 110: $2\theta = 1.60$ 200: $2\theta = 1.84$	113
SBA-15-9B	100: $2\theta = 0.74$ 110: $2\theta = 1.68$ 200: $2\theta = 1.92$	119
SBA-15-10B	100: $2\theta = 0.70$ 110: $2\theta = 1.60$ 200: $2\theta = 1.88$	126
SBA-15-11B	100: $2\theta = 0.72$ 110: $2\theta = 1.60$ 200: $2\theta = 1.82$	123
SBA-15-12B	100: $2\theta = 0.68$ 110: $2\theta = 1.64$	130

**Tabla 3.2** – Datos derivados de los DRX de los soportes.

El espaciamiento  $d_{100}$  nos da una idea del tamaño de los poros de la SBA-15 obtenida y este será más grande cuanto más pequeño sea el valor de  $2\theta$  de la primera línea de difracción. Por lo tanto, en estos "batchs", se puede anticipar que se ha obtenido una SBA-15 con las mismas características estructurales que las de bibliografía pero con parámetros de red más grandes.

En la Tabla 3.2 se muestran los datos extraídos de los diagramas de rayos x de los diferentes soportes sintetizados, detallando las posiciones de las tres líneas de difracción y el resultado de los cálculos del espaciamiento  $d_{100}$ . La similitud en las posiciones de las líneas y en los valores calculados entre los diferentes "batchs" nos da cuenta de la buena reproducibilidad obtenida con el método de síntesis elegido.

### 3.2.2 Isothermas de adsorción de $N_2$ a 77 K

Además de su DRX característico, la estructura mesoporosa de este sólido posee isothermas de adsorción de  $N_2$  con tres regiones bien definidas: i) adsorción monocapa-multicapa, ii) condensación capilar, iii) adsorción multicapa sobre sitios superficiales externos. Además el sólido SBA-15 posee una distribución uniforme de poros con diámetros ajustables entre 50 y 100 Å y espesores de pared entre 30 y 60 Å [1-4].

En la Figura 3.4 se pueden apreciar las diferentes isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los soportes sintetizados.

En todos los casos se obtuvieron isothermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos con una estrecha distribución de diámetros de poro. Además todos los sólidos muestran una histéresis tipo H1, característica de materiales mesoporosos con poros de tamaño y forma uniforme [5]. Se distingue claramente un primer leve aumento de la adsorción monocapa-multicapa hasta presiones relativas de 0.6, luego se produce el salto de adsorción (condensación capilar) a altas presiones relativas,  $P/P_0 = 0.7$  aproximadamente y finalmente, a partir de  $P/P_0 = 0.8$ , un leve aumento de la adsorción por los sitios superficiales externos. Estas isothermas coinciden con lo publicado previamente para el sólido SBA-15 [1-4].

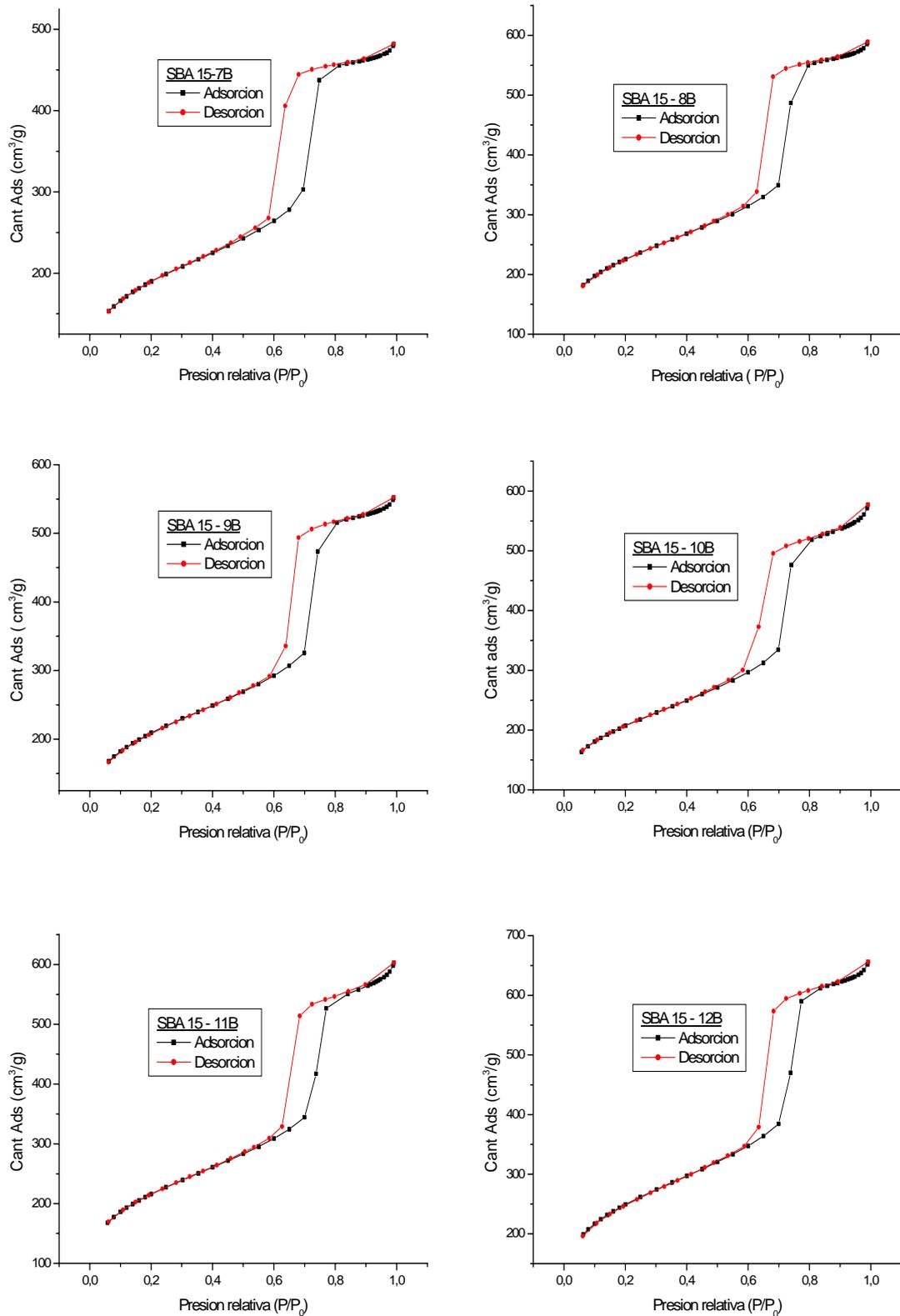


Figura 3.4 – Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los soportes de SBA-15 sintetizados.

A partir de las isothermas se calcularon los valores de superficie específica usando el modelo de BET ( $S_g$ ), volumen de poro ( $V_p$ ) y radio de poro ( $r_p$ ) como se describió en el apartado 2.1.2.1 de la presente Tesis. Además, utilizando datos derivados de la técnica de DRX puede estimarse el espesor de pared ( $t$ ) de los canales de la SBA-15 según la fórmula:  $t = a_0 - d_p$ . Donde  $a_0$  se define como la distancia promedio entre los centros de poros vecinos calculado a partir del  $d_{100}$  del diagrama de rayos x ( $a_0 = 2 d_{100}/(3)^{1/2}$ ) y  $d_p$  es el diámetro de poro obtenido de los datos de la isoterma [6,7]. Los valores de estas propiedades obtenidos para cada batch pueden apreciarse en la Tabla 3.3.

Síntesis	$S_g$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$r_p$ (Å)	$t$ (Å)
SBA-15-7B	676	0.72	35	106
SBA-15-8B	805	0.98	41	49
SBA-15-9B	746	0.91	35	67
SBA-15-10B	740	0.92	35	75
SBA-15-11B	776	0.96	40	61
SBA-15-12B	893	1.09	41	68

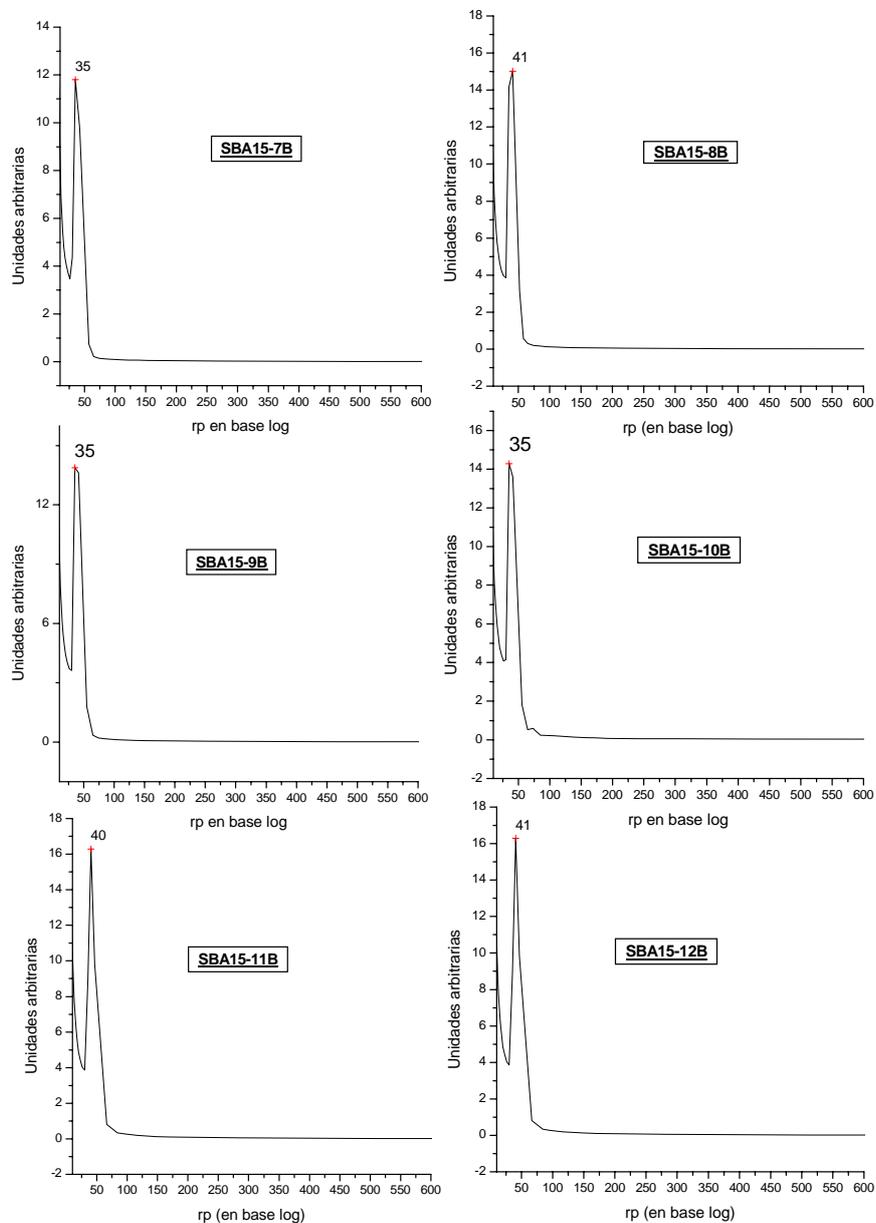
**Tabla 3.3** – Propiedades texturales de los soportes de SBA-15 obtenidos.

Se han obtenido sólidos con superficies específicas entre 700 y 900 m<sup>2</sup>/g, con volúmenes de poro de alrededor de 0.9 cm<sup>3</sup>/g y radios de poro cercanos a los 40 Å, valores típicos para sólidos mesoporosos de este tipo. Las escasas diferencias entre las propiedades texturales de los diferentes "batchs" evidencian la buena reproducibilidad del método. Además, estos valores se asemejan a los de la literatura [1-4]. En los espesores de pared calculados se ve una mayor dispersión de los valores, entre 60 y 100 Å, tal

vez debido a las aproximaciones utilizadas para el modelo con el cual se realiza el cálculo. De todos modos, en todos los casos vemos espesores de pared superiores a los que se han publicado previamente, esto le da una mayor estabilidad hidrotérmica a la SBA-15 sintetizada en nuestro laboratorio.

Utilizando el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda, método BJH [8], utilizando los datos de la isoterma de adsorción es posible calcular la distribución de tamaño de poros para cada "batch" de SBA-15 sintetizado.

En la Figura 3.5 pueden observarse las distribuciones de radios de poro calculadas por este método para cada batch.

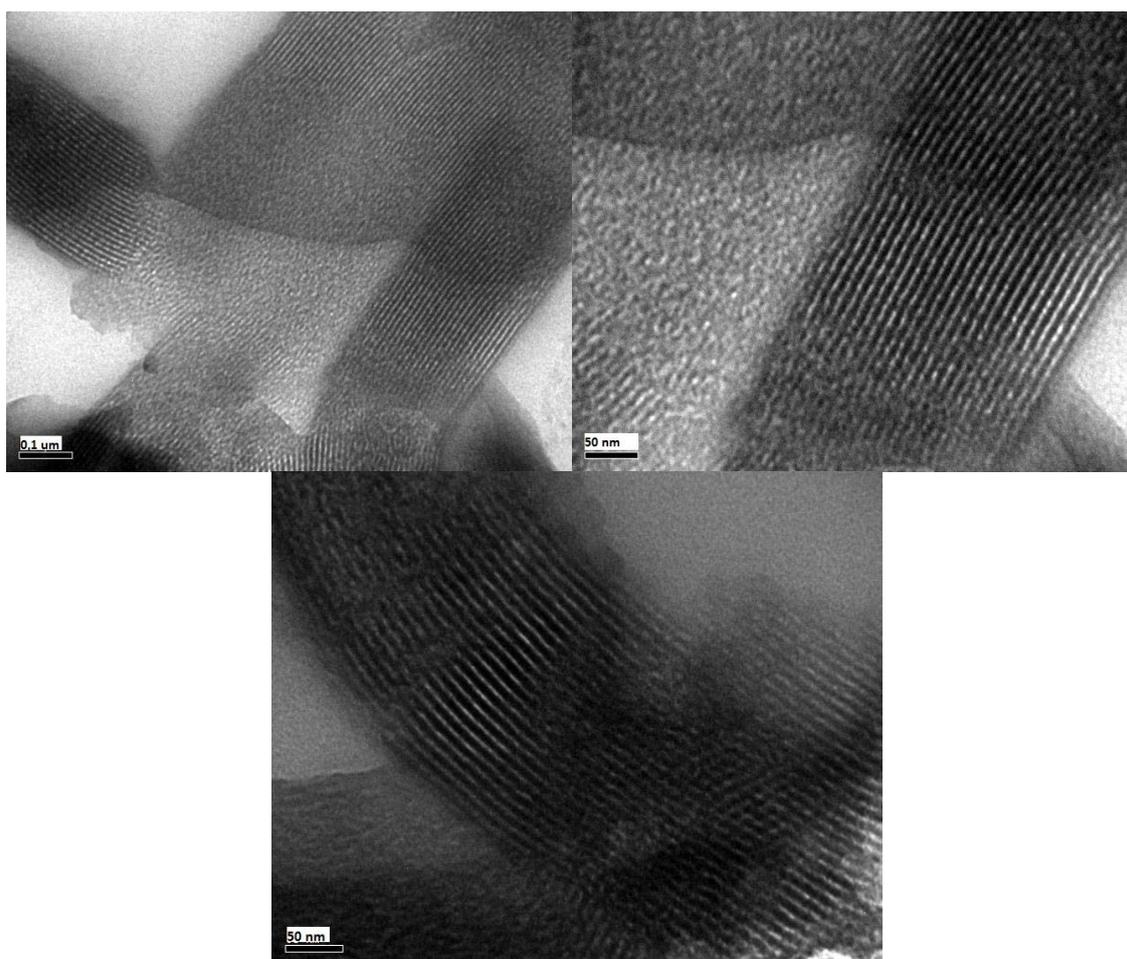


**Figura 3.5** – Distribución de radios de poro de los diferentes batches.

Se han obtenido sólidos mesoporosos con distribuciones de tamaños de poro sumamente estrechas, en concordancia con lo publicado previamente [9,10]. Distribuciones de tamaños de poro estrechas constituyen una gran ventaja al momento de emplear estos sólidos como soportes catalíticos. Una distribución uniforme de poro permitirá controlar el tamaño de cristal de fase activa y evitara tener una amplia distribución de productos de reacción de la síntesis de Fischer-Tropsch, pudiéndose lograr así una buena selectividad hacia determinado producto [11].

### 3.2.3 Microscopía de transmisión electrónica

En la Figura 3.6 pueden apreciarse fotografías de microscopía de transmisión electrónica del sólido SBA-15 con diferentes aumentos.



**Figura 3.6** – Fotografías TEM del sólido SBA-15.

Estas fotos fueron tomadas en dirección perpendicular a los ejes de los canales del soporte. En ellas pueden distinguirse claramente los diferentes canales cilíndricos y uniformes característicos de la SBA-15. En las fotos las partes más claras son los canales mencionados, mientras las partes más oscuras son las paredes del sólido. Se aprecia una gran uniformidad en los tamaños de los canales y una marcada linealidad de éstos, resultando paralelos entre sí. Fotografías similares se han reportado anteriormente para estos sólidos [12,13]. Estas fotografías constituyen una confirmación adicional a los DRX a bajos ángulos y las isothermas de adsorción de  $N_2$  al momento de verificar que se ha obtenido el sólido SBA-15 con las características reportadas anteriormente en la bibliografía.

### **3.3 Incorporación de Li, K y Cs al sólido mesoporoso SBA-15**

Una vez obtenido y caracterizado el sólido SBA-15, el siguiente paso es incorporar las sales de los metales alcalinos dentro de los canales de este soporte. El logro de este objetivo implica conseguir que los iones alcalinos generen sitios básicos que se encuentren en contacto o a muy corta distancia de los sitios activos de las especies de Fe. Debido a que dichas especies deberán alojarse dentro de los canales de la SBA-15, para poder controlar su tamaño, entonces será necesario que también los metales alcalinos se ubiquen en esas regiones del soporte. Además, resulta de crucial importancia evitar que la introducción de los dopantes altere significativamente las propiedades estructurales del soporte. En la bibliografía prácticamente no existen resultados que resuelvan toda esta problemática. Así, en algunos pocos artículos publicados, de reciente aparición, se intentan resolver algunos de los problemas utilizando dos enfoques: a) vía impregnación de la SBA-15 con sales acuosas de los metales alcalinos (acetatos, carbonatos, nitratos) y posterior calcinación [14,15] o b) vía incorporación de las mismas sales en el gel de síntesis de la SBA-15 y posterior calcinación conjunta [16,17].

La idea original de la presente tesis fue revestir completamente las paredes del sólido SBA-15 con una monocapa de óxido de metal alcalino lo cual aseguraría un íntimo contacto entre el catión alcalino y el Fe cuando éste fuera posteriormente introducido. De este modo se lograra asegurar un

verdadero efecto dopante sobre la fase activa del catalizador al producir un cambio en la estructura electrónica del Fe por su contacto con Li, K o Cs. Esta técnica de revestimiento posee el riesgo de destruir completamente la estructura de la SBA-15 debido a la gran carga de metal alcalino necesaria y poco se ha investigado sobre ella anteriormente [18].

El revestimiento en nuestro laboratorio se realizó vía impregnación acuosa de sales de los metales alcalinos:  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{AcCs}$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , las cuales luego de la calcinación producirán  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A partir del área que cubre la celda unidad de cada uno de estos compuestos se estimó la cantidad necesaria de sal para cubrir la totalidad del soporte, así se realizaron tres impregnaciones de distintas fracciones de SBA-15: al 39% de Cs, 28% de Li y 42% de K. Luego de la calcinación a 773 K de cada soporte impregnado se realizó la medida de DRX a bajos ángulos para comprobar si se había mantenido la estructura del soporte. El resultado fue negativo, la SBA-15 no mantuvo su estructura, luego de diversos ensayos cambiando algunas variables operativas tales como el pH de la solución impregnante y la metodología de calcinación, se atribuyó la pérdida de estructura a las altas cantidades de metal alcalino agregado.

Descartado el método del revestimiento, se comenzó a probar qué carga máxima de metal alcalino soporta la estructura de la SBA-15 sin destruirse. Dichas pruebas se realizaron impregnando el soporte con 2, 10, 15, 20 y 30% p/p de Cs. Se utilizó este metal alcalino debido a la experiencia previa del grupo con el [19]. Así, se encontró que la SBA-15 soporta hasta un 30% p/p de Cs sin destruirse pero al realizar medidas de BET se descubrió que los poros de la SBA-15 fueron tapados, inclusive con la menor carga de Cs, lo que nos imposibilita seguir trabajando con estos soportes. Al parecer el entorno hidrofóbico de las paredes de la SBA-15 no permite la entrada de las sales acuosas en los canales haciendo que la sal cristalice por fuera de ellos tapándolos.

El siguiente paso fue probar distintos métodos de impregnación con el menor contenido de Cs (2% p/p), así se testearon distintos solventes no polares para las soluciones impregnantes, impregnación en vacío y distintas atmósferas de calcinación. Todos los resultados fueron negativos, en mayor o menor medida los poros de la SBA-15 se taparon y la superficie específica del soporte bajó considerablemente. Por esta razón se decidió descartar el

método de impregnación para dopar el soporte con sales de metales alcalinos y se pasó a la segunda opción que es incorporar el catión en el gel de síntesis.

Para incorporar el catión alcalino en el gel de síntesis se realizaron tres nuevas preparaciones de SBA-15 agregando soluciones acuosas de  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{CsNO}_3$  en cada una de ellas. Las mismas se agregan a la mezcla inicial del esquema de síntesis de la SBA-15 mostrado en la página 64. Debido a la imposibilidad de realizar el revestimiento del soporte fue necesario re-definir la estrategia acerca de la carga de metal alcalino a utilizar. Por este motivo se decidió mantener constante la relación atómica Fe/M (M=metal alcalino) y se adoptó como base a la relación atómica de Fe/K que poseen los catalizadores másicos usados en la síntesis de Fischer-Tropsch en la industria [20] adecuando este valor al hecho de que nuestros catalizadores no son másicos si no soportados y que tendrán un 15% p/p de Fe como se describirá en el próximo capítulo.

En los catalizadores comerciales se utilizan 5 gr. de  $\text{K}_2\text{O}$  cada 100 gr. de Fe, lo que conduce a una relación atómica de  $\text{Fe/K}=17$ . Por lo tanto, se propone mantener esta relación para Fe/Li y Fe/Cs. Así la cantidad necesaria de la sal del metal alcalino a agregar en cada síntesis fue:

- Para Cs-SBA-15: Se agregan 0.295g de  $\text{CsNO}_3$  al gel de síntesis.
- Para K-SBA-15: Se agregaron 0.15g de  $\text{KNO}_3$  al gel de síntesis.
- Para Li-SBA-15: Se agregaron 0.102g de  $\text{LiNO}_3$  al gel de síntesis.

Sin embargo, esta vía tampoco resolvió el problema ya que cuando se determinaron los contenidos de metal alcalino en los sólidos finales estos resultaron prácticamente nulos. El resultado fue atribuido a que durante la etapa final de la síntesis se realiza un filtrado y lavado con  $\text{H}_2\text{O}$  y etanol y debido a las elevadas solubilidades de las sales de los metales alcalinos, estos son disueltas y arrastradas con las aguas de lavado. En consecuencia se decidió realizar una nueva modificación en la ruta de la síntesis eliminándose la totalidad del agua remanente del gel de síntesis por evaporación a 333 K y en vacío utilizando el mismo rotavapor de la síntesis. De esta manera se obtuvieron alrededor de 6 gr de cada soporte dopado que serán denominados Li-SBA-15, K-SBA-15 y Cs-SBA-15.

Luego de obtenidos los soportes se procedió a caracterizarlos buscando confirmar la estructura por DRX, las propiedades texturales por BET y el contenido de metal alcalino por espectroscopía de emisión y/o absorción atómica. Además se caracterizaron los sitios básicos obtenidos por desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub>.

### 3.4 Caracterización de los sólidos Li-SBA-15, K-SBA-15 y Cs-SBA-15

#### 3.4.1 Diagramas de difracción de rayos x a bajos ángulos

Una vez incorporados los cationes alcalinos en el soporte, es necesario verificar que se mantenga la estructura de la SBA-15 con su DRX característico, presentando las tres líneas de difracción a  $2\theta = 0.9, 1.6$  y  $1.8^\circ$  correspondientes a los planos (100), (110) y (200).

En la Figura 3.6 se muestran los diagramas de rayos X a bajos ángulos de los soportes dopados. En los tres casos pueden diferenciarse claramente las tres líneas anteriormente mencionadas. La intensidad de la primera línea (plano 100) muestra que los sólidos dopados han mantenido su alta simetría y la presencia de los dos picos a mayores ángulos evidencia una alta periodicidad en la estructura. La posición del pico más intenso muestra un leve corrimiento hacia ángulos mayores respecto a los soportes sin dopar.

SOPORTE	LÍNEAS DE DIFRACCION	d <sub>100</sub> (Å)
Li-SBA-15	100: $2\theta = 0.98$ 110: $2\theta = 1.67$ 200: $2\theta = 1.94$	90
K-SBA-15	100: $2\theta = 1.00$ 110: $2\theta = 1.68$ 200: $2\theta = 1.94$	88
Cs-SBA-15	100: $2\theta = 1.04$ 110: $2\theta = 1.73$ 200: $2\theta = 1.99$	85

**Tabla 3.4** – Datos derivados de los DRX de los soportes dopados.

Si recordamos que la posición del pico del plano (100) se relaciona de manera inversa con el espaciamento interplanar se puede concluir que al introducir los metales alcalinos la red ha experimentado una contracción. Otros autores han reportado un resultado similar [17].

Estos datos pueden verse en la Tabla 3.4, donde se detallan las posiciones de las tres líneas de difracción y el resultado de los cálculos del espaciamento  $d_{100}$ . En esta tabla se ve que las posiciones de los picos son muy similares al agregar los diferentes cationes alcalinos al soporte, lo que a priori, evidenciaría que no hay diferencias estructurales por la incorporación de distintos metales alcalinos.

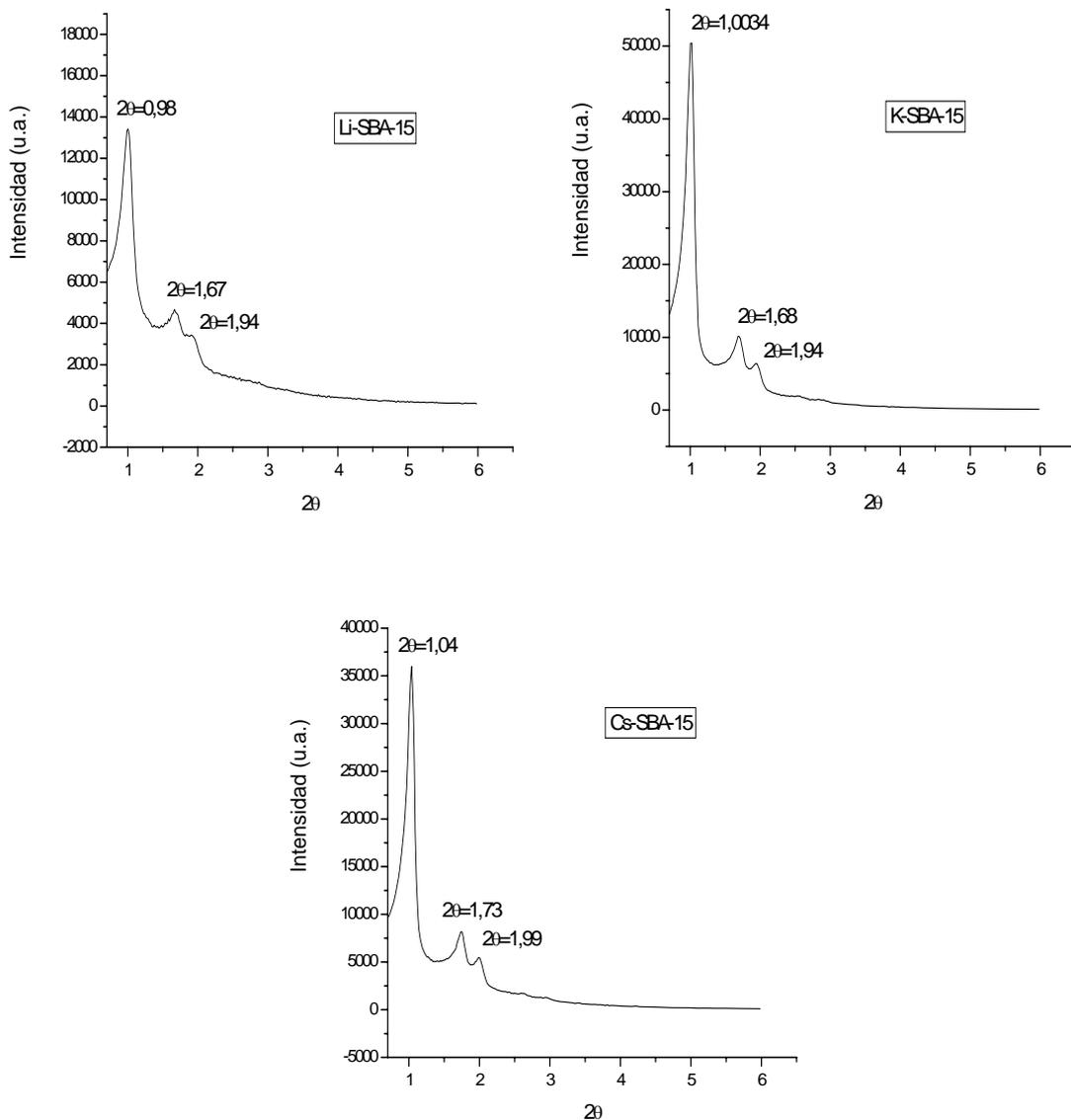
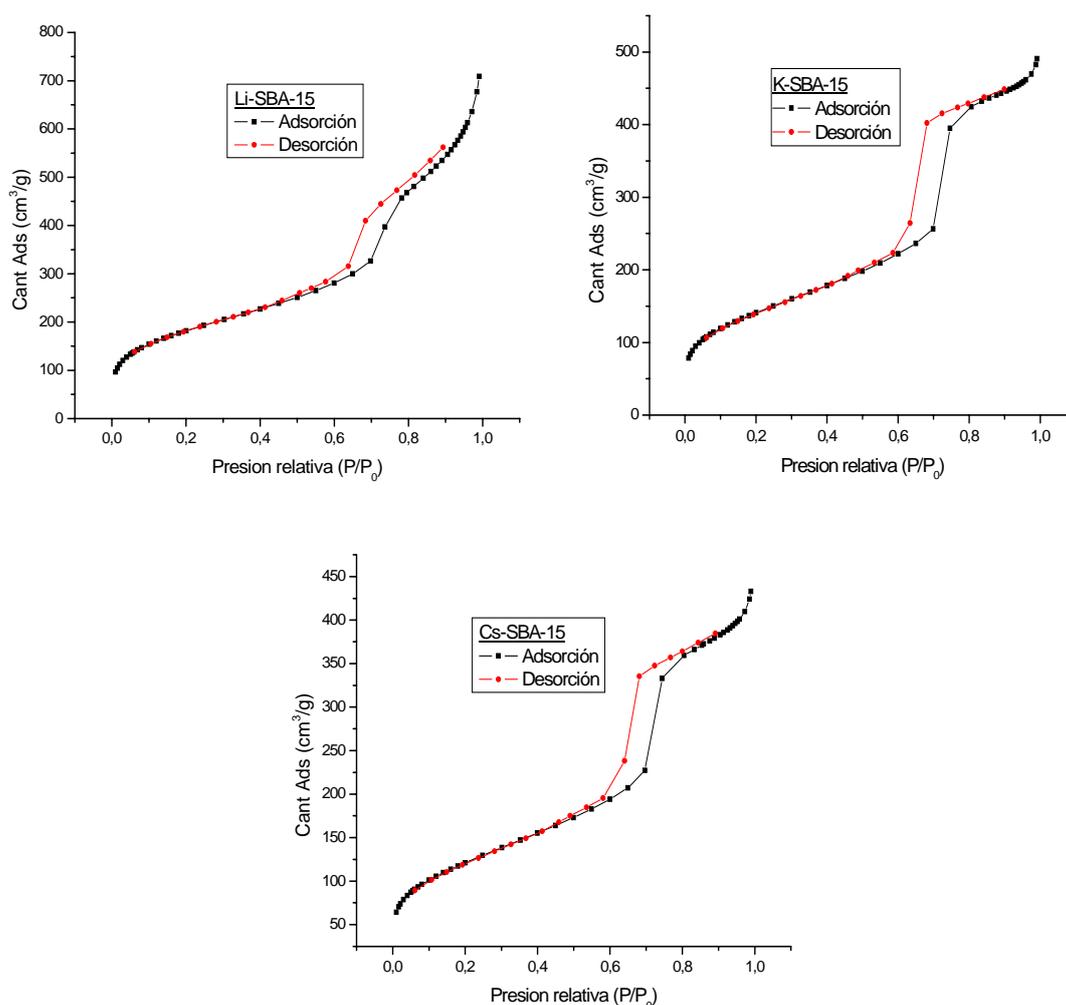


Figura 3.6 – Diagramas de difracción de rayos x de los soportes dopados.

### 3.4.2 Isotermas de adsorción de $N_2$ a 77 K

En la Figura 3.7 pueden apreciarse las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los diferentes soportes dopados.

En los tres casos se obtuvieron isotermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos con una estrecha distribución de diámetros de poro. Además todos los sólidos muestran una histéresis tipo H1, característica de materiales mesoporosos con poros de tamaño y forma uniforme.



**Figura 3.7** – Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los soportes dopados.

Se distingue claramente un primer leve aumento de la adsorción monocapa-multicapa hasta presiones relativas de 0.6, luego se produce el salto de adsorción (condensación capilar) a altas presiones relativas,  $P/P_0 = 0.7$  aproximadamente y finalmente, a partir de  $P/P_0 = 0.8$ , un aumento de la

adsorción por los sitios superficiales externos. El aumento más marcado de adsorción de  $N_2$  a valores cercanos a la saturación y la leve distorsión del "loop" de histéresis (más notorio en el caso de Li-SBA-15) harían presumir una ligera tendencia del tipo de histéresis H1 hacia una del tipo H3 [5]. Sin embargo, en los tres soportes dopados no se observan diferencias notables respecto a los soportes sin dopar, con lo cual podemos concluir que el agregado de metal alcalino no trajo consecuencias sobre las formas de los poros y la distribución estrecha de tamaños de estos.

A partir de las isotermas, como ya se ha mencionado en este capítulo, se calcularon los valores de superficie específica de BET ( $S_g$ ), volumen de poro ( $V_p$ ), radio de poro ( $r_p$ ) y espesor de pared ( $t$ ) de los canales de cada SBA-15 dopada. Los valores de estas propiedades obtenidos para cada soporte dopado pueden apreciarse en la Tabla 3.5.

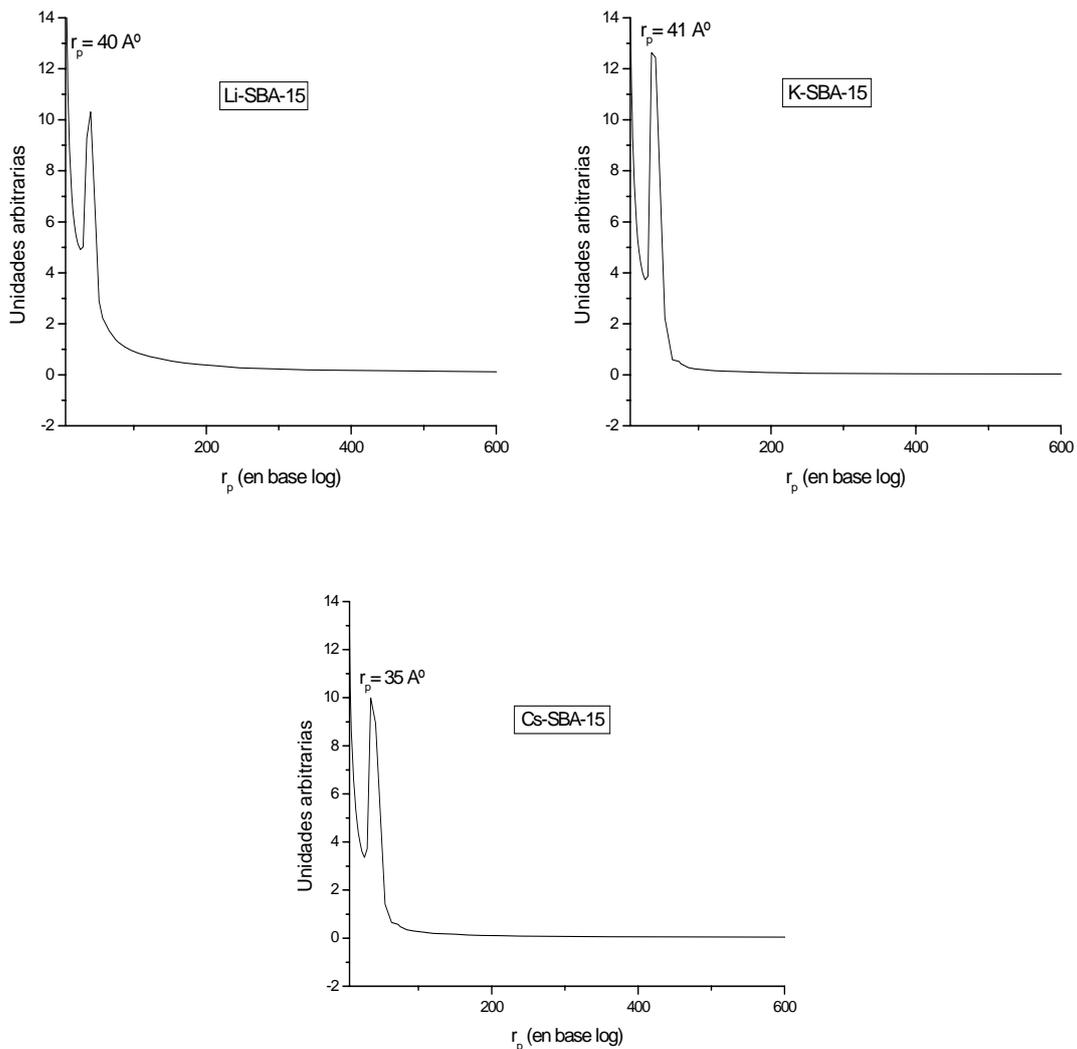
Síntesis	$S_g$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$r_p$ ( $\text{Å}$ )	$t$ ( $\text{Å}$ )
Li-SBA-15	653	1.09	40	23
K-SBA-15	529	0.75	41	21
Cs-SBA-15	435	0.61	35	28

**Tabla 3.5** – Propiedades texturales de los soportes dopados.

Se han obtenido sólidos con superficies específicas entre 400 y 700  $m^2/g$ , con volúmenes de poro entre 0.6 y 1  $cm^3/g$  y radios de poro cercanos a los 40  $\text{Å}$ , valores típicos para sólidos mesoporosos de este tipo. Comparando estos valores con los obtenidos para los soportes sin dopar vemos que las diferencias no son muy grandes y se encuentran dentro del rango de valores esperados para estos sólidos. La mayor disminución en  $S_g$  y  $V_p$  se observa para el sólido Cs-SBA-15, tal vez debido a que este soporte es el que mayor contenido de metal alcalino tiene y porque el Cs es el catión más grande de los tres usados. Si observamos los radios de poro obtenidos vemos que no se ha producido una disminución conforme a la disminución

de superficie específica y volumen de poro, esto indicaría que cuando se agregan los metales alcalinos se produce un llenado parcial de poros con estos, es decir, el metal se introduce en algunos canales y en otros no. En cuanto a los espesores de pared estimados vemos que estos son considerablemente menores que los que se calcularon para la SBA-15 sola. Esto es consecuencia de la contracción del parámetro de red acompañado por un cambio despreciable en el radio de poro. Es posible especular que la incorporación del metal alcalino densifica la pared y la contrae. Un resultado similar fue mencionado por Zhang y col. [17].

Utilizando el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda, método BJH, a partir de los datos de las isothermas de adsorción se calcularon las distribuciones de tamaños de poros para cada soporte dopado. Los resultados se muestran en la Figura 3.8.



**Figura 3.8** – Distribución de radios de poro de los soportes dopados

En los tres casos se han obtenido sólidos mesoporosos con distribuciones de tamaños de poro sumamente estrechas, lo cual constituye una gran ventaja al momento de emplear estos sólidos como soportes catalíticos como se explicó anteriormente. El ancho de las distribuciones es muy similar al obtenido para los soportes sin dopar, por lo tanto podemos concluir que al introducir un metal alcalino dentro de la estructura de la SBA-15 no se producen modificaciones en la distribución de tamaños de poro.

### 3.4.3 Medición del contenido de metal alcalino

Una vez comprobada la estructura de los sólidos dopados se debe medir el contenido de metal alcalino incorporado en la SBA-15. Se utilizó la técnica de emisión atómica para medir el contenido de Cs y absorción atómica para medir el contenido de Li y K. Los resultados pueden apreciarse en la Tabla 3.6.

Soporte	Contenido de metal alcalino (% P/P)
Li-SBA-15	0.11
K-SBA-15	0.40
Cs-SBA-15	2.17

**Tabla 3.6** – Contenidos de metal alcalino.

En la tabla se observa que se ha logrado introducir y mantener los cationes alcalinos dentro del soporte luego de todas las etapas preparativas de los sólidos. Además los contenidos obtenidos son muy similares a los valores nominales (0.11% p/p de Li, 0.62 % p/p de K y 2.11% p/p de Cs).

### 3.4.4 Desorción a temperatura programada

Una vez asegurada la estructura del soporte y la existencia de metal alcalino dentro de él, se deben caracterizar los sitios básicos generados por la presencia de Li, K y Cs. Para realizar esto se utilizó la técnica de desorción a temperatura programada usando como molécula "sonda" el dióxido de carbono ya que la misma es un ácido de Lewis (cede electrones). En la Figura 3.9 se aprecian los diagramas de desorción a temperatura

programada para cada uno de los soportes dopados con los correspondientes ajustes calculados utilizando el programa ORIGIN. En la Figura los puntos experimentales son de color negro, mientras el ajuste de cada pico es de color verde, siendo la línea de color rojo la envolvente del ajuste.

Cabe aclarar que el termograma del soporte SBA-15 sin dopar no presentó picos de desorción de CO<sub>2</sub> y su línea de base se utilizó para descontarla de cada uno de los diagramas de los soportes dopados. Este hecho denota la ausencia de sitios básicos de Lewis en el soporte sin dopar, hecho ya notificado previamente en la literatura [21].

En los termogramas de la Figura 3.9 vemos que los tres soportes dopados presentan picos correspondientes a la desorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas relativamente bajas. Cada uno de ellos fue deconvolucionado utilizando un ajuste por cuadrados mínimos no lineales con dos picos gaussianos cuyos máximos se encuentran en los rangos de 340-380 y 380-460 K (Tabla 3.7). Estos picos corresponden a CO<sub>2</sub> adsorbido sobre sitios básicos con diferente fuerza de adsorción. Con el propósito de facilitar la discusión los sitios que desorben el CO<sub>2</sub> a menor temperatura serán denominados sitios débiles y los restantes sitios intermedios. Considerando que, como ya fue mencionado, la SBA-15 sin dopar no posee ningún tipo de estos sitios, los mismos pueden ser atribuidos a la presencia de metales alcalinos del grupo 1 de la tabla periódica localizados en la superficie del soporte, en coincidencia con algunos reportes previos [21-23].

Soporte	$-q_0$ en M <sub>2</sub> O	T (K)	W (K)	A <sub>2</sub> /A <sub>1</sub>	$\mu\text{moles}_{\text{tot}}/\text{g}_{\text{MA}}$	D <sub>M</sub> (%)
Li-SBA-15	0.80	377	73	1.78	4509	3.0
		458	136			
K-SBA-15	0.89	338	41	1.78	235	0.9
		379	101			
Cs-SBA-15	0.94	346	69	0.49	27	0.4
		448	114			

**Tabla 3.7** - Resultados obtenidos a partir de los termogramas TPD-CO<sub>2</sub> de los soportes.

$(-q_0)$ : carga negativa parcial del oxígeno en los óxidos de metales alcalinos

T: temperatura de los máximos de los picos de desorción.

W: ancho de los picos de desorción a la mitad de la altura.

A<sub>2</sub>/A<sub>1</sub>: relación de áreas del segundo al primer pico de desorción.

$\mu\text{moles}_{\text{tot}}/\text{g}_{\text{MA}}$ : micromoles totales de CO<sub>2</sub> adsorbidos por gramo de metal alcalino.

D<sub>M</sub>(%): dispersión del metal alcalino.

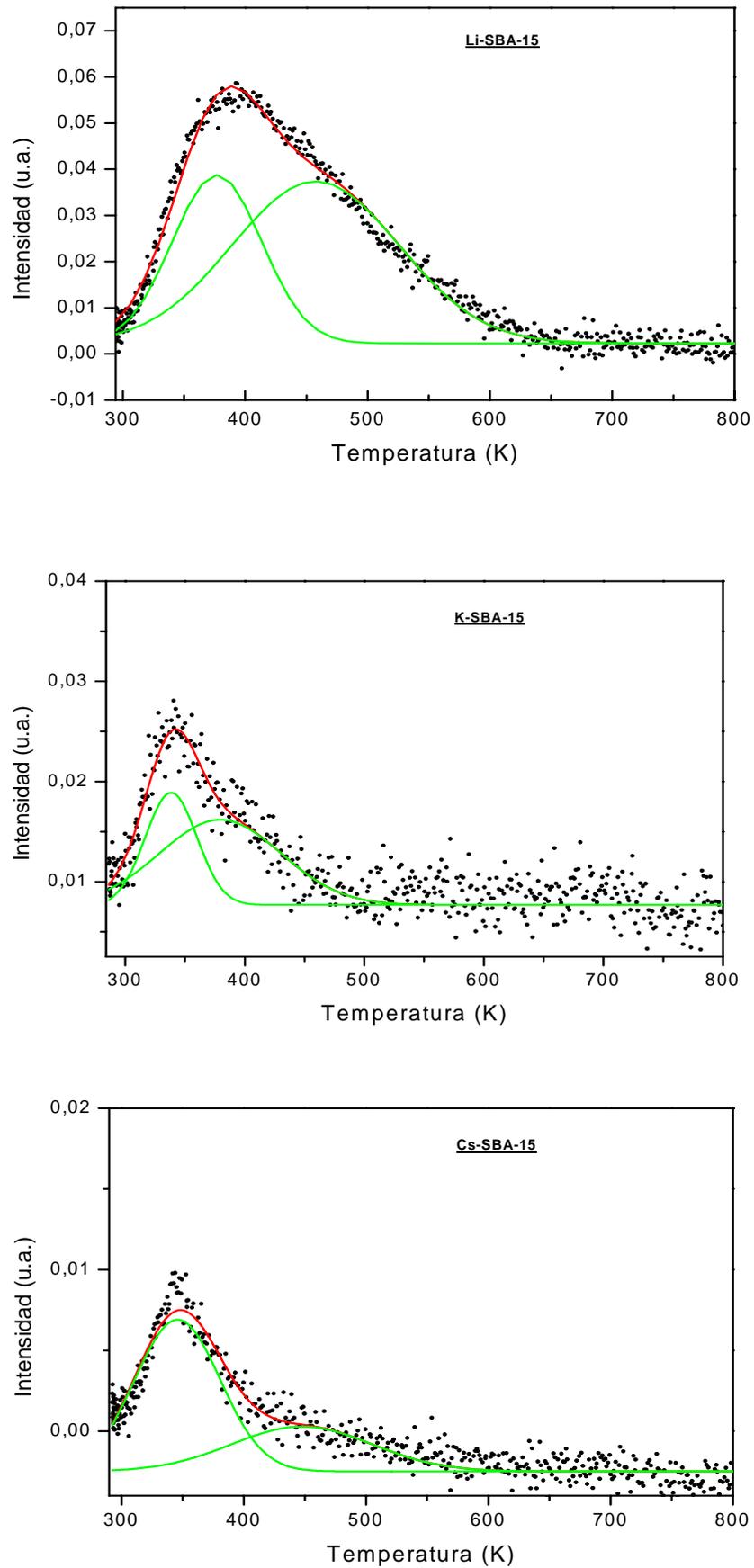
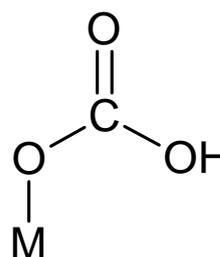
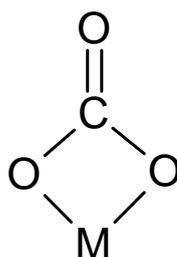
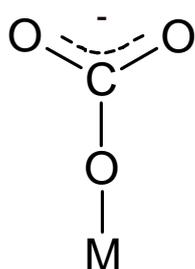


Figura 3.9 – Diagramas de TPD de CO<sub>2</sub> con sus respectivos ajustes.

Como puede verse claramente en la Tabla 3.7 el soporte dopado con Li es el que posee la mayor cantidad de sitios básicos superficiales totales por gramo de metal alcalino: alrededor de 20 veces más que el dopado con K y de 170 veces más que el dopado con Cs. Estos resultados no pueden ser explicados en función de los diferentes contenidos másicos de cada dopante ya que el K sólo tiene una carga 4 veces mayor y el Cs 20 veces mayor. Cuando el CO<sub>2</sub> se adsorbe sobre óxidos de metales alcalinos y/o alcalino-térreos lo hace bajo la forma de distintas especies: bicarbonato y carbonatos unidentado y bidentado [24-27]. Estos distintos modos de adsorción revelan que los átomos de oxígeno poseen diferente naturaleza química. Así, la formación de carbonatos unidentados requiere de iones O<sup>-2</sup> aislados, tales como aquellos presentes en bordes y vértices de pequeños cristalitas. Los carbonatos bidentados se forman sobre pares de sitios ácidos de Lewis-base de Brönsted (M<sup>+n</sup>-O<sup>-2</sup>). Finalmente, las especies bicarbonatos involucra hidroxilos superficiales. De todas ellas la especie más lábil es la de los bicarbonatos y en general se propone el siguiente orden de fuerza para los sitios superficiales básicos: O<sup>-2</sup> aislados > pares M<sup>+n</sup>-O<sup>-2</sup> > grupos OH. Independientemente de la especie que se haya formado (las cuales no han sido identificadas en el presente trabajo) siempre una molécula de CO<sub>2</sub> adsorbida se corresponde con un átomo de metal alcalino superficial, tal como se muestra en el siguiente esquema:



Carbonato monodentado

Carbonato bidentado

Bicarbonato

Por este motivo, si se relaciona la cantidad de moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas por gramo de sólido con el número total de átomos de metal alcalino por gramo de sólido se obtendría un valor equivalente a una dispersión, que resultaría independiente de la cantidad agregada de cada uno de los

diferentes metales. Cuando estos cálculos son realizados (Tabla 3.7), el Li presenta aproximadamente 3 veces más dispersión que el K y 7 veces más dispersión que el Cs. Estas diferencias pueden ser atribuidas a dos efectos: a un mayor grado de aglomeración de las especies a medida que aumenta el tamaño del catión alcalino y/o a un aumento de la cantidad de iones alcalinos retenidos en el interior de las paredes de la SBA-15, los cuales no resultarán accesibles al CO<sub>2</sub>, cuando aumenta el tamaño del catión alcalino utilizado como dopante. La introducción de parte de los cationes alcalinos en las paredes de la SBA-15 es coherente con el cambio del parámetro de red experimentado por las SBA-15 dopadas y con la densificación de las mismas. Este hecho será discutido nuevamente en el próximo Capítulo cuando se informen los resultados de XPS.

La temperatura máxima y el ancho del pico a la mitad de la altura se pueden utilizar para obtener el calor de desorción de CO<sub>2</sub>. Así, cuanto mayor sean estos dos valores mayor será el calor de desorción de CO<sub>2</sub> y por ende mayor será la fuerza básica del sitio donde la molécula se adsorbió [28]. La basicidad de un óxido superficial es generalmente relacionada con las propiedades electrodonantes de los aniones oxígeno combinados, de manera tal que cuanto mayor sea la carga parcial negativa de los aniones oxígeno combinados, más básico resultaría el óxido. Por lo tanto, la carga negativa parcial del oxígeno ( $-q_0$  en la Tabla 3.7) reflejaría las propiedades donoras de electrones en óxidos monocomponentes. Estos valores de  $-q_0$  fueron calculados a partir del principio de igualación de electronegatividades [29] y puede observarse que crecen al descender en la tabla periódica a lo largo del grupo 1. Sin embargo, contrariamente a lo esperado, comparando los tres soportes obtenidos en este trabajo puede verse que el dopado con Li es el que exhibe la mayor fuerza básica tanto para los sitios débiles como para los intermedios. Existen trabajos previos donde, al igual que en el presente caso, se ha reportado que el Li genera más sitios básicos y de mayor fuerza que lo esperado [22, 30].

Al comparar los otros dos soportes entre sí, K-SBA-15 y Cs-SBA-15, se ve que el primero adsorbe una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> por gr. de metal incorporado pero que la misma es del orden de la diferencia de contenido de metal alcalino: el dopado con K adsorbe 8 veces más y tiene un contenido 5.4 veces menor (recuérdese que los valores de la Tabla 3.7 están

normalizados por gramo de metal alcalino). Además, los dos tipos de sitios generados por el K son más débiles que los producidos por el Cs ya que ambos picos de desorción se encuentran a menor temperatura y son más estrechos que en el caso del Cs-SBA-15. Este hecho también ha sido reportado previamente por otros autores [31].

Otro resultado para mencionar es que los soportes dopados con Li y K poseen el doble de población de sitios intermedios con respecto a los sitios débiles (ver  $A_2/A_1$  en Tabla 3.7). En cambio, con el Cs ocurre exactamente lo contrario.

En resumen, se han logrado generar sitios básicos superficiales en un soporte de SBA-15, que conserva todas sus propiedades estructurales, agregando metales alcalinos. El orden por número de sitios totales obtenidos es:

$$\text{Li} \gg \text{K} \cong \text{Cs}$$

El orden por fuerza de ambos tipos de sitios es:

$$\text{Li} > \text{Cs} > \text{K}$$

### Conclusiones parciales

Como conclusiones del presente Capítulo pueden mencionarse las siguientes:

- Se ha logrado obtener el sólido mesoporoso SBA-15 con un muy buen grado de reproducibilidad.
- El mismo posee alrededor de 800 m<sup>2</sup>/g de superficie específica, 8 nm de diámetro de poro y entre 5 y 7 nm de espesor de pared. Sus canales son rectos, uniformes y se encuentran ordenados hexagonalmente.
- Todas las características requeridas para intentar controlar el tamaño de cristal de fase activa de Fe por medio de un soporte han sido conseguidas.
- Se ha desarrollado un protocolo de síntesis no reportado previamente en la bibliografía que ha permitido dopar al soporte de SBA-15 con metales alcalinos capaces de generar sitios básicos superficiales preservándose las características estructurales del soporte mesoporoso.
- De acuerdo con el metal alcalino utilizado el orden por número de sitios básicos superficiales totales obtenidos es:



Mientras que el orden por fuerza de ambos tipos de sitios: débiles e intermedios, es:



## Referencias

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 23.
- [2] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [3] K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous and Mesoporous Materials* 59 (2003) 167.
- [4] F. Chiker, J.Ph. Nogier, F. Launay and J.L. Bonardet, *Applied Catalysis A* 243 (2003) 309.
- [5] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* 57, No. 4 (1985) 603-619.
- [6] C. H. Rhee, J. S. Lee, *Catalysis Today* 38 (1997) 213.
- [7] N. Igarashi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Microporous and Mesoporous Materials* 59 (2003) 43.
- [8] Barret E. P., Joyner L. S., Halenda P. P., *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [9] Martin Hartmann and A. Vinu, *Langmuir* 18 (2002) 8010.
- [10] L. C. Cides da Silva, G. L. B. Araújo, N. R. Segismundo, E. F. Moscardini, L. P. Mercuri, I. C. Cosentino, M. C. A. Fantini, J. R. Matos, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 701.
- [11] M. A. McDonald, D. A. Storm, M. Boudart, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 386.
- [12] J.M. Esparza, M.L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas , A.M. Vidales , R.H. López , G. Zgrablich, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004) 35.
- [13] Y. Wang, F. Zhang, Y. Wang, J. Ren, C. Li, X. Liu, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 649.
- [14] X. Wang, Q. Zhang, S. Yang, and Y. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23500.
- [15] S. Yang, W. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 251.

- [16] C. Yu, B. Tian, J. Fan, G.D. Stucky and D. Zhao, *Chem. Commun.* (2001) 2726.
- [17] T. Zhang, R. Wang, W. Geng, X. Li, Q. Qi, Y. He, S. Wang, *Sensors and Actuators B* 128 (2008) 482.
- [18] J. Sauer, F. Marlow, B. Spliethoff, and F. Schüth, *Chem. Mater.* 14 (2002) 217.
- [19] A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, A.A. Yeramían and S.G. Marchetti, *Studies in Surface Science and Catalysis* 142 (2002) 1339.
- [20] M.E. Dry, *Studies in Surface Science and Catalysis* 152 (2004) 534.
- [21] S. Yang, W. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 251.
- [22] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Catalysis Today* 63 (2000) 53–62.
- [23] Jian Hua Zhu, Yuan Chun, Ying Wang, Qin Hua Xu, *Materials Letters* 33 (1997) 207-210.
- [24] R. Philipp, K. Fujimoto, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9035.
- [25] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [26] C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia, *J. Catal.* 51 (1978) 299.
- [27] J.V. Evans, T.L. Whateley, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2769.
- [28] Alex C. C. Chang, Steven S. C. Chuang, McMahan Gray, and Yee Soong, *Energy & Fuels* 17 (2003) 468-473.
- [29] R.T. Sanderson, in: *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2nd Edition, Academic Press, New York, 1976.
- [30] T. Kanno, M. Kobayashi, in: *M. Misono, Y. Ono (Eds.), Acid–Base Catalysts II*, Kodansha/Elsevier, Tokyo/Amsterdam (1994) 207–211.
- [31] J. Li, R.J. Davis, *Applied Catalysis A: General* 239 (2003) 59–70.

# CAPITULO IV

SINTESIS Y

CARACTERIZACION DE LOS

PRECURSORES

Una vez obtenidos todos los soportes, la SBA-15 sin dopar, y la SBA-15 con distintos metales alcalinos incorporados: Li-SBA-15, K-SBA-15, Cs-SBA-15, se procede a incorporar en estos soportes el metal que catalizará la síntesis de Fischer-Tropsch. Como ya se ha mencionado en la presente Tesis, el metal elegido para este propósito es el hierro. Para incorporarlo se utilizará una técnica de impregnación por mojado incipiente y una vez cargado el hierro dentro de los canales de los soportes se obtendrán los precursores que serán denominados: Fe-SBA-15, Fe-Li-SBA-15, Fe-K-SBA-15 y Fe-Cs-SBA-15.

Estos precursores deben ser caracterizados para corroborar:

- La incorporación del hierro en los porcentajes deseados.
- Que se ha mantenido la estructura de los soportes luego de la impregnación y calcinación.
- Que no se han tapado los poros de los soportes.
- Que se han obtenido especies reducibles de Fe capaces de ser activadas para operar catalíticamente en la síntesis de Fischer-Tropsch.
- Que las especies de Fe se han alojado en el interior de los canales de la SBA-15 para controlar el tamaño medio de sus cristales y el ancho de la distribución.

Por ende, en este capítulo se describirá la metodología de impregnación de los soportes y las caracterizaciones posteriores que confirmarán que se obtuvieron los precursores con las características deseadas.

#### **4.1 Obtención de los precursores vía impregnación**

El primer paso fue elegir el método de impregnación que se aplicará a todos los soportes por igual. Así es que se realizó una búsqueda bibliográfica a fin de determinar el mejor método de impregnación que lleve a obtener una gran carga de Fe con la mayoría de los cristales dentro de los poros del soporte. Este método debe asegurar que se mantiene la estructura luego de la impregnación y las propiedades texturales de éstos. Además, se debe conseguir una buena dispersión de las especies de Fe dentro del soporte.

A partir de 2002 los investigadores de la Universidad de Santa Barbara, primeros en sintetizar la SBA-15, comenzaron a realizar pruebas para

incorporar Fe dentro de los canales de ésta [1]. Compararon diversos métodos, algunos implicaron el tratamiento post-síntesis de la SBA-15 y en otros se produjo la co-condensación de especies de Fe con la sílica. En 2004, Jung y otros lograron obtener nanopartículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dentro de la estructura de la SBA-15 utilizando una reacción de intercambio iónico para la incorporación de las especies de Fe [2]. Allí las partículas obtenidas son demasiado grandes para los fines catalíticos planteados en esta Tesis. En 2006, Kim y otros investigadores reportaron la utilización de etanol para favorecer la impregnación con Fe de la SBA-15 y obtuvieron importantes resultados para la producción de diesel con estos catalizadores utilizando la síntesis de Fischer-Tropsch [3].

A partir de esta búsqueda bibliográfica y teniendo siempre en cuenta los objetivos planteados se ve que el mejor método para incorporar el Fe será a través de una impregnación a mojado incipiente. Luego de varios ensayos, la sal de Fe elegida para la impregnación fue  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  debido a su fácil disolución, su bajo pH en solución (pH altos destruyen la estructura del soporte), su fácil descomposición posterior, su relativo bajo costo y su alta disponibilidad comercial. Debido al entorno hidrofóbico que presentan las paredes de la SBA-15 la sal de hierro en disolución acuosa no penetró en los canales satisfactoriamente. Así es, que luego de varias pruebas con diferentes solventes, se eligió disolver la sal de Fe en etanol. Además, se decidió realizar la impregnación a 313 K para favorecer la difusión de la solución dentro de los canales de la SBA-15 y homogeneizar todo el sólido impregnado.

Culminado este paso es necesario descomponer la sal de Fe tratando de que las especies resultantes de Fe no sean expulsadas de los canales del soporte al calcinarlo. Sietsma y colaboradores recientemente han demostrado que utilizando óxido nítrico para descomponer el nitrato de Ni sobre un soporte se obtiene una alta dispersión del metal dentro de los canales [4, 5]. Dada la similitud entre los procesos de descomposición de los nitratos de Ni y de Fe, es posible especular que los mismos resultados pueden obtenerse en los presentes precursores. Por ello, la calcinación se llevó a cabo bajo un flujo de NO/He elevando la temperatura lentamente hasta los 723 K.

En resumen, para llevar a cabo las impregnaciones se realizaron los siguientes pasos:

- Secado del sólido a impregnar a 373 K por 24 hs.
- Preparación de una solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en etanol para lograr un contenido nominal del 15 % p/p de Fe en el soporte.
- Impregnación gota a gota con esta solución.
- El sólido impregnado se coloca en el rotavapor (mostrado en la Figura 3.2) a 313 K con agitación por 24 hs.
- Calcinación en  $\text{NO}/\text{He}$  (1% v/v  $\text{NO}$ ,  $Q=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) aumentando la temperatura desde ambiente hasta 723 K a 1 K/min, manteniendo a esta temperatura durante 4 horas más.

Así se obtuvieron los precursores necesarios para la presente Tesis: Fe-SBA-15, Fe-Li-SBA-15, Fe-K-SBA-15 y Fe-Cs-SBA-15.

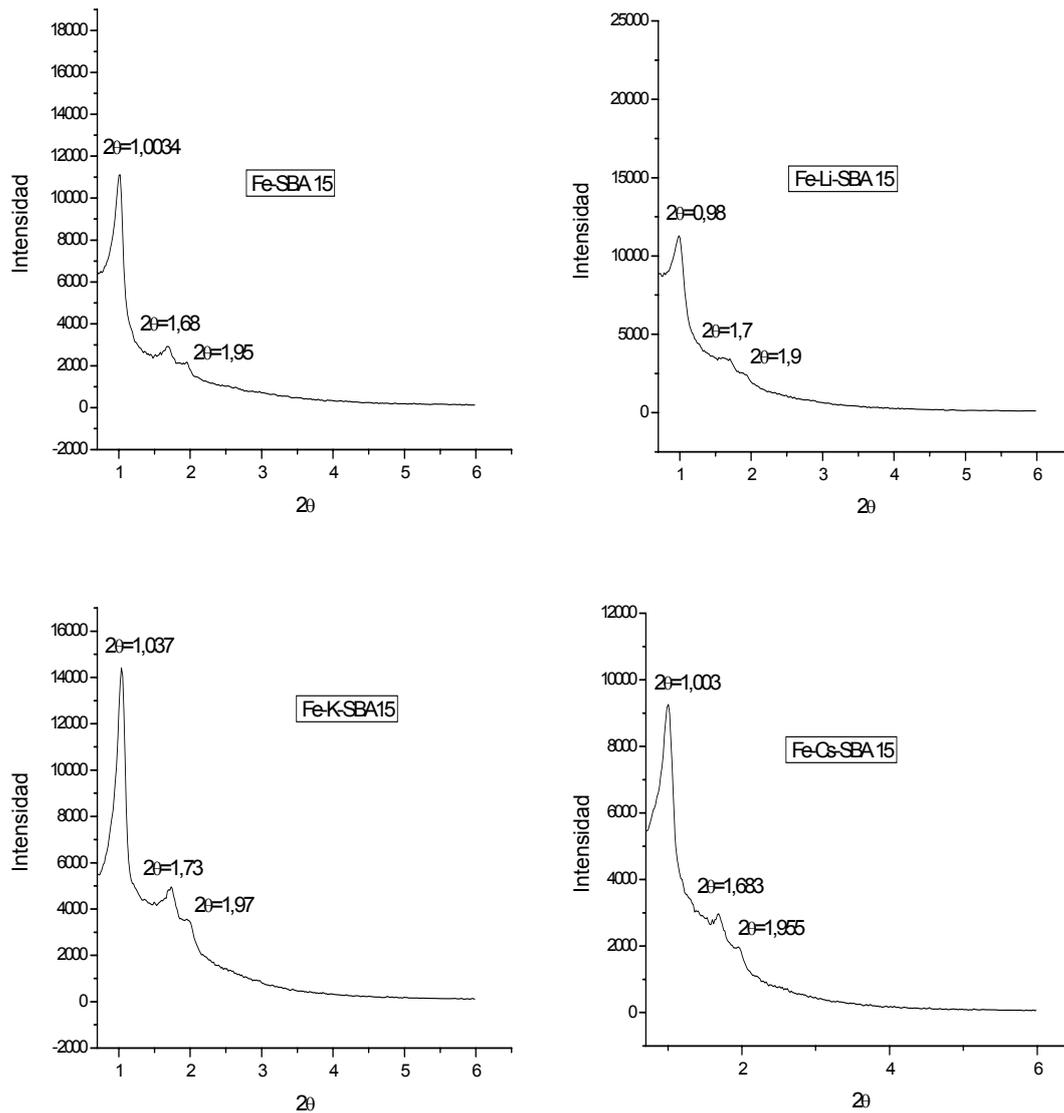
## **4.2 Caracterización de los precursores**

### **4.2.1 Diagramas de difracción de rayos x a bajos ángulos**

Es de vital importancia que el soporte mantenga su estructura luego de la impregnación con la sal de Fe y posterior calcinación y la forma más eficiente para comprobar esto es a través de la difracción de rayos x a bajos ángulos, que como se mencionó en el apartado 3.2.1, posee tres picos característicos para la estructura de la SBA-15.

En la Figura 4.1 se muestran los diagramas de difracción para los diferentes precursores sintetizados. En todos los diagramas se identifica la presencia de las tres líneas de difracción características a  $2\theta = 1.0, 1.7$  y  $1.9^\circ$ , lo cual asegura que se ha logrado mantener la estructura del soporte intacta.

Al comparar los valores de los ángulos de difracción de Fe-SBA-15 con los obtenidos para el soporte puro (Figura 3.3) se ve una leve diferencia en la posición de la primera línea de difracción. En el precursor esta línea se encuentra alrededor de  $0,3^\circ$  por encima del valor que presentaba el soporte solo. Si se recuerda que la posición de este pico está relacionada de manera inversa con el espaciado interplanar de la SBA-15, como se explicó en el apartado 3.2.1, este aumento en el ángulo de difracción evidencia un menor valor de parámetro de red en el soporte ya impregnado [6].



**Figura 4.1** – Diagramas de difracción de rayos x de los precursores.

Así mismo, cabe destacar que esta disminución no es muy importante ya que el parámetro de red en la Fe-SBA 15 obtenida en este trabajo es similar al de las SBA-15 (sin impregnar) reportadas en la literatura [7-10].

En la Tabla 4.1 se muestran los datos extraídos de los diagramas de rayos x de los diferentes soportes impregnados con Fe, detallando las posiciones de las tres líneas de difracción y el resultado de los cálculos del espaciamiento  $d_{100}$  y la distancia entre los centros de poros vecinos  $a_0$ .

PRECURSOR	LINEAS DE DIFRACCION	$d_{100}$ (Å)	$a_0$ (Å)
Fe-SBA-15	100: $2\theta = 1.00$ 110: $2\theta = 1.68$ 200: $2\theta = 1.95$	88	102
Fe-Li-SBA-15	100: $2\theta = 0.98$ 110: $2\theta = 1.70$ 200: $2\theta = 1.90$	90	104
Fe-K-SBA-15	100: $2\theta = 1.04$ 110: $2\theta = 1.73$ 200: $2\theta = 1.97$	85	98
Fe-Cs-SBA-15	100: $2\theta = 1.00$ 110: $2\theta = 1.68$ 200: $2\theta = 1.96$	88	102

**Tabla 4.1** – Datos derivados de los DRX de los precursores obtenidos.

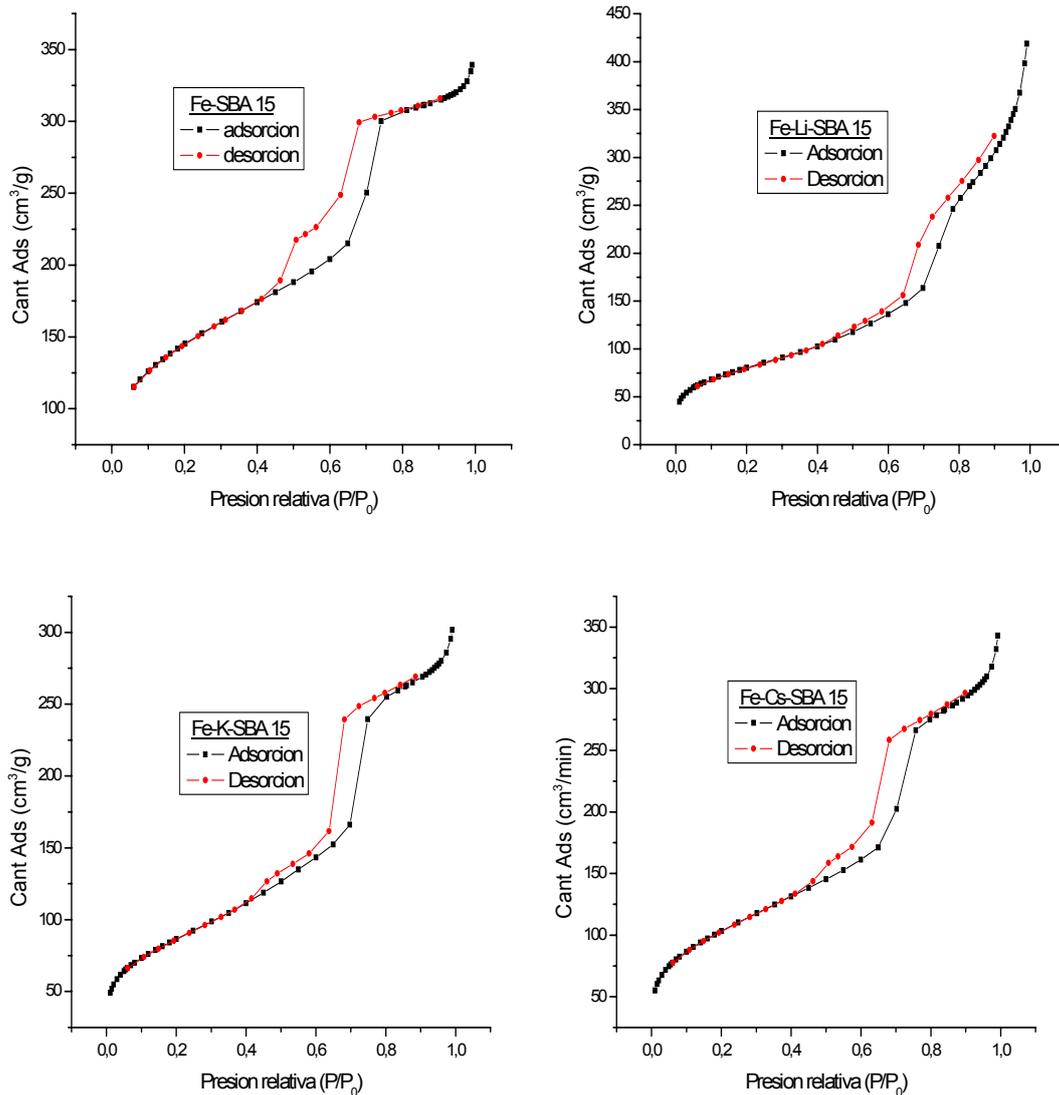
Se ve que las posiciones de los picos y los valores derivados a partir de la posición del pico del plano (100) son muy similares entre los diferentes precursores.

#### 4.2.2 Isothermas de adsorción de $N_2$ a 77 K

Una vez caracterizada la estructura de los precursores por DRX, se debe analizar si las propiedades texturales del soporte no han sufrido grandes cambios durante la impregnación. Es de esperar que al introducir una sal dentro de los canales de la SBA-15 haya una disminución en los valores de superficie específica y volumen de poro debido al llenado parcial de estos, pero el material debería seguir siendo mesoporoso con poros de tamaño y forma uniforme [11].

En la Figura 4.2 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los distintos precursores sintetizados.

Las isothermas no difieren significativamente de las obtenidas para los soportes sin impregnar. En todos los casos se obtuvieron isothermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos con una estrecha distribución de diámetros de poro. Sin embargo, se acentúa la distorsión en la forma de la histéresis desde un tipo H1 hacia un tipo H3, manteniéndose la mayor distorsión en el caso del precursor dopado con Li.



**Figura 4.2**–Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los precursores

El tipo de histéresis H3 es típico de los materiales que dentro de sus poros exhiben aglomerados de partículas en forma de lámina, dejando la abertura del poro como una “rendija”[12]. Evidentemente en nuestro caso estos aglomerados son de las sales de los metales introducidos que llenan parcialmente los poros de la SBA-15 dejando algunos canales con una apertura más pequeña y alargada.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de las propiedades texturales extraídos de las isotermas de los diferentes precursores.

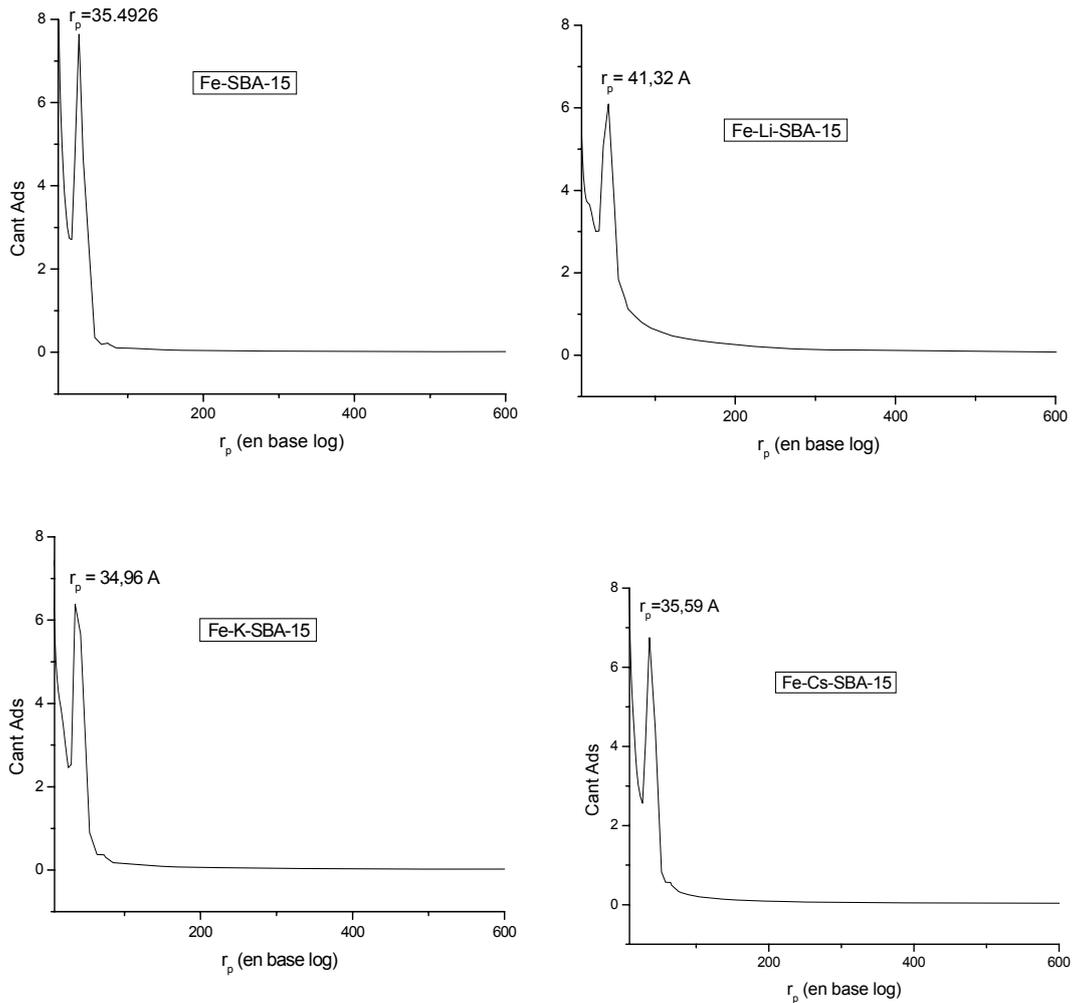
Precursor	$S_g$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$r_p$ (Å°)	$t$ (Å°)
Fe-SBA-15	519	0.57	35	31
Fe-Li-SBA-15	287	0,62	41	21
Fe-K-SBA-15	309	0,43	35	28
Fe-Cs-SBA-15	371	0,52	36	30

**Tabla 4.2** – Propiedades texturales de los precursores obtenidos.

Los precursores presentan superficies específicas y volúmenes de poro que han disminuido notablemente respecto a los valores propios de los soportes sin impregnar. De todos modos estas disminuciones están dentro del rango esperado por la incorporación del Fe dentro de los canales de los soportes. Nuevamente aquí vemos que los radios de poro prácticamente no han disminuido respecto a los valores de los soportes originales indicando que el Fe produce un llenado parcial de los poros de la estructura como ocurrió cuando se incorporaron los cationes alcalinos.

Utilizando el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda, método BJH, a partir de los datos de la isoterma de adsorción se calcularon las distribuciones de tamaños de poros para cada precursor obtenido. Los resultados se muestran en la Figura 4.3.

En todos los casos se han obtenido sólidos mesoporosos con distribuciones de tamaños de poro sumamente estrechas, lo cual constituye una gran ventaja al momento de emplear estos sólidos como precursores catalíticos como se explicó anteriormente. El ancho de las distribuciones es muy similar al obtenido para los soportes sin Fe, por lo tanto podemos concluir que al introducir este metal dentro de la estructura del soporte no se producen modificaciones en la distribución de tamaños de poro.

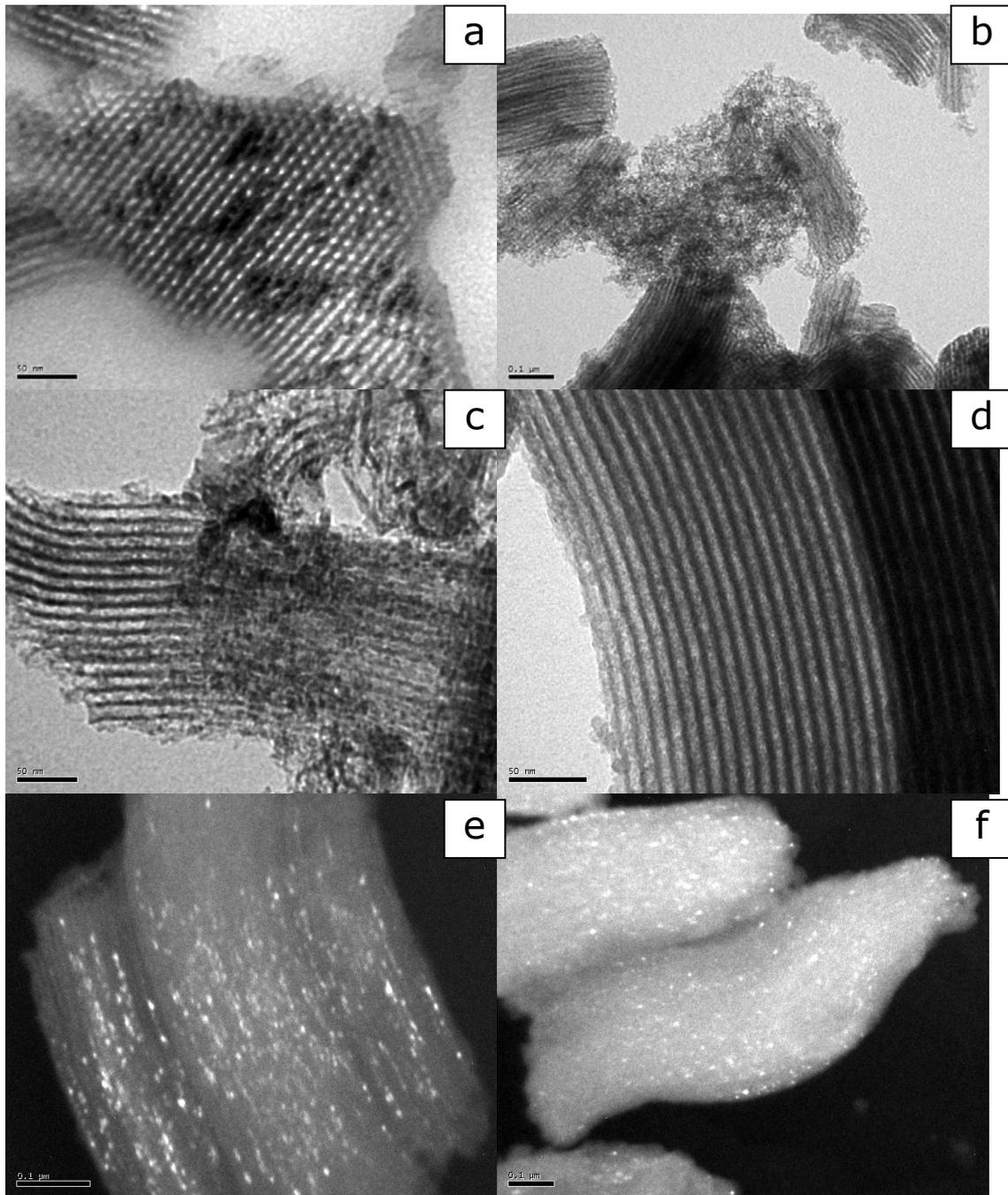


**Figura 4.3** – Distribución de radios de poro de los soportes dopados

#### 4.2.3 Microscopía de transmisión electrónica

En la Figura 4.4 pueden apreciarse fotografías de microscopía de transmisión electrónica de algunos de los precursores sintetizados.

La fotografía a) corresponde al precursor Fe-Cs-SBA-15 y fue tomada en forma paralela al eje de los canales del soporte. Allí puede apreciarse la boca de los poros vacíos del soporte (parte más clara) con su distribución uniforme y ordenamiento hexagonal y el llenado parcial de éstos con óxidos de Fe (partes más oscuras). En la fotografía b) se muestra el precursor Fe-SBA-15, allí puede apreciarse la linealidad de los canales del soporte y nuevamente el llenado selectivo con especies de Fe de algunos de ellos que aparecen de color oscuro.



**Figura 4.4** – Fotografías TEM de los precursores sintetizados.

Paredes de canal de mayor espesor pueden apreciarse en la fotografía del precursor Fe-Li-SBA-15 que se muestra en el caso c) y la fotografía d) nuevamente evidencia la linealidad de los canales del soporte para el caso de Fe-Cs-SBA-15. Las fotografías e) y f) fueron capturadas con la técnica de Campo Oscuro, donde los óxidos de Fe ahora aparecen en forma brillante dentro de los canales de los precursores Fe-SBA-15 en e) y Fe-Cs-SBA-15 en f). Estas dos últimas fotos ponen en clara evidencia la formación de

pequeños cilindros de óxidos de Fe de tamaño manométrico dentro del soporte, hecho reportado previamente por nuestro grupo de trabajo [13]. En resumen, vemos que se ha logrado introducir el Fe dentro de los poros de los soportes vía impregnación en solución alcohólica manteniendo la estructura de canales ordenados de los mismos y que se produce un llenado parcial de estos canales con las especies de Fe como se ha reportado previamente en la literatura [14]. Este llenado parcial explica que en la medida de las propiedades texturales se registren disminuciones importantes de  $S_g$  y  $V_p$  sin cambios significativos en  $r_p$ .

#### 4.2.4 Medición del contenido de Fe en los precursores

Una vez que se comprobó que se ha mantenido la estructura de los soportes luego de la etapa de impregnación con  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y posterior calcinación en NO/He, se debe medir el contenido de Fe que está presente en forma de óxidos en cada precursor sintetizado. Para obtener este dato se realizaron medidas de espectroscopía UV/Vis complejando las especies de Fe con o-fenantrolina. Los contenidos obtenidos se muestran en la Tabla 4.3.

Precursor	Contenido de Fe (%P/P)
Fe-SBA-15	15.6
Fe-Li-SBA-15	9.7
Fe-K-SBA-15	12.5
Fe-Cs-SBA-15	12.2

**Tabla 4.3** – Contenido de Fe en los diferentes precursores.

En la tabla se aprecia que hemos logrado introducir y mantener el Fe dentro del soporte luego de todas las etapas preparativas de los precursores. Además, con pequeñas diferencias, los contenidos obtenidos son muy similares a los valores nominales (15%P/P), salvo el caso de Fe-Li-SBA-15 cuyo contenido de Fe es llamativamente bajo. De todos modos, para los cálculos posteriores de actividad catalítica, todas las medidas serán normalizadas al contenido de Fe en cada precursor para poder realizar las comparaciones pertinentes.

#### 4.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Una vez comprobada la presencia del Fe y los metales alcalinos dentro de la estructura del soporte SBA-15 se debe analizar cuál es la composición superficial de los diferentes soportes sintetizados, dato de gran relevancia para el diseño e interpretación del comportamiento de los catalizadores. Con la técnica de XPS no solo es posible obtener la composición de la superficie, si no también distinguir entre diferentes estados de un elemento, conocer que tan bien dispersadas se encuentran las partículas sobre el soporte y cuán fuertemente están unidas a éste, a través del cálculo de las energías de ligadura. En la Figura 4.5 se muestran los espectros XPS para cada precursor, detallando el pico para el Fe y para el metal alcalino correspondiente. En la tabla 4.4 se tabulan las energías de enlace extraídas de los espectros y las relaciones atómicas superficiales entre los metales de cada soporte.

Vemos que el Fe presenta la misma energía de enlace en todos los soportes y su valor es el correspondiente a la especie  $\text{Fe}^{+3}$  probablemente proveniente del óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [15,16], asignación que será confirmada por medio de la espectroscopía Mössbauer. Este resultado es muy importante ya que permitiría descartar la posible formación de un compuesto entre el Fe y los metales alcalinos (tales como ferritas del tipo  $\text{MFeO}_2$ , con M= Metal alcalino). También es posible concluir que no se detecta un efecto promotor del metal alcalino sobre el Fe, a través de un aumento en su densidad electrónica por un efecto donador del óxido del metal alcalino. Esta es la interpretación tradicional del efecto promotor del K sobre el Fe en los catalizadores mássicos de Fe [17].

En el caso del precursor Fe-Li-SBA-15 el valor de la energía de enlace del Li 1s cercano a los 55 eV es típico del óxido de litio [18]. Si analizamos el caso del potasio en el respectivo precursor vemos que su energía de enlace del nivel  $2p_{3/2}$  de este metal se corresponde con la de la especie KOH [19]. El valor de energía de enlace que se muestra para el Cs parece corresponderse a la especie  $\text{CsNO}_3$  [20].

Energías de enlace (ev)			Relación atómica superficial		
Soporte	Fe 2p <sub>3/2</sub>	Metal alcalino	Fe/Si	M/Si	M/Fe
Fe-SBA15	711.5	-	0.016	-	
Fe-Li-SBA15	711.3	Li 1s = 55.1	0.027	0.315	11.67
Fe-K-SBA15	711.4	K 2p <sub>3/2</sub> = 293.4	0.031	0.009	0.29
Fe-Cs-SBA15	711.5	Cs 3d <sub>5/2</sub> = 725.1	0.009	0.004	0.44

**Tabla 4.4** - Energías de enlace y relación atómica superficial de los distintos soportes.

Por lo tanto, puede concluirse que los tratamientos térmicos han sido suficientes para descomponer a los nitratos de Li y K, aunque el óxido proveniente de éste último se habría convertido en KOH debido a su higroscopicidad. En cambio, en el caso del Cs la sal no ha sido descompuesta.

Se intentó corroborar la asignación de estas especies utilizando espectroscopía FT-IR pero la baja concentración de los metales alcalinos y la presencia de bandas muy intensas del soporte de SBA-15 en las regiones características de adsorción lo impidieron.

Es importante destacar que una de las hipótesis planteadas en el presente trabajo es que el efecto promotor generado por los metales alcalinos residiría en la generación de sitios básicos superficiales independientemente del compuesto químico del cual forma parte dicho metal alcalino. La generación de estos sitios ha sido demostrada en el capítulo previo.

Otro aspecto que debiera mencionarse es que la diferente naturaleza química de las especies alcalinas podría justificar el ordenamiento aparentemente anómalo de la fuerza de los sitios básicos generados (ver sección 3.4.4), ya que el análisis previo se realizó bajo la suposición de que todos los compuestos eran los correspondientes monóxidos de metal alcalino.

Cuando se analizan las relaciones atómicas superficiales (Tabla 4.4) puede verse que el precursor Fe-Li-SBA-15 posee 35 veces más átomos de metal alcalino superficiales que el dopado con K y 80 veces más que el promovido con Cs.

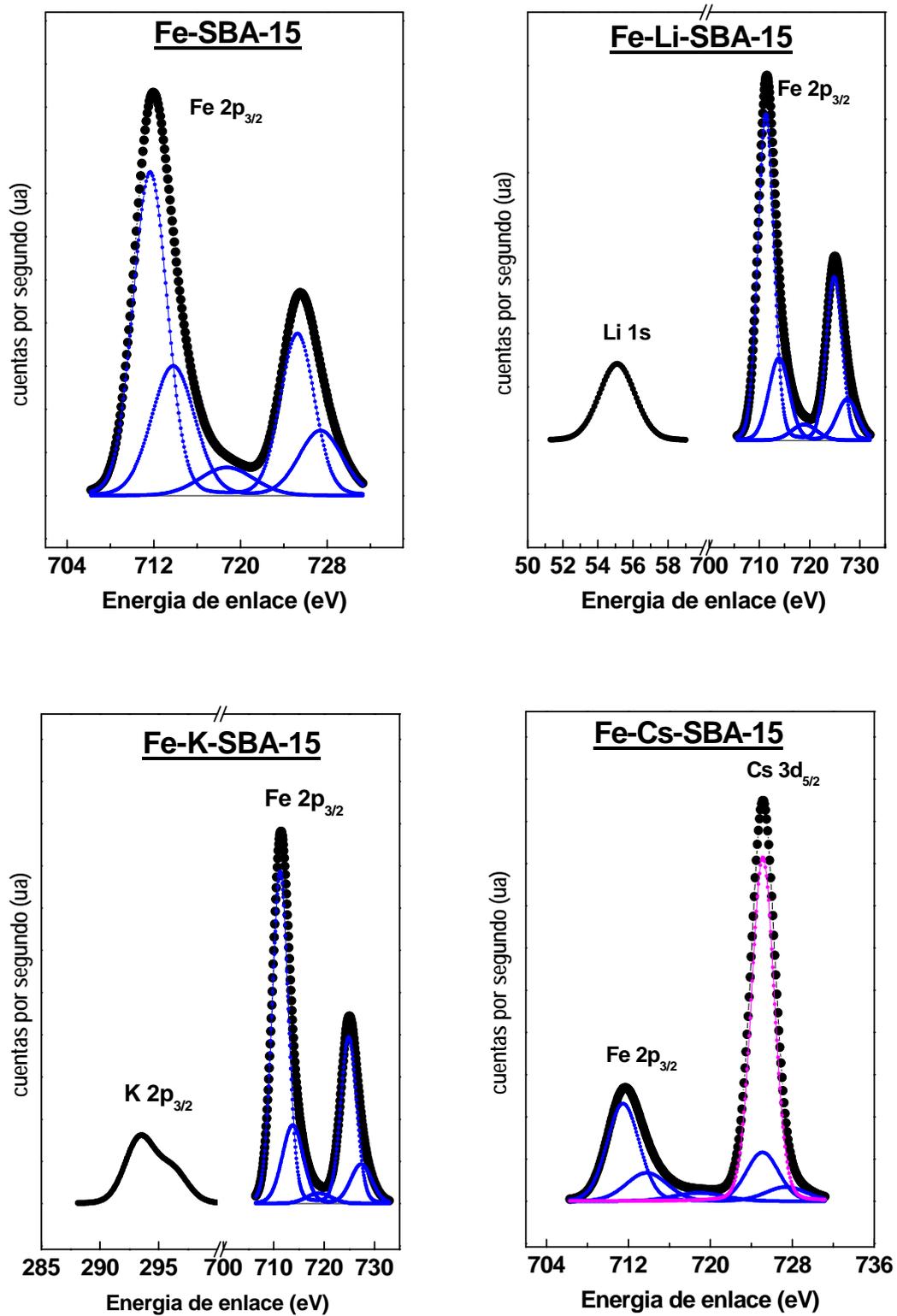


Figura 4.5 – Espectros XPS de los precursores sintetizados.

Esta diferencia se ha mantenido aun después del agregado del Fe, lo cual indicaría que las especies de Fe se ubican en otras zonas de los canales de

la SBA-15, sin cubrir al compuesto alcalino y justifica los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> descritos en el capítulo anterior, donde el soporte dopado con Li fue el que más adsorbió.

Si además se comparan las relaciones superficiales M/Fe, también es el precursor dopado con Li el que muestra el mayor enriquecimiento superficial en metal alcalino, seguido por el Cs y por último el K. Sobre la base de estos resultados sería de esperar un efecto promotor mucho más notable por parte del Li.

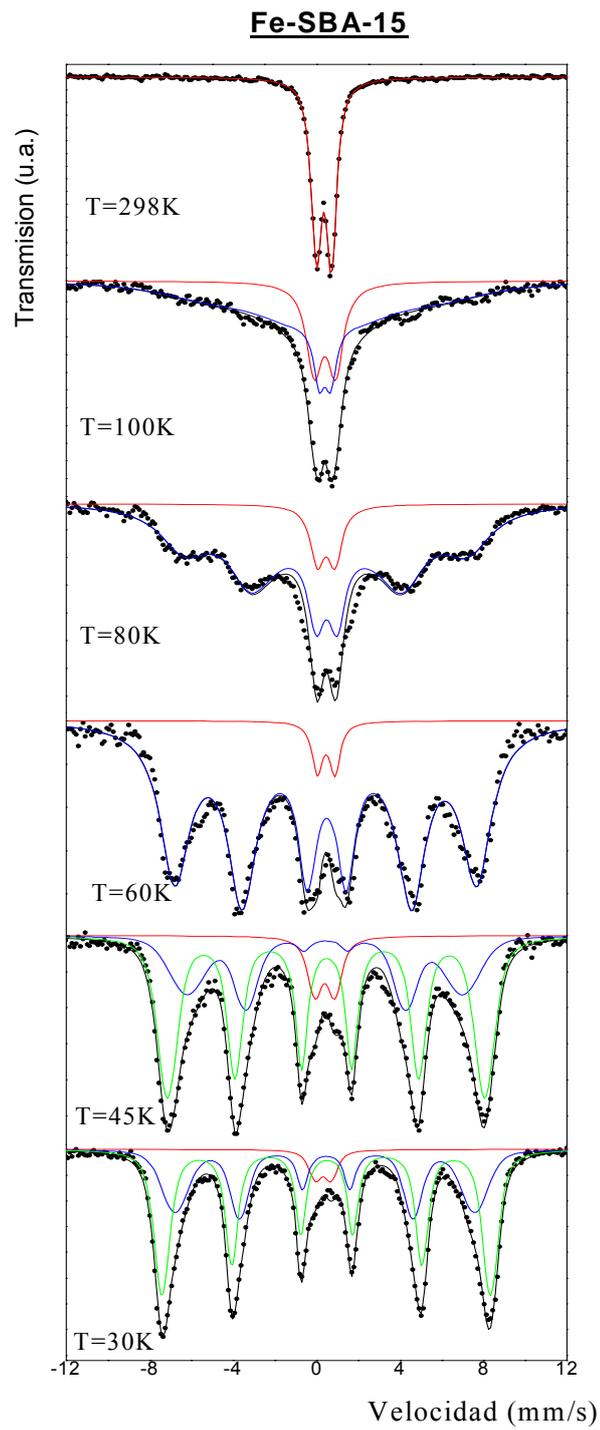
#### 4.2.6 Espectroscopia Mössbauer

El estudio de las especies de Fe presentes en los precursores es de vital importancia para la posterior interpretación de los resultados de los tests catalíticos, en este sentido, la espectroscopia Mössbauer nos brindará detalles importantes sobre el estado de oxidación, número de coordinación y geometría del entorno químico de las especies de Fe y del tamaño medio de las partículas de las mismas.

Dada la complejidad de los resultados que proporciona esta técnica, los mismos se presentarán aquí para cada precursor por separado.

##### 4.2.6.1 Precursor Fe-SBA-15

El espectro Mössbauer del precursor Fe-SBA-15 a 298K (Figura 4.6) muestra un doblete que, de acuerdo con sus parámetros hiperfinos, puede ser asignado a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superparamagnética (sp) y/o a iones Fe<sup>+3</sup> paramagnéticos (Tabla 4.5) [21]. Con el propósito de realizar una caracterización más precisa del sólido se obtuvieron los espectros a 100, 80, 60, 45 y 30 K. Es importante destacar que la obtención de un espectro Mössbauer a baja temperatura requiere de al menos unos cuatro días de adquisición de datos, debiéndose mantener un sistema complejo de alto vacío y criógeno en funcionamiento continuo. Es por este motivo que se obtuvieron un número limitado de espectros.



**Figura 4.6** – Espectros Mössbauer de Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Especies	Parámetros	298K	100K	80K	60K	45K	30K
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sp) y/o Fe <sup>3+</sup> paramagnético	$\Delta$ (mm/s)	0.72 ± 0.01	0.88 ± 0.02	0.9 (*)	-----	-----	-----
	$\delta$ (mm/s)	0.36 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.46 (*)	-----	-----	-----
	%	100 ± 1	52 ± 1	12 ± 1	-----	-----	-----
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con bloqueo magnético parcial	H (T)	-----	44 (*)	44.0 ± 0.3	45.7 ± 0.2	-----	-----
	$\delta$ (mm/s)	-----	0.45 (*)	0.46 (*)	0.46 ± 0.01	-----	-----
	2 $\epsilon$ (mm/s)	-----	-0.13 (*)	-0.07 ± 0.04	-0.05 ± 0.03	-----	-----
	%	-----	48 ± 3	88 ± 2	96 ± 2	-----	-----
"shell" de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H (T)	-----	-----	-----	-----	41 ± 2	45 ± 1
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	0.42 ± 0.01	0.43 ± 0.02
	2 $\epsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	-0.04 ± 0.05	-0.06 ± 0.03
	%	-----	-----	-----	-----	31 ± 10	38 ± 10
"core" de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H (T)	-----	-----	-----	-----	47.2 ± 0.2	48.8 ± 0.1
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	0.47 ± 0.01	0.48 ± 0.01
	2 $\epsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	-0.03 ± 0.02	-0.03 ± 0.01
	%	-----	-----	-----	-----	62 ± 9	58 ± 10
Fe <sup>3+</sup> paramagnético	$\Delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	0.84 (*)	0.95 ± 0.09	0.76 ± 0.08
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	0.46 (*)	0.39 ± 0.04	0.32 ± 0.05
	%	-----	-----	-----	4 ± 1	7 ± 2	4 ± 1

**Tabla 4.5** - Parámetros Mössbauer de Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas.

H: campo hiperfino magnético en Teslas;  $\delta$ : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos están referidos al  $\alpha$ -Fe a 298 K); 2 $\epsilon$ : corrimiento cuadrupolar;  $\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar. (\*) Parámetros mantenidos fijos durante el ajuste. (sp): superparamagnético.

Por razones de simplicidad se comenzará por describir los resultados obtenidos a 30 K. En este espectro pueden observarse seis picos anchos los cuales fueron ajustados con dos sextupletes con distribuciones de campo hiperfino magnético y un muy pequeño doblete central. La presencia de distribuciones de campo hiperfino es atribuida a la existencia de una distribución de tamaños de nanopartículas, la cual genera una distribución de entornos para los iones Fe. De acuerdo con los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste, los dos sextupletes pueden ser asignados a partículas muy pequeñas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que no experimentan transición de Morin (menores a 20 nm) [22] y donde es posible distinguir entre la señal del "shell" (la de menor campo hiperfino) y la del "core" (la de mayor campo hiperfino) [23-24]. Una asignación semejante, utilizando espectroscopia Mössbauer, fue reportada por primera vez por Van der Kraan [25]. Este autor describió un sistema de pequeñas partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde fue posible distinguir las señales de los átomos de Fe<sup>3+</sup> ubicados en el interior y en la superficie de las mismas. De esta manera encontró que el campo magnético medio asociado con los átomos superficiales de partículas de 50 nm es inferior al de los átomos internos. En partículas de 7 nm, aún a

4.2 K, el campo hiperfino de los iones superficiales está drásticamente reducido en comparación con el de los átomos internos y decrece más rápidamente que el de los núcleos internos al aumentar la temperatura. Las regiones de temperatura donde los efectos de relajación de los iones internos y externos desaparecen son distintas. Por lo tanto, los spines de los iones superficiales estarían prácticamente desacoplados de los spines de los iones internos. Esto puede deberse a que la falta de vecinos conduce a un acoplamiento magnético más débil. La señal magnética superficial presenta un valor de  $2\varepsilon=0$ . Puesto que el gradiente del campo eléctrico en los núcleos superficiales es distinto de cero (como se infiere del valor de  $\Delta$  en el doblete a 298 K), y considerando que:

$$2\varepsilon = \frac{\Delta(3\cos^2\theta - 1)}{2}$$

el término  $(3\cos^2\theta-1)$  debiera ser cero, donde  $\theta$  es el ángulo entre el eje de simetría del gradiente de campo eléctrico y la dirección de magnetización de la partícula. Por lo tanto, para los iones superficiales,  $\theta$  posee una dirección al azar. Es decir, que en los iones superficiales o bien la dirección del gradiente de campo eléctrico no está definida o bien la dirección de magnetización está orientada al azar.

En un trabajo posterior, Vasquez-Mansilla y col. [26] encontraron que en partículas de 5 nm de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  también es posible distinguir dos sextupletes asignables a los átomos del "core" y del "shell" de las mismas. Según estos autores los átomos localizados en la superficie muestran una menor coordinación y pérdida de vecinos magnéticos por ruptura de la simetría.

Esto conduce a:

- I) ablandamiento de la red
- II) debilitamiento de las interacciones de intercambio
- III) presencia de frustración magnética.

La combinación de estos efectos junto a la anisotropía superficial dan lugar a un comportamiento tipo "vidrio de spín" o a un arreglo ferromagnético "canted" (con una ligera inclinación entre los spines de las dos subredes magnéticas). Este componente superficial sería el principal responsable del doblete a 298 K y sólo sería detectable en sistemas de partículas magnéticamente no-interactuantes.

El precursor Fe-SBA-15 puede ser considerado como un sistema de pequeñas partículas soportadas no-interactuantes -debido a que estas se encuentran dispersadas sobre un soporte de alta superficie específica- y además, el tamaño promedio de cristal óxido es nanométrico (como se demuestra debajo). Por lo tanto, es razonable la asignación de los dos sextupletes al "core" y el "shell" de partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . El campo hiperfino del "core" está disminuido con respecto al valor del "bulk" por efecto de excitaciones magnéticas colectivas debido al pequeño tamaño de las nanopartículas [27].

El doblete puede ser asignado a iones  $\text{Fe}^{+3}$  paramagnéticos difundidos dentro de la pared del soporte de SBA-15, y no a partículas superparamagnéticas de óxido, ya que a partir de 60 K su porcentaje permanece constante cuando la temperatura de medida disminuye ( $4\pm 1\%$ ). Si se tratara de partículas (sp) de óxido su porcentaje iría disminuyendo a medida que su relajación superparamagnética se fuese "congelando" para generar una señal bloqueada magnéticamente. Estos iones  $\text{Fe}^{+3}$  se alojarían en sitios tetraédricos y octaédricos de la red de la  $\text{SiO}_2$ , no permitiendo el presente ajuste distinguir entre ellos.

Los espectros obtenidos a temperaturas intermedias permiten confirmar que mayoritariamente el Fe se encuentra como nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  extremadamente pequeñas (96 %) con una relajación superparamagnética total a 298 K y la cual va bloqueando magnéticamente en forma progresiva cuando la temperatura de medida es disminuida. Los estados intermedios de bloqueo magnético ( $T = 100, 80$  y  $60$  K) fueron simulados con ajustes que utilizan el modelo de relajación de dos estados de Blume and Tjon [28]. Cuando la temperatura de medida alcanza a 45 K el bloqueo magnético se ha completado y el modelo de ajuste con distribuciones de campos hiperfinos (al igual que a 30 K) es utilizado.

El análisis del conjunto completo de espectros obtenidos a diferentes temperaturas permite obtener el valor de temperatura de bloqueo magnético  $T_B$ . Esta se define como la temperatura a la cual el 50 % del sextuplete ha colapsado a un doblete. A partir de los ajustes un valor de 100 K fue obtenido para  $T_B$ . Si se aplica el modelo de relajación de Neel-Brown [29], se supone que las nanopartículas son esféricas y se utiliza un valor de constante de anisotropía magnética basal  $K_{BU} = 2.4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$

determinado por Bødker y Mørup [30] para nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 5.9 nm, se obtiene una estimación para el diámetro promedio de cristal óxido de 9 nm. Hay una gran similitud entre este valor y el diámetro de los canales del soporte de SBA-15 (8 nm). Teniendo en cuenta las numerosas suposiciones del modelo utilizado esta coincidencia pareciera más bien casual. No obstante, si este resultado se considera en conjunto con las medidas texturales, con las micrografías de TEM y con el hecho de que a temperatura ambiente el espectro Mössbauer no muestra ninguna señal magnética es posible concluir que el total de la carga de Fe en el precursor Fe-SBA-15 se encuentra ubicada dentro de los canales del soporte. Además, las nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  deben poseer una distribución estrecha de tamaños de cristal con un diámetro promedio de alrededor de 8 nm.

Es posible realizar otra estimación de tamaño de las nanopartículas utilizando un modelo independiente del anterior, proponiendo que éstas son partículas esféricas con un núcleo ("core") y una capa superficial ("shell"). Para calcular el tamaño de partícula se emplea la relación de áreas de las señales del "core" y del "shell" obtenidas del espectro Mössbauer, suponiendo que las fracciones libres de retroceso son iguales. Esta es una buena suposición siempre que el espectro haya sido adquirido a baja temperatura. Además, se supone que en dichas partículas esféricas el "shell" se compone de 2 capas atómicas de espesor [26]. A partir de la relación de áreas se procede de la siguiente manera:

$$\frac{m_{core}}{m_{shell}} = \frac{D_c^3}{D_p^3 - D_c^3} = \chi = \frac{\% "core"}{\% "shell"}$$

Donde:

$D_c$  es el diámetro del "core" y  $D_p$  el de la partícula; además:

$$D_p = D_c + 2e$$

$e$  = espesor de dos capas atómicas.

Un valor de "e" de 0.22 nm puede ser obtenido a partir de los resultados reportados por estos autores [26]. A partir de la ecuación anterior:

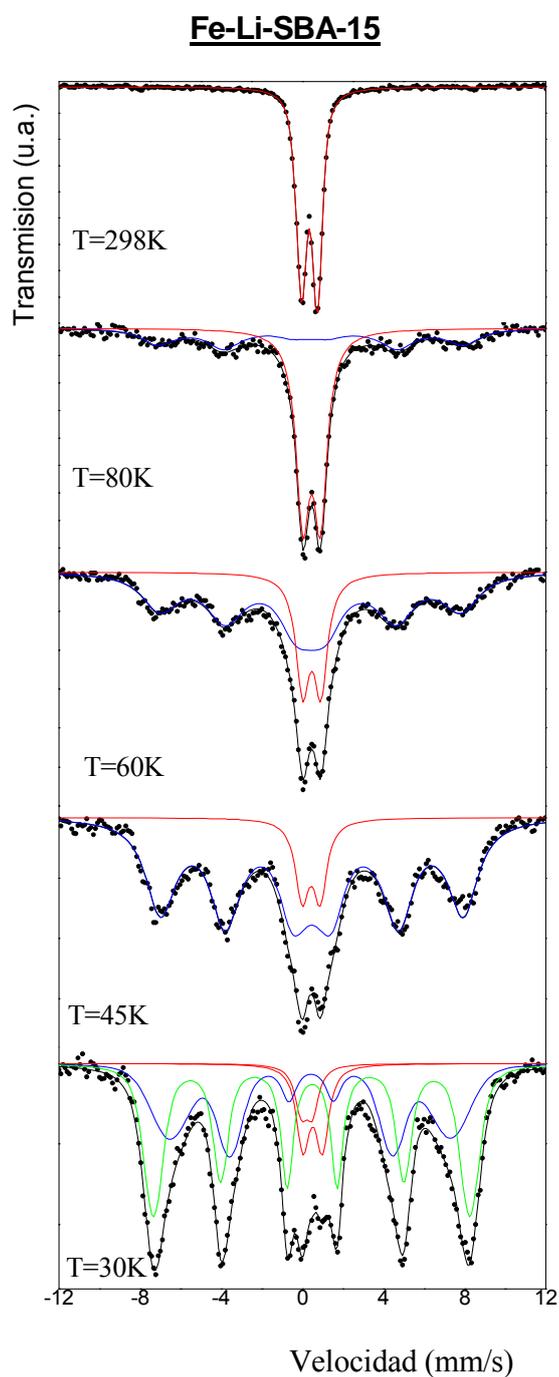
$$D_c = \frac{2e}{\sqrt[3]{\frac{1}{\chi} + 1} - 1}$$

Cuando este modelo es empleado un tamaño promedio de las nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 3 nm es obtenido. Si bien este valor es inferior a aquél calculado utilizando el modelo de Neel-Brown, nuevamente nos indica que la totalidad de esta especie puede estar ubicada en el interior de los canales de la SBA-15.

#### 4.2.6.2 Precursor Fe-Li-SBA-15

Existe una gran similitud entre los resultados de espectroscopia Mössbauer obtenidos con este precursor y los anteriormente descritos para Fe-SBA-15 (Tabla 4.6 y Figura 4.7). Nuevamente, a 298 K sólo se detecta un doblete el cual al disminuir la temperatura de medida se va bloqueando magnéticamente de manera progresiva, lográndose un bloqueo total alrededor de los 45 K. La identificación completa de las especies se logra a 30 K y nuevamente es posible distinguir un sextuplete ensanchado que fue asignado al "core" y el "shell" de muy pequeñas nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y una señal central que en este precursor fue necesario ajustar con dos dobletes. Nuevamente estos dobletes son asignados a iones  $\text{Fe}^{+3}$  paramagnéticos pero en este caso es posible distinguir a aquellos que se alojan en sitios tetraédricos (los de menor corrimiento isomérico) de aquellos que se alojan en sitios octaédricos (los de mayor corrimiento isomérico). El porcentaje de estos iones difundidos en el interior de las paredes de la SBA-15 se encuentra aumentado con respecto a Fe-SBA-15 ( $4 \pm 1$  % para Fe-SBA-15 vs.  $14 \pm 2$  % para Fe-Li-SBA-15). Otra diferencia entre ambos sistemas es que la  $T_B$  obtenida para Fe-Li-SBA-15 se encuentra comprendida entre 60 y 80 K. Si se adopta un valor igual a 70 K y se realiza el cálculo de tamaño medio de cristal utilizando el modelo de Neel-Brown se obtiene un valor de aproximadamente 8 nm, ligeramente inferior a aquél obtenido para Fe-SBA-15. Si en cambio se emplea el modelo del "core" y "shell" el valor obtenido es de aproximadamente 2.5 nm. Nuevamente es posible concluir que mayoritariamente el Fe se encuentra como muy pequeñas partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  totalmente ubicadas en el interior de los canales del soporte (86 %) y un pequeño porcentaje de  $\text{Fe}^{+3}$  paramagnético difundido dentro de las paredes de la SBA-15. La presencia del Li ha generado una ligera disminución del tamaño medio de las nanopartículas de

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un aumento, también pequeño, de la cantidad de Fe<sup>+3</sup> difundido en las paredes del soporte.



**Figura 4.7** – Espectro Mössbauer de Fe-Li-SBA-15 a diferentes temperaturas.

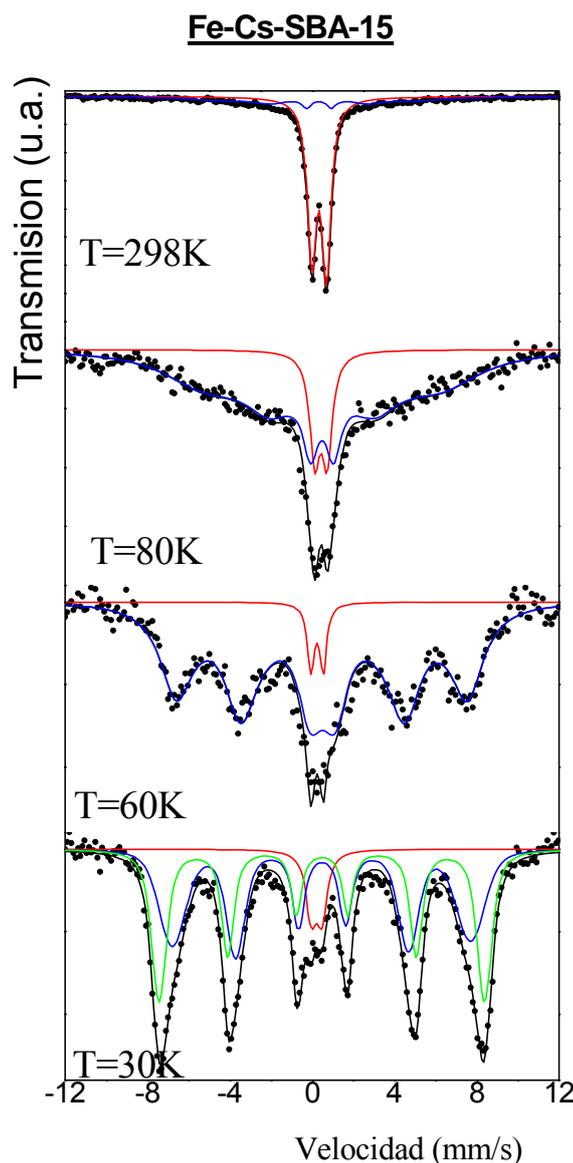
Otra conclusión que puede ser obtenida analizando los parámetros hiperfinos a 30 K es que puede descartarse la formación de una ferrita de Li ( $\text{LiFeO}_2$ ) [31]. Este resultado es concordante con lo detectado por XPS.

Especies	Parámetros	298K	80K	60K	45K	30K
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sp) y/o $\text{Fe}^{+3}$ paramagnético	$\Delta$ (mm/s)	$0.79 \pm 0.01$	$0.86 \pm 0.02$	$0.89 \pm 0.05$	$0.88 \pm 0.07$	-----
	$\delta$ (mm/s)	$0.35 \pm 0.01$	$0.46 \pm 0.01$	$0.46 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.04$	-----
	%	$100 \pm 1$	$65 \pm 3$	$26 \pm 2$	$12 \pm 2$	-----
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con bloqueo magnético parcial	H (T)	-----	$47 \pm 1$	$46.5 \pm 0.6$	$46.5 \pm 0.2$	-----
	$\delta$ (mm/s)	-----	$0.4 \pm 0.1$	$0.41 \pm 0.05$	$0.47 \pm 0.03$	-----
	$2\varepsilon$ (mm/s)	-----	0 (*)	0 (*)	0 (*)	-----
	%	-----	$35 \pm 6$	$74 \pm 4$	$88 \pm 4$	-----
"shell" de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H (T)	-----	-----	-----	-----	$43.0 \pm 0.6$
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	$0.42 \pm 0.04$
	$2\varepsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	$-0.05 \pm 0.07$
	%	-----	-----	-----	-----	$38 \pm 3$
"core" de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H (T)	-----	-----	-----	-----	$48.4 \pm 0.2$
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	$0.47 \pm 0.01$
	$2\varepsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	$-0.03 \pm 0.03$
	%	-----	-----	-----	-----	$48 \pm 3$
$\text{Fe}^{+3}$ paramagnético (sitios octaédricos)	$\Delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	$0.96 \pm 0.08$
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	-----	$0.51 \pm 0.04$
	%	-----	-----	-----	-----	$9 \pm 1$
$\text{Fe}^{+3}$ paramagnético (sitios tetraédricos)		-----	-----	-----	-----	$0.55 (*)$
		-----	-----	-----	-----	$0.22 (*)$
		-----	-----	-----	-----	$5 \pm 1$

**Tabla 4.6** - Parámetros Mössbauer de Fe-Li-SBA-15 a diferentes temperaturas.

#### 4.2.6.3 Precursor Fe-Cs-SBA-15

Un comportamiento muy similar a Fe-SBA-15 y Fe-Li-SBA-15 es detectado con este precursor (Tabla 4.7 y Figura 4.8). Una diferencia a destacar es que a 298 K para obtener un ajuste óptimo fue necesario utilizar, además de un doblete, una señal magnética relajante de bajo porcentaje. Teniendo en cuenta que esta señal apenas se insinúa en el espectro de temperatura ambiente y que además el tamaño obtenido con el modelo del "core" y "shell" es de aproximadamente 2 nm (valor casi idéntico al de los otros dos precursores) es posible inferir que nuevamente toda la carga de Fe se encuentra ubicada en el interior de la estructura mesoporosa, aunque la presencia del Cs habría generado una distribución más amplia de tamaños de cristal, ya que algunas de estas nanopartículas inician su proceso de bloqueo magnético a 298 K.



**Figura 4.8** – Espectros Mössbauer de Fe-Cs-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Una vez más la gran mayoría del Fe se encuentra como nanopartículas de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y existe un pequeño porcentaje ( $7 \pm 3 \%$ ) de  $\text{Fe}^{+3}$  difundido dentro de la red de la  $\text{SiO}_2$ .

En la bibliografía existe muy poca información sobre espectros Mössbauer de ferrita de Cs ( $\text{CsFeO}_2$ ). Solo se ha reportado un trabajo con valores de parámetros hiperfinos a temperatura ambiente [32] los cuales son característicos de iones  $\text{Fe}^{+3}$  superparamagnéticos. Por esta razón, a partir de los datos no resultaría posible descartar la existencia de esta especie.

Sin embargo, recordando que de acuerdo con los resultados de XPS el Cs se ha conservado como  $\text{Cs}(\text{NO}_3)$  sería de esperar que el mismo no haya reaccionado con el Fe, de manera que se descarta la posible formación de una ferrita de Cs.

Especies	Parámetros	298K	80K	60K	30K
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sp) y/o $\text{Fe}^{+3}$ paramagnético	$\Delta$ (mm/s)	$0.70 \pm 0.01$	0.6 (*)	-----	-----
	$\delta$ (mm/s)	$0.35 \pm 0.01$	$0.43 \pm 0.03$	-----	-----
	%	$76 \pm 1$	$16 \pm 1$	-----	-----
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con bloqueo magnético parcial	H (T)	45 (*)	$45 \pm 1$	$44.5 \pm 0.6$	-----
	$\delta$ (mm/s)	0.34 (*)	$0.50 \pm 0.06$	$0.49 \pm 0.05$	-----
	$2\varepsilon$ (mm/s)	0 (*)	0.02 (*)	$-0.04 \pm 0.09$	-----
	%	$24 \pm 4$	$84 \pm 5$	$95 \pm 5$	-----
"shell" de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H (T)	-----	-----	-----	$45 \pm 2$
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	$0.47 \pm 0.04$
	$2\varepsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	$-0.03 \pm 0.06$
	%	-----	-----	-----	$50 \pm 17$
"core" de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H (T)	-----	-----	-----	$49.1 \pm 0.2$
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	$0.48 \pm 0.03$
	$2\varepsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	$-0.01 \pm 0.04$
	%	-----	-----	-----	$43 \pm 17$
$\text{Fe}^{+3}$ paramagnético (sitios tetraédricos)		-----	-----	0.6 (*)	$0.5 \pm 0.1$
		-----	-----	0.24 (*)	$0.22 \pm 0.06$
		-----	-----	5 (*)	$7 \pm 3$

**Tabla 4.7** - Parámetros Mössbauer de Fe-Cs-SBA-15 a diferentes temperaturas.

#### 4.2.6.4 Precursor Fe-K-SBA-15

El espectro Mössbauer de este sólido a 298 K muestra una diferencia con respecto a los tres precursores anteriores (Tabla 4.8 y Figura 4.9): si bien la señal principal sigue siendo un doblete asignable a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  superparamagnética (sp) y/o a iones  $\text{Fe}^{+3}$  paramagnéticos, ahora también se distingue la presencia de un sextuplete cuyos parámetros hiperfinos se corresponden con  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bloqueada magnéticamente [22]. Este sextuplete, con picos agudos y bien definidos, se distingue claramente del resto de las señales con bloqueo magnético parcial (a 80 y 60 K) y queda algo oculto por las señales totalmente bloqueadas asignadas al "core" y el "shell" de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a 30 K). Se trata, por lo tanto, de una fracción de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con un tamaño de nanopartículas bastante mayor que aquellas que se encuentran en proceso de relajación superparamagnética a 298K.

Teniendo en cuenta que el campo hiperfino magnético de esta fracción se encuentra disminuido con respecto al valor del "bulk" de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , es posible aplicar el modelo de las excitaciones magnéticas colectivas desarrollado por Mørup y Topsøe [27] con el propósito de estimar su tamaño medio. Para

valores de  $kT/K_uV \leq 0.05$  y simetría uniaxial la expresión que surge de dicho modelo es la siguiente:

$$\frac{H_{ob}(V,T)}{H_{sat}(V_{\infty},T)} = 1 - \frac{kT}{2K_uV}$$

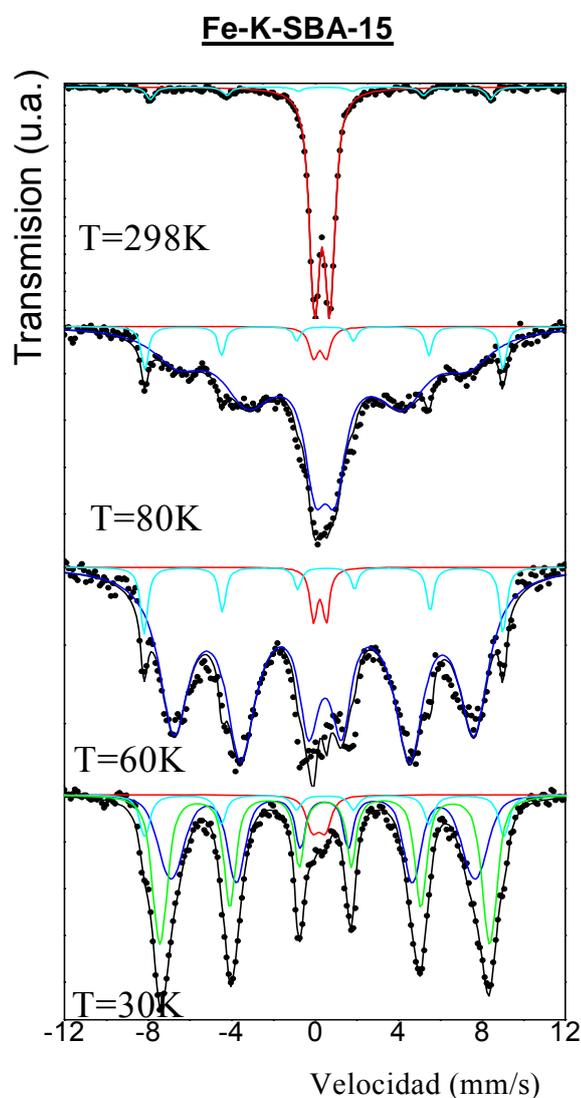
Donde:

$H_{ob}(V,T)$ : campo hiperfino magnético de la muestra de volumen de partícula  $V$  medido a la temperatura  $T$ .

$H_{sat}(V_{\infty},T)$ : campo hiperfino magnético de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  "bulk" medido a la temperatura  $T$ .

$k$ : constante de Boltzman

$K_u$ : constante de anisotropía magnética uniaxial.



**Figura 4.9** – Espectros Mössbauer de Fe-K-SBA-15 a distintas temperaturas.

Especies	Parámetros	298K	80K	60K	30K
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sp) y/o Fe <sup>+3</sup> paramagnético	$\Delta$ (mm/s)	0.73 ± 0.01	-----	-----	-----
	$\delta$ (mm/s)	0.35 ± 0.01	-----	-----	-----
	%	90 ± 1	-----	-----	-----
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con bloqueo magnético parcial	H (T)	-----	45 ± 1	45.2 ± 0.2	-----
	$\delta$ (mm/s)	-----	0.45 ± 0.06	0.46 ± 0.02	-----
	2 $\varepsilon$ (mm/s)	-----	-0.1 ± 0.1	-0.06 ± 0.03	-----
	%	-----	90 ± 3	90 ± 2	-----
"shell" de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H (T)	-----	-----	-----	45.2 ± 0.4
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	0.42 ± 0.02
	2 $\varepsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	-0.07 ± 0.04
	%	-----	-----	-----	41 ± 3
"core" de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H (T)	-----	-----	-----	49.0 ± 0.1
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	0.49 ± 0.01
	2 $\varepsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	-0.03 ± 0.02
	%	-----	-----	-----	45 ± 3
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanopartículas de mayor diámetro	H (T)	50.5 ± 0.3	53.2 ± 0.2	53.3 ± 0.2	53.4 ± 0.3
	$\delta$ (mm/s)	0.38 ± 0.04	0.46 ± 0.03	0.48 ± 0.03	0.48 ± 0.03
	2 $\varepsilon$ (mm/s)	-0.23 ± 0.08	-0.06 ± 0.05	-0.12 ± 0.05	-0.03 ± 0.06
	%	10 ± 1	7 ± 1	7 ± 1	10 ± 1
Fe <sup>+3</sup> paramagnético (sitios tetraédricos)		-----	0.6 (*)	0.6 (*)	0.6 ± 0.1
		-----	0.24 (*)	0.24 (*)	0.19 ± 0.06
		-----	3 (*)	3 (*)	4 ± 1
		-----			

**Tabla 4.8** - Parámetros Mössbauer de Fe-K-SBA-15 a diferentes temperaturas.

De acuerdo con un artículo publicado por Bødker y Mørup [30], las partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poseen dos constantes de anisotropía:

-K<sub>1</sub>: anisotropía para la rotación de la magnetización de la sub-red fuera del plano basal (111)

-K<sub>Bu</sub>: anisotropía para la rotación de la magnetización de la sub-red dentro del plano basal (111)

En general K<sub>1</sub> >> K<sub>Bu</sub>, por lo tanto la relajación sólo ocurre dentro del plano basal (111) y K<sub>u</sub>  $\cong$  K<sub>Bu</sub>. La constante de anisotropía K<sub>Bu</sub> crece en un factor de más de 10 cuando el tamaño de partícula decrece desde 27 a 6 nm. Por esta razón es necesario ser cuidadoso con el valor de K<sub>Bu</sub> utilizado. En el presente cálculo se empleó un valor de K<sub>Bu</sub> = 5000 J/m<sup>3</sup>, obtenido por Bødker y Mørup en el trabajo recién mencionado, para nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tamaños comprendidos entre 12 y 16 nm. El valor de tamaño medio para la fracción de nanopartículas bloqueada magnéticamente a 298 K así obtenido es de 17.5 nm. Teniendo en cuenta que esta fracción no experimenta la transición de Morin debe poseer un tamaño inferior a aproximadamente 20 nm [22], resultado coincidente con el valor anterior. El hecho más importante de este análisis radica en que esta fracción de nanopartículas posee un tamaño medio claramente superior al diámetro de los canales de la SBA-15. Por esta razón, es posible concluir que en este

precursor existe una fracción de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que aunque pequeña (del orden del 10%), se encuentra necesariamente ubicada en la superficie externa del soporte.

El resto de la carga de Fe, al igual que en los demás precursores, se reparte entre nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mucho más pequeñas (del orden de los 2 nm de acuerdo con el resultado del cálculo del modelo de "core" y "shell") y un muy pequeño porcentaje de iones  $\text{Fe}^{+3}$  paramagnéticos difundidos dentro de la pared de la SBA-15 ( $4 \pm 1\%$ ).

Nuevamente el análisis de los parámetros hiperfinos permite descartar la formación de una ferrita de potasio ( $\text{KFeO}_2$ ) [33].

#### 4.2.7 Reducción a temperatura programada

Esta técnica es de gran utilidad para caracterizar las especies de Fe que se encuentran en los precursores. De los gráficos de TPR se puede obtener información sobre la naturaleza y diferencias de las fases activas en la superficie de los diferentes precursores, interacción de los óxidos con el soporte, reducibilidad, etc.

En la Figura 4.10 pueden apreciarse los distintos perfiles de consumo de  $\text{H}_2$  para cada precursor sintetizado. En cada gráfico se incluyen los ajustes de cada pico (línea verde) y el ajuste de la envolvente (línea roja). Además en la Tabla 4.9 se observan las posiciones de los máximos de consumo de  $\text{H}_2$ . En todos los casos se distinguen tres grupos principales de picos de consumo de  $\text{H}_2$ , los cuales han sido reportados en la literatura anteriormente [3, 15, 34, 35] y son característicos de las diferentes etapas de reducción de la especie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :



Se comenzará por analizar el precursor sin dopar, postergando la discusión de los picos que aparecen a temperaturas mayores a 1000 K para el último capítulo por las razones que allí se detallaran.

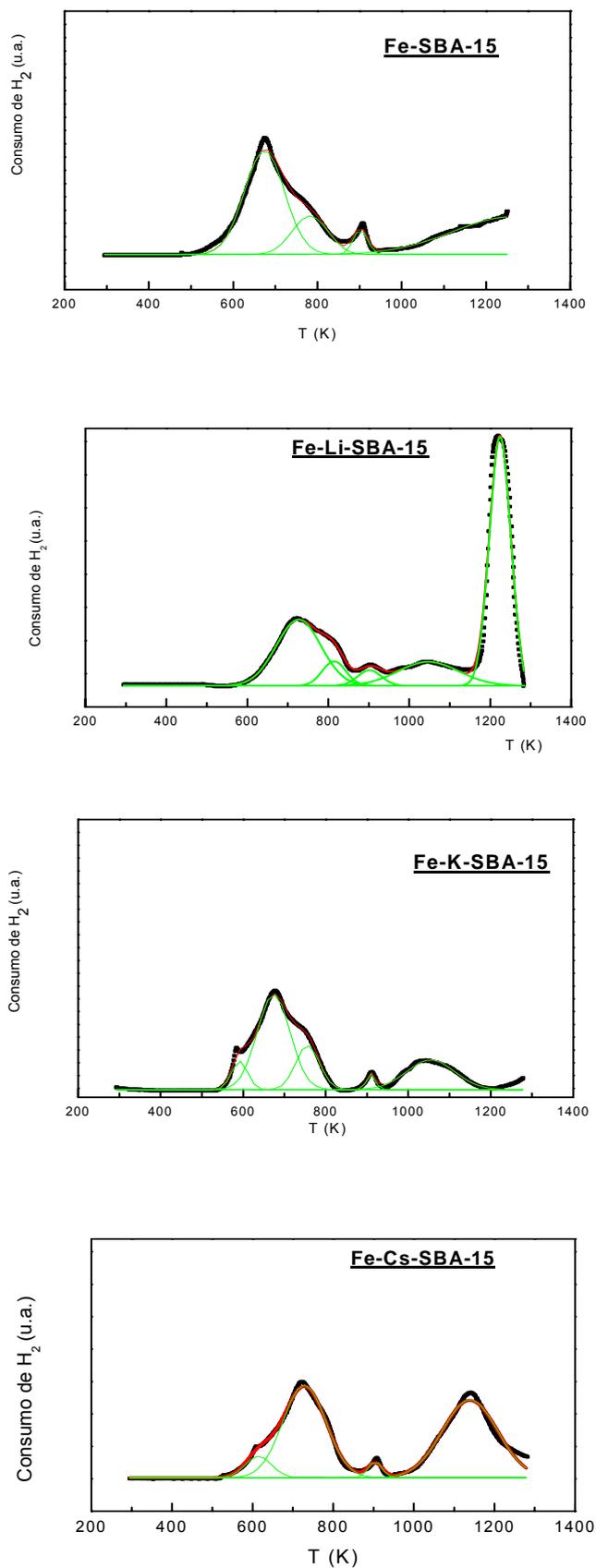


Figura 4.10 – Diagramas de reducción a temperatura programada.

Precursor	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	np $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{FeO}$	Reducción a alta T
	↓ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	↓ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	↓ $\text{FeO}$	↓ $\text{Fe}^0$	
<b>Fe-SBA-15</b>	-----	674	782	902	1265
<b>Fe-Li-SBA-15</b>	-----	727	814	902	1048 - 1224
<b>Fe-K-SBA-15</b>	592	674	756	910	1054
<b>Fe-Cs-SBA-15</b>	614	728	-----	904	1139

**Tabla 4.9** – Temperatura en Kelvin de los máximos de consumo de  $\text{H}_2$ .

Según la bibliografía, entre los 650 y 700 K se registra la reducción de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , es decir, de hematita a magnetita, entre 850 y 900 K el pasaje de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$  (wustita) y finalmente tiene lugar la reducción de este último óxido a  $\text{Fe}$  metálico a temperaturas entre 950 y 1000 K. Estas tres etapas se distinguen claramente en el TPR de Fe-SBA-15 con máximos que se corresponden muy bien con los rangos de valores mencionados. Esto permite concluir que las nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  alojadas en el interior de los canales de SBA-15 son accesibles al  $\text{H}_2$  y reducibles a  $\alpha\text{-Fe}$ , por lo tanto puede preverse que el precursor podrá ser debidamente activado para ser utilizado en la síntesis de Fischer-Tropsch. Sin embargo, la pequeña área del tercer pico ( $\text{FeO} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  a 902K) permitiría pronosticar no sólo un pequeño porcentaje de la carga total del  $\text{Fe}$  llegará a la reducción total. Este dato será confirmado posteriormente por espectroscopía Mössbauer.

Es de esperar que los metales alcalinos hagan más dificultosa la reducción de los óxidos de  $\text{Fe}$ , haciendo que los picos de consumo de  $\text{H}_2$  se desplacen a mayor temperatura [36]. Así, Kuei y colaboradores encontraron que el potasio retarda el proceso de reducción de las especies de  $\text{Fe}$  al impedir parcialmente la disociación del  $\text{H}_2$  [37].

Al analizar el TPR del precursor Fe-Li-SBA-15 también se observan tres picos de reducción que pueden ser asignados a las mismas etapas que en Fe-SBA-15. Solo que, en coincidencia con la bibliografía, existen desplazamientos de entre 30 y 50 K hacia mayores temperaturas para los picos correspondientes a las dos primeras etapas. Si se recuerda que, sobre la base de la caracterización Mössbauer, ambos precursores poseen la misma especie de óxido de  $\text{Fe}$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con tamaño medio de cristal

prácticamente idénticos e igual ubicación dentro de los canales del soporte, este efecto puede ser atribuido a la presencia de metal alcalino.

En Fe-K-SBA-15 es posible distinguir nítidamente un pico más sobre el flanco de bajas temperaturas del primer conjunto de picos. Si se recuerda que este precursor posee una fracción de cristales de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del orden del 10% con un mayor tamaño de cristal de manera que los mismos se encuentran localizados en la superficie externa de los canales, es posible atribuir este primer pico de consumo de H<sub>2</sub> a la reducción de esta fracción. En el resto de las etapas no se distingue con claridad un retardo en la reducción, lo cual puede ser explicado porque al efecto del promotor alcalino se suma el debido a la presencia de dos fracciones de diferente tamaño de cristal.

La situación es muy semejante en Fe-Cs-SBA-15 con la única diferencia que la etapa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO no es detectada. El mecanismo de reducción de los óxidos de Fe es muy complejo y dependiendo de diferentes propiedades estructurales de los mismos no siempre se llega a  $\alpha$ -Fe pasando por todas las etapas intermedias.

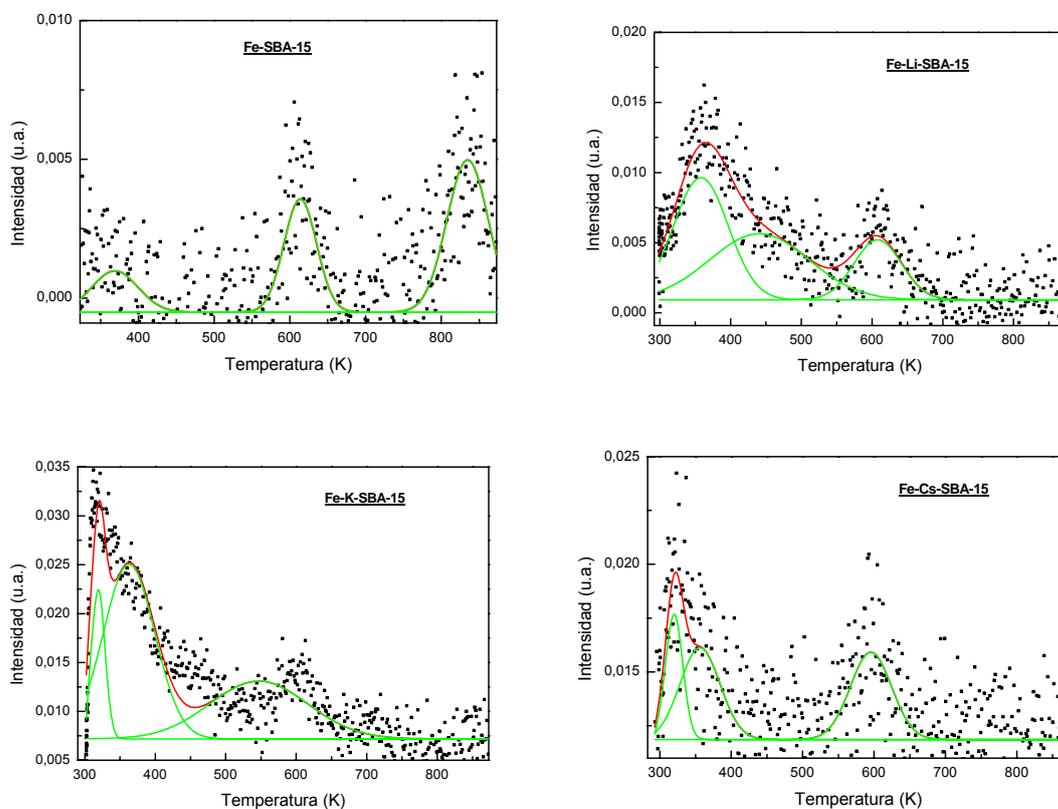
Puede concluirse que las especies de Fe presentes en los precursores dopados y sin dopar son accesibles al H<sub>2</sub> y aptas para ser reducidas a  $\alpha$ -Fe.

#### 4.2.8 Desorción a temperatura programada

Si bien en el capítulo anterior ya fueron caracterizados los sitios básicos de los soportes dopados con metales alcalinos, ahora se debe comprobar si la incorporación del hierro para formar los precursores no modifica los sitios básicos ya existentes, variando la cantidad de los mismos (por efecto de cubrimiento con especies de Fe), la fuerza de los mismos (por interacción con el Fe) o si se produce la aparición de nuevos sitios. Nuevamente para caracterizar estos sitios se utilizará la técnica de desorción a temperatura programada usando como molécula sonda al CO<sub>2</sub>.

En la Figura 4.11 se exhiben los diagramas de TPD de CO<sub>2</sub> para cada precursor sintetizado con sus respectivos ajustes. Dos aspectos se destacan a simple vista en ellos: la muestra sin dopar presenta picos de desorción de CO<sub>2</sub> y en todos los casos se distingue un tercer pico a mayor temperatura que los mostrados por los soportes dopados (Figura 3.9 del capítulo III).

En la Tabla 4.10 se detalla la temperatura de cada máximo de desorción y la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por cada precursor expresada de diferentes maneras.



**Figura 4.11** – Diagramas de TPD de CO<sub>2</sub> de los diferentes precursores.

Se comenzará por analizar el precursor Fe-SBA-15. Puede verse en la Tabla 4.10 que los dos primeros picos aparecen a temperaturas similares a aquellas encontradas para los sitios débiles e intermedios de los soportes dopados, aunque algo mayores, en especial en el caso del correspondiente a los sitios intermedios. Además, aparece un pico a temperatura muy elevada asignado a sitios básicos fuertes. Si se recuerda que el soporte de SBA-15 sin dopar no mostraba sitios básicos, la aparición de estos tres tipos de sitios debe ser atribuida a la presencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o a las etapas necesarias para llevar a cabo su obtención. En primer lugar se debe considerar que, como se explicó en el Capítulo III, la especie asignable a los sitios más débiles (especies bicarbonatos) corresponderían a la adsorción del CO<sub>2</sub> sobre hidroxilos superficiales. La aparición de éstos en cantidad necesaria para detectar la adsorción habría sucedido durante la

etapa de impregnación con la sal de Fe, la cual aporta agua a través del solvente utilizado (etanol 96%) y de la propia sal de Fe que posee 9 moléculas de agua de coordinación.

Precursor	T <sub>1</sub> (K)	T <sub>2</sub> (K)	T <sub>3</sub> (K )	$\mu\text{moles}_{\text{tot}}/\text{g}_M$ A	$\mu\text{moles}(1+2)/\text{g}$ MA	$\mu\text{moles}_{\text{tot}}/\text{g}$ cat
Fe-SBA-15	369	614	835	-----	-----	0.35
Fe-Li-SBA-15	358	441	607	1226	1037	1.30
Fe-K-SBA-15	319	363	547	552	385	2.21
Fe-Cs-SBA-15	320	356	596	21	14	0.45

**Tabla 4.10** – Resultados obtenidos a partir de los termogramas TPD-CO<sub>2</sub> de los precursores.

T: Temperaturas del máximo de cada pico de desorción.

$\mu\text{moles}_{\text{tot}}/\text{g}_{MA}$ : micromoles de CO<sub>2</sub> adsorbidos por gramo de metal alcalino.

$\mu\text{moles}(1+2)/\text{g}_{MA}$ : micromoles adsorbidos en los picos de baja temperatura.

$\mu\text{moles}_{\text{tot}}/\text{g}_{\text{cat}}$ : micromoles adsorbidos por gramo de catalizador.

Los otros dos tipos de sitios pueden ser asignados a pares de sitios ácidos de Lewis-base de Brönsted ( $M^{+n}-O^{-2}$ ) y a  $O^{-2}$  aislados de las nanopartículas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Resulta importante destacar que debido al carácter mucho menos electrodonante del  $\text{Fe}^{+3}$ , en comparación con los iones de los metales alcalinos, serían de esperar sitios más débiles. Sin embargo, no debe olvidarse que el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se encuentra bajo la forma de nanopartículas extremadamente pequeñas con tamaños de 8 a 2 nm, lo cual hace que exista una muy elevada cantidad de oxígenos superficiales coordinativamente insaturados capaces de generar los sitios básicos de Brönsted y los  $O^{-2}$  aislados con una fuerza suficiente. La generación de sitios básicos debido a óxidos de Fe ha sido notificada previamente por otros autores [38]. Otro aspecto muy importante a tener en cuenta es que estos sitios básicos fuertes no van a tener ningún tipo de influencia durante la reacción catalítica ya que el procedimiento de activación utilizando una reducción con H<sub>2</sub> eliminará a los  $O^{-2}$  aislados superficiales responsables de su aparición.

Cuando se analizan los tres precursores dopados se ve que los dos primeros picos, atribuibles a los sitios débiles e intermedios, se encuentran en todos ellos a valores de temperatura muy similares a los encontrados en los soportes, aunque en todos los casos existe un pequeño corrimiento hacia

temperaturas menores (Tabla 4.10). También en todos ellos se detecta el pico asignable a los sitios básicos fuertes aportados por los iones  $O^{2-}$  aislados del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Con el propósito de analizar la influencia de la presencia del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sobre el número de sitios básicos totales en la Tabla 4.10 se muestra el número de  $\mu\text{moles}$  totales de  $\text{CO}_2$  adsorbidos/g de metal alcalino. En ella puede verse que el catalizador dopado con Li experimentó una disminución de 3.7 veces en el número de sitios totales y el promovido con Cs una disminución de 1.3 veces con respecto a los soportes (Tabla 3.7 del capítulo III). En ambos casos dicha disminución puede ser atribuida a un efecto geométrico generado por el cubrimiento de parte de las especies alcalinas por el óxido de Fe. Sin embargo, en el caso del K la situación es completamente diferente ya que luego de la incorporación del Fe el número total de sitios aumentó 2.3 veces. En principio podría pensarse que este aumento puede deberse a la incorporación de sitios fuertes aportados por el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, cuando el aporte de estos sitios es descontado ( $\mu\text{moles}(1+2)/g_{\text{MA}}$  en Tabla 4.10) el aumento subsiste. Una posible interpretación para este resultado es que, como ya fue mencionado en el análisis de XPS, el K se encontraría como KOH. Este compuesto posee un punto de fusión de 633 K y durante la etapa de calcinación del precursor se utilizó una temperatura de 723 K. Por lo tanto, sería de esperar que el KOH hubiese fundido durante esta etapa y en este estado podría haberse re-dispersado de una forma mucho más eficiente por "mojado" del soporte. Este proceso aumentaría el número de sitios básicos expuestos en la superficie del precursor.

Por lo tanto, si se prescinde de los sitios básicos fuertes por las razones antes explicitadas, luego de la impregnación con Fe y posterior calcinación los precursores dopados poseen sitios básicos débiles e intermedios cuyo orden por número de sitios totales obtenidos es:



El orden por fuerza de ambos tipos de sitios es:



### **Conclusiones parciales**

Como conclusiones del presente Capítulo pueden mencionarse las siguientes:

- Se han logrado incorporar especies de Fe en los soportes de SBA-15, Li-SBA-15, K-SBA-15 y Cs-SBA-15 conservando las propiedades estructurales del sólido mesoporoso de partida.
- Las propiedades texturales han experimentado disminución de superficie específica y volumen de poro sin cambio apreciable en el valor de radio medio de poro y distribución de los mismos. Este resultado es compatible con un llenado parcial de los poros con las especies de Fe.
- Parte de las especies alcalinas se encuentran en la superficie de los precursores, siendo la más enriquecida superficialmente, en relación con el Fe, la que corresponde al sólido dopado con Li.
- Las especies alcalinas superficiales serían  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$  y  $\text{CsNO}_3$ .
- En todos los precursores el Fe se encuentra bajo la forma de nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con tamaños comprendidos entre 8 y 2 nm y una pequeña fracción de iones  $\text{Fe}^{+3}$  difundidos dentro de las paredes de la SBA-15.
- En todos los precursores la totalidad de las nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se encuentra en el interior de los canales de SBA-15. La única excepción la constituye el precursor Fe-K-SBA-15 el cual posee una pequeña fracción ubicada en la superficie externa del soporte. Esto hace prever que una de las etapas preparativas más difíciles de lograr, el control del tamaño de cristal de fase activa de Fe por medio de un soporte ha sido conseguido, al menos en la fase de los precursores.

- La existencia de sitios básicos superficiales débiles e intermedios creados por dopado con especies de metales alcalinos se mantiene luego de la introducción de las especies de Fe. El orden por número de sitios totales obtenidos es:



Mientras que el orden por fuerza de ambos tipos de sitios es:



## Referencias

- [1] Martinez, F., Han, Y.J., Stucky, G., Sotelo, J.L., Ovejero, G., Melero, J.A., *Studies in Surface Science and Catalysis* 142 B (2002) 1109-1116.
- [2] J.S. Jung, K.H. Choi, Y.K. Jung, S.H. Lee, V.O. Golub, L. Malkinski, C.J. O'Connor, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004) 1157-1159.
- [3] D. J. Kim, B. C. Dunn, F. Huggins, G. P. Huffman, M. Kang, J. E. Yie, and E. M. Eyring, *Energy & Fuels* 20 (2006) 2608-2611.
- [4] J.R.A. Sietsma, J.P. den Breejen, P.E. de Jongh, A.J. van Dillen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Studies in Surface Science and Catalysis* 167 (2007) 55.
- [5] J. R.A. Sietsma, H. Friedrich, A. Broersma, M. Versluijs-Helder, A.J. van Dillen, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *Journal of Catalysis* 260 (2008) 227-235.
- [6] X. Wang, Q. Zhang, S. Yang, and Y. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23500.
- [7] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 23.
- [8] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [9] K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous and Mesoporous Materials* 59 (2003) 167.
- [10] F. Chiker, J.Ph. Nogier, F. Launay and J.L. Bonardet, *Applied Catalysis A* 243 (2003) 309.
- [11] A. Costine, T. O`Sullivan, B.K. Hodnett, *Catalysis Today* 112 (2006) 103-106.
- [12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.* 57, No. 4 (1985) 603-619.
- [13] L. A. Cano, J. F. Bengoa, S. J. Stewart, R. C. Mercader and S. G. Marchetti, *Hyperfine Interact.* 195 (2010) 93-98.

- [14] S. Yang, W. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 251.
- [15] T. Herranz, S. Rojas, F.J. Perez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 19–30.
- [16] M.D. Shroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Köhler, M.S. Harrington, N.B. Jackson, A.G. Sault, A. K. Datye, *Journal of Catalysis* 156 (1995) 185-207.
- [17] M. Luo, R.J. O’Brien, S. Bao, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 239 (2003) 111-120.
- [18] B. Pawelec, P. Castaño, J.M. Arandes, J. Bilbao, S. Thomas, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 20–33.
- [19] Akihiko Miyakoshi, Akifumi Ueno, Masaru Ichikawa, *Applied Catalysis A: General* 219 (2001) 249–258.
- [20] María L. Ruiz, Ileana D. Lick, Marta I. Ponzi, Enrique Rodríguez-Castellón, Antonio Jiménez-López, Esther N. Ponzi, *Applied Catalysis A: General* (2010) artículo en prensa.
- [21] E. Murad and J.H. Johnston, “*Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*” vol. 2, Ed. G.J. Long, Plenum Publishing Corporation (1987).
- [22] R.E. Vandenberghe, E. De Grave, C. Landuydt and L.H. Bowen, *Hyp. Int.* 53 (1990) 175.
- [23] M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, A.A. Yeramian, S.G. Marchetti, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 272.
- [24] M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, A.A. Alvarez, J.F. Bengoa, A.A. Yeramian, M. Schmal, S.G. Marchetti, *Appl. Catal. A: Gen.* 1 (2002) 5954.
- [25] A.M. Van der Kraan, *Phys. Stat. Sol. (A)* 18 (1973) 215.
- [26] M. Vazquez Mansilla, R.D. Zysler, C. Arciprete, M.I. Dimitrijewits, C. Saragovi, J.M. Greneche, *J. Magn. Magn. Mater.* 204 (1999) 29.
- [27] S. Mørup and H. Topsøe, *Appl. Phys.*, 11 (1976) 63.
- [28] M. Blume, J.A. Tjon, *Phys. Rev.* 165 (1986) 446.
- [29] W.F. Brown Jr., *Phys. Rev.* 130 (1963) 1677.
- [30] F. Bødker, S. Mørup, *Europhys. Lett.* 52 (2000) 217.
- [31] T. Shirane, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi, *Solid State Ionics* 79 (1995) 227-233.
- [32] B. S. Randhawa, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 212(1) (1996) 43-50.

- [33] Seung Je Moon, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim, *IEEE Transactions on Magnetics* 42 (2006) 10.
- [34] Venugopal A. and Scurrrell M. S., *Appl. Catal. A* 258 (2004) 241.
- [35] H H P Yiu, M A Keane, Z A D Lethbridge, M R Lees, A J ElHaj and J Dobso, *Nanotechnology* 19 (2008) 255606.
- [36] Dae Jung Kim, Brian C. Dunn, Min Kang, Jae Eui Yie, and Edward M. Eyringa; 2005 CFFS Annual Technical Meeting, University of Utah.
- [37] C.K. Kuei, J.F. Lee, M.D. Lee, *Chem. Eng. Comm.* 101 (1991) 77.
- [38] Longya Xu, Qingxia Wang, Dongbai Liang, Xing Wang, Liwu Lin, Wei Cui, Yide Xu, *Applied Catalysis A: General* 173 (1998) 19-25.

# CAPITULO V

## ELECCION DE LAS CONDICIONES OPERATIVAS PARA LA SINTESIS DE FISCHER-TROPSCH

Ahora que se han obtenido los precursores que se utilizarán en la síntesis de Fischer-Tropsch con las propiedades estructurales deseadas según los objetivos propuestos, se deben elegir las condiciones operativas de esta síntesis que mejor se ajusten a los presentes catalizadores y que lleven a obtener los productos deseados. Las condiciones operativas incluyen el tratamiento de activación para transformar los precursores en catalizadores activos y ciertos parámetros de la reacción como la temperatura y el caudal de gas de síntesis.

Si bien en la bibliografía se reportan muchos trabajos sobre el uso del Fe, ya sea en catalizadores soportados o másicos, como fase activa para la síntesis de Fischer-Tropsch, poco se conoce sobre cuáles son las verdaderas especies de Fe activas del catalizador.

La reducción en H<sub>2</sub> puro probablemente lleve a obtener  $\alpha$ -Fe, pero ante la exposición de éste al gas de síntesis (H<sub>2</sub>+CO) rápidamente se obtendrán carburos de Fe [1-3]. A altas conversiones del gas de síntesis la mezcla de reacción se vuelve más oxidante y también se producirá magnetita [1]. Por lo tanto, durante la síntesis de Fischer-Tropsch, la fase de hierro puede estar distribuida entre varias especies, tales como carburos, óxidos y hierro metálico. Como consecuencia, es muy difícil determinar una correlación entre la composición del catalizador y su actividad y selectividad. Algunos autores han propuesto que los carburos superficiales son la fase activa, con una estructura subyacente de carburo de hierro "bulk" [2,3]. En el modelo llamado "de la competencia", propuesto por Niemantsverdriet y van der Kraan [4], los átomos de hierro en la superficie son considerados como los sitios activos y la difusión masiva de carbono en el hierro metálico y la síntesis de hidrocarburos tienen una especie superficial común de C\*. Otros investigadores han propuesto que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es la fase activa en la síntesis [5, 6] y existen pruebas que cuestionan [7, 8] y apoyan [9-11] esta propuesta. Teniendo en cuenta la descripción anterior, se puede concluir que el pretratamiento de activación, que puede conducir a diferentes especies de Fe, deberá tener una influencia importante en la actividad y la selectividad de la síntesis de Fischer-Tropsch. Por esta razón, hay muchos artículos sobre el efecto de las condiciones de activación en el rendimiento de catalizadores de hierro, en particular, de catalizadores no soportados. En este sentido Pennline y otros [12] encontraron que catalizadores de Fe-Mn coprecipitado

fueron casi inactivos cuando se trataron previamente con H<sub>2</sub> puro o gas de síntesis y sólo mostraron actividad al activarlos con CO puro. En cambio, Bukur junto a otros investigadores han dado cuenta de que un catalizador no soportado de Fe/Cu/K es más activo cuando es tratado previamente con H<sub>2</sub> puro, pero produce una mayor cantidad de CH<sub>4</sub> e hidrocarburos ligeros [13,14]. Por otra parte, O'Brien y colaboradores [15,16] han trabajado con catalizadores no soportados de Fe/Si/K y encontraron que el proceso de activación a alta presión tiene un efecto perjudicial sobre el comportamiento catalítico y las mayores conversiones se obtuvieron si la activación se realizó en CO puro.

Como puede apreciarse en esta breve revisión, los estudios se han realizado principalmente con catalizadores de hierro no soportado y los resultados son contradictorios con una fuerte dependencia de las características estructurales de los precursores sólidos, el número y la naturaleza de los promotores, etc.

La bibliografía sobre este tema es más escasa cuando el hierro se utiliza en catalizadores soportados. Un artículo con hierro moderadamente repartido en SiO<sub>2</sub>, fue publicado por Xu y Bartholomew [17]. Estos autores encontraron un cambio en la actividad inicial del catalizador con la atmósfera de activación, siguiendo la secuencia: H<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>/CO=1 > CO. Además, la cantidad de carbono superficial atómico reactivo (C<sub>α</sub>), aumenta con el contenido de H<sub>2</sub> en el gas de pre-tratamiento.

Como ya se ha discutido en el capítulo I, independientemente del catalizador usado y las condiciones de activación, el aumento en la temperatura de la síntesis desplaza la distribución de productos obtenidos hacia hidrocarburos de bajo peso molecular. La desorción de las especies adsorbidas a la superficie del catalizador es uno de los principales mecanismos de finalización de la cadena del hidrocarburo que se está sintetizando y como este proceso es endotérmico, temperaturas de reacción más altas incrementarán la velocidad de desorción con el consecuente aumento de la fracción de bajo peso molecular entre los productos. Asimismo, con el aumento en la temperatura de reacción el sistema se vuelve más hidrogenante y por eso la relación olefinas/parafinas decrece. Probablemente por la misma razón la selectividad a alcoholes y ácidos decrece cuando aumenta la temperatura de reacción. Estas variaciones con

la temperatura de reacción se evidencian en la tabla 5.1.

Temperatura (K)	Selectividad %				Relación C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
	CH <sub>4</sub>	Alcohol	Cetonas	Ácidos	
583	10	2.3	0.4	0.3	6
603	14	2.3	0.8	0.4	10
623	17	1.6	1.1	0.2	9
633	20	1.1	1.3	0.2	8
643	23	0.8	1.2	0.1	6
653	28	0.5	0.8	0.1	4

**Tabla 5.1** –Influencia de la temperatura en los productos.

En ella se muestra la influencia de la temperatura de síntesis utilizando un catalizador de Fe en Fischer-Tropsch de alta temperatura. Vemos cómo el aumento de temperatura muestra un marcado incremento en la selectividad hacia metano y un leve descenso en las producciones de alcoholes y ácidos y en la relación olefinas/parafinas [18].

Asimismo, el grado de ramificación de las cadenas de hidrocarburos aumenta con la temperatura de operación. Cuando se usa un catalizador de Fe a altas temperaturas, 593 K por ej., el grado de ramificación aumenta cuando aumenta el número de carbonos del producto [19]. En cambio, cuando el catalizador de Fe se utiliza para la síntesis de ceras a baja temperatura, 493 K por ej., el grado de ramificación disminuye a medida que crece la cadena y aumenta cuando se trabaja por encima de 493 K [20].

Evidentemente del análisis de la bibliografía nuevamente surgen resultados sumamente complejos en cuanto a las condiciones de operación empleadas y su influencia en la distribución de productos, por ende es difícil a partir de esta lectura seleccionar las mejores condiciones para los presentes sistemas.

En conclusión, las mejores condiciones operativas, tanto para la activación como para la reacción, surgirán a partir de ensayos exploratorios con los precursores sintetizados para este trabajo de Tesis.

En el presente capítulo se utilizará el precursor Fe-SBA-15 para testear diferentes condiciones operativas. Por un lado se probarán dos atmósferas distintas de activación, H<sub>2</sub> puro y mezcla H<sub>2</sub>/CO=2/1, y a su vez se

testearán distintas temperaturas de reacción en el rango 543–703 K. Los resultados obtenidos con este precursor se harán extensivos para el uso de los demás precursores de esta Tesis.

### 5.1 Testeo de diferentes temperaturas de reacción

Para establecer la temperatura de reacción más adecuada para los presentes catalizadores, se realizaron dos corridas exploratorias donde el precursor Fe-SBA-15 fue activado en H<sub>2</sub> puro en una y en la mezcla H<sub>2</sub>/CO=2/1 en la otra, en ambos la temperatura de activación fue 703 K y así se mantuvo por 26 hs. Después de los tratamientos de activación, en ambos casos se realiza la síntesis de Fischer-Tropsch en el equipo descrito en el ítem 2.2.1, utilizando la mezcla H<sub>2</sub>/CO=2/1 como gas de síntesis a 1 atm de presión y explorando cuatro temperaturas de reacción: 543, 603, 653 y 703 K, manteniéndose en reacción continua al menos 24 hs en cada temperatura.

En la Figura 5.1 se muestra la producción de hidrocarburos totales (moléculas/g Fe.s), la conversión de CO (%) y la selectividad a CH<sub>4</sub> (%) a las distintas temperaturas de reacción.

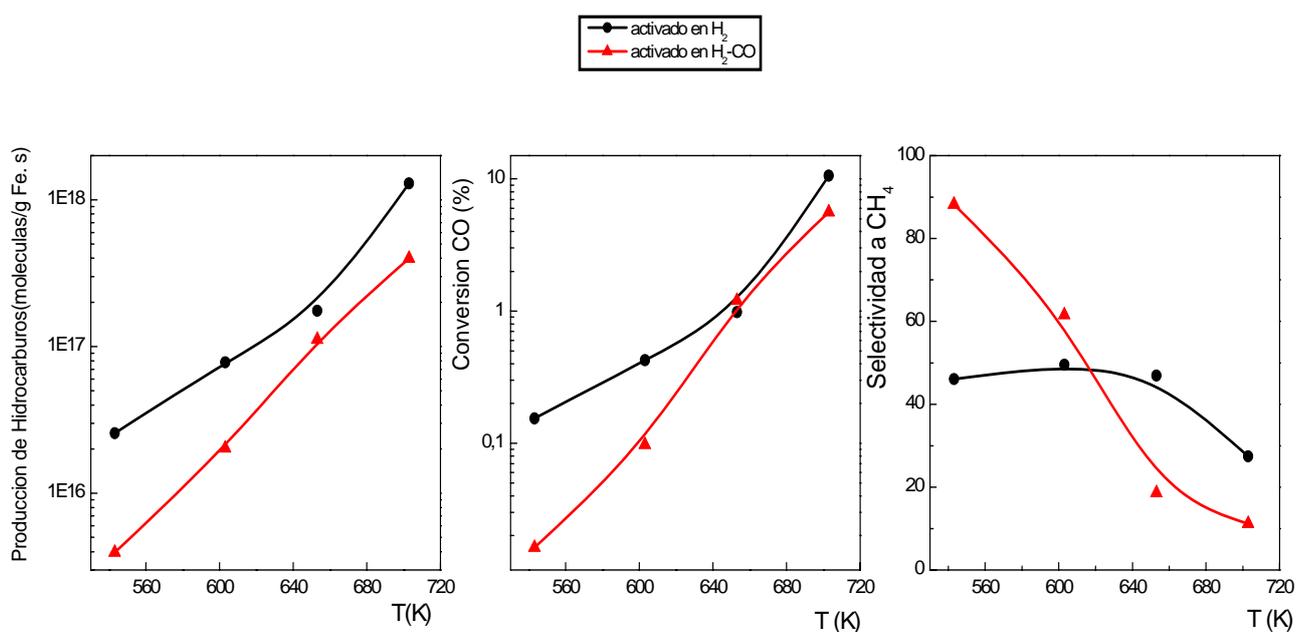


Figura 5.1 – Resultados de la síntesis a distintas temperaturas

La selectividad a CH<sub>4</sub> se definió como:

$$\frac{[\text{moles CH}_4 \times n^{\circ} \text{ de C de CH}_4] \times 100}{\sum_{i=1}^n [\text{moles } i \times n^{\circ} \text{ de C de } C_i]}$$

Donde:

n: número de carbonos del hidrocarburo de máximo P.M. producido

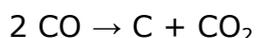
La actividad de estos catalizadores se podría expresar como la "frecuencia de intercambio" (TOF). Para obtener esta expresión, sería necesario medir la superficie disponible de hierro metálico en los catalizadores frescos. Pero como ya fue mencionado, el hierro metálico cambia rápidamente bajo las condiciones de síntesis. Por lo tanto, esta expresión parece inadecuada para los catalizadores de hierro. Para resolver esta dificultad, el grupo liderado por Iglesia propuso un nuevo método, que incluye la medida de quimisorción irreversible de CO en los catalizadores usados, para proporcionar una medición cuantitativa de los sitios activos [21], pero en un artículo posterior publicado por Xu y Bartholomew [17] se demostró que este método no proporciona buenos resultados para catalizadores de hierro soportado sobre óxidos de silicio. Por lo tanto, más investigación parece ser necesaria para resolver este problema. Por este motivo, en el presente trabajo se ha elegido utilizar la producción de hidrocarburos totales por gr de Fe para evaluar la actividad de nuestros catalizadores.

Los resultados mostraron que la actividad ha aumentado entre 50 y 100 veces y la conversión de CO ha aumentado entre 70 y 350 veces, para ambos catalizadores, cuando la temperatura de reacción cambió de 543 a 703 K. Cabe destacar, que este cambio se hace más dramático cuando la temperatura de reacción pasa de 653 a 703 K. Si la velocidad de reacción global fuera controlada por la velocidad de difusión dentro de los canales del soporte SBA-15, se esperaría que la actividad catalítica cambiara de un modo proporcional con, aproximadamente,  $T^{3/2}$ . Es posible interpretar los presentes resultados si se considera que a temperaturas menores que 703 K la reacción ocurre casi exclusivamente sobre los cristales de hierro localizados en la boca de los poros, ya que estos cristales obstruyen el acceso de CO y/o la salida de productos. En cambio, el acceso de H<sub>2</sub> ocurre, ya que, como se demostrará más adelante, todo el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desaparece

después de la reducción en el pre-tratamiento con este gas. Cuando la temperatura alcanzó el valor de 703 K, la expansión de la boca de los poros - producida por los diferentes comportamientos vibracionales del soporte y la fase activa - permitiría el acceso al CO y/o la salida de los productos. Por lo tanto, en estas condiciones, la carga metálica total sería accesible y la producción de hidrocarburos totales por gramo de hierro y la conversión de CO serían considerablemente aumentadas. Un comportamiento similar fue observado en un trabajo anterior de nuestro grupo usando Fe/MCM-41 como catalizador [22]. En este sistema hemos podido determinar, utilizando imágenes de STEM-HAADF de las muestras oxidadas y reducidas [23, 24], que las especies de hierro se localizan a lo largo de los canales como "nanocilindros" con un diámetro casi igual al de los canales del soporte mesoporoso. Como consecuencia, los espacios vacíos entre las paredes del soporte y los "nanocilindros" de hierro son extremadamente pequeños.

Por otro lado, en la Figura 5.1 puede verse que la selectividad a CH<sub>4</sub> disminuye cuando la temperatura de reacción aumenta. Este efecto es particularmente más sensible en el caso de activación con mezcla H<sub>2</sub>/CO, y muestra que las temperaturas más altas serán necesarias para conseguir el crecimiento de cadena con estos catalizadores.

De estas corridas exploratorias se puede concluir que para obtener buenos resultados con los sistemas catalíticos sintetizados para esta Tesis es necesario utilizar altas temperaturas en la síntesis de Fischer-Tropsch, sin perder de vista que por encima de los 703 K comienza a ser importante una reacción secundaria indeseada, la reacción de Boudouard:



Por todo lo expuesto se ha elegido 703 K como temperatura óptima.

## **5.2 Testeo de diferentes atmosferas de activación**

Luego de determinar la temperatura más adecuada para la síntesis de Fischer-Tropsch para los catalizadores, se procede a testear las dos diferentes atmósferas de activación, para ello dos precursores frescos de Fe-SBA-15 fueron activados en H<sub>2</sub> puro y en mezcla H<sub>2</sub>/CO=2/1

respectivamente y la síntesis posterior fue medida de manera continua durante seis días a 703 K. La tabla 5.2 muestra los resultados catalíticos para ambos catalizadores a tres tiempos característicos de reacción: a un tiempo de reacción corto ( $\approx 7$  hs), en el estado pseudo-estacionario de la reacción ( $\approx 24$  hs) y a un largo tiempo de reacción ( $\approx 144$  hs). Allí puede verse que el catalizador activado en  $H_2$  puro tiene una producción de hidrocarburos total por gramo de Fe aproximadamente tres veces más alto que el activado en mezcla  $H_2/CO$  a cortos tiempos de reacción. Esta diferencia se mantiene en el estado pseudo-estacionario y aun a los seis días cuando finaliza la reacción. Una tendencia similar fue observada para el porcentaje de conversión total de CO, el catalizador activado en  $H_2$  mostró alrededor de dos veces más conversión que el activado en mezcla  $H_2/CO$  y para la conversión de CO hacia  $CO_2$  este aumento fue de aproximadamente 1.5 veces.

	<i>Fe/SBA-15</i> <i>Activado en <math>H_2</math></i>			<i>Fe/SBA-15</i> <i>Activado en <math>H_2/CO</math></i>		
	$t_r \approx 7hs$	$t_r \approx 24hs$	$t_r \approx 144hs$	$t_r \approx 7hs$	$t_r \approx 24hs$	$t_r \approx 144hs$
<i>Prod. HC<sub>.tot</sub></i> <i>(Molécula/g<sub>Fe</sub>s)<sup>(a)</sup></i>	$13.2 \times 10^{17}$	$17.3 \times 10^{17}$	$23.5 \times 10^{17}$	$4.3 \times 10^{17}$	$5.7 \times 10^{17}$	$7.0 \times 10^{17}$
<i>R<sup>(b)</sup></i>	2.06	1.24	0.28	1.05	1.13	0.97
<i>% CO<sub>2</sub><sup>(c)</sup></i>	---	8.3	---	---	5.4	---
<i>X<sub>CO</sub> (%)</i>	19.9	20.1	18.7	8.6	12.1	10.0

**Tabla 5.2** – Resultados catalíticos con diferentes atmosferas de activación.

<sup>(a)</sup> *Prod. HC<sub>.tot</sub>*: producción de hidrocarburos totales por gramo de Fe

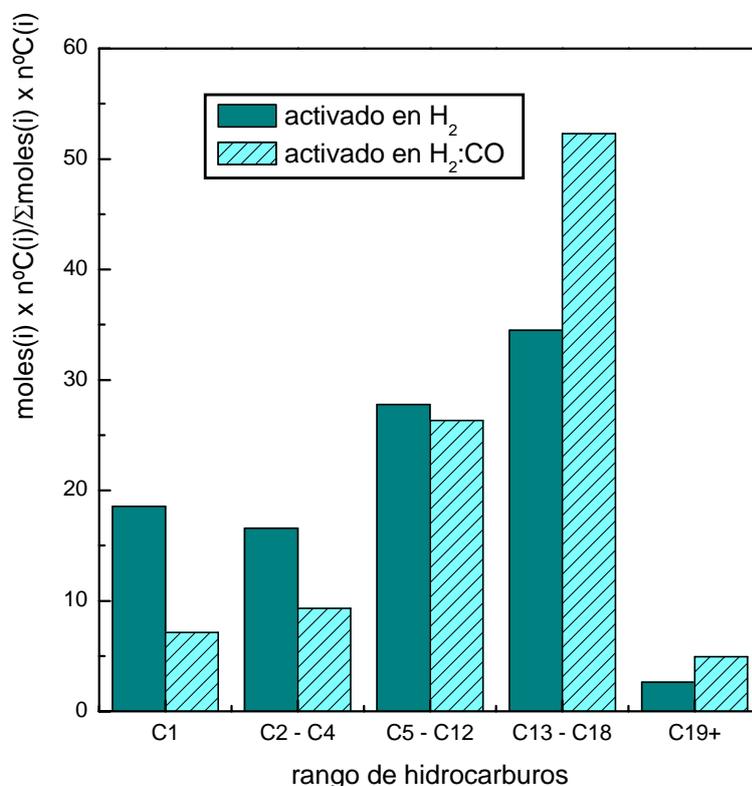
<sup>(b)</sup>  $(C_2 + C_3) / (C_2 + C_3)$  <sup>(c)</sup> % CO convertido a  $CO_2$   $t_r$ : tiempo de reacción

$X_{CO}$  (%): conversión total de CO

Para evaluar las selectividades de ambos catalizadores, se debe tener en cuenta que la selectividad de la síntesis de Fischer-Tropsch es afectada por la conversión de CO. Por lo tanto, la comparación de selectividad entre ambos catalizadores debe ser hecha a iso-conversión. Por otro lado, es bien conocido que un aumento de la conversión de CO se ve acompañado por una disminución en la selectividad hacia olefinas [25]. Entonces, teniendo en cuenta que en los presentes resultados, el catalizador con la conversión más alta también es el que produce más olefinas (activado en  $H_2$ ) hasta el

estado estacionario, puede inferirse que el sólido activado en  $H_2$  puro es más selectivo hacia la producción de olefinas ligeras, independientemente de las diferencias de conversión en los primeros días de reacción (Tabla 5.2). A largos tiempos de reacción (144 hs) no es posible obtener una conclusión sobre este tema bajo estas condiciones.

Finalmente, cuando analizamos la selectividad a diferentes rangos de hidrocarburos producidos, vemos que un mayor crecimiento de cadena y una producción inferior de  $CH_4$  fueron encontrados con el catalizador activado en la mezcla  $H_2/CO$  (Figura 5.2).



**Figura 5.2** – Selectividades obtenidas con las diferentes atmósferas de activación.

Estos resultados permitirían concluir que para el sistema Fe-SBA-15 la mejor atmosfera de activación sería el  $H_2$  puro ya que así se obtiene la mayor producción de hidrocarburos totales, la mayor conversión de CO y la

mayor selectividad hacia olefinas livianas. En esta instancia es posible preguntarse porque el diferente procedimiento de activación produce diferencias tan marcadas en los comportamientos catalíticos. Con el propósito de responder a esta pregunta se realizaron las caracterizaciones descritas en los ítems siguientes.

### **5.3 Espectroscopía Mössbauer**

Para explicar el diferente comportamiento catalítico producido por el proceso de activación diferente, se obtuvieron los espectros Mössbauer de ambos catalizadores a 298 y 30 K después del proceso de activación - el tiempo cero de reacción - y después alcanzar el estado pseudo-estacionario (24 h de reacción) en las condiciones de la síntesis de Fischer-Tropsch. En ambos casos, después del proceso correspondiente, las muestras fueron "quenched" (enfriadas rápidamente) y los espectros fueron obtenidos en la misma atmósfera del tratamiento utilizando una celda construida por nuestro grupo de trabajo con ese propósito y que puede ser usada dentro del sistema criogénico del espectrómetro como se describió en el ítem 2.1.3.3 de la presente Tesis [26]. De este modo, las muestras no se pusieron nunca en contacto con el aire, evitando así cambios en las especies de Fe presentes.

#### **5.3.1 Espectroscopía Mössbauer de los catalizadores activados**

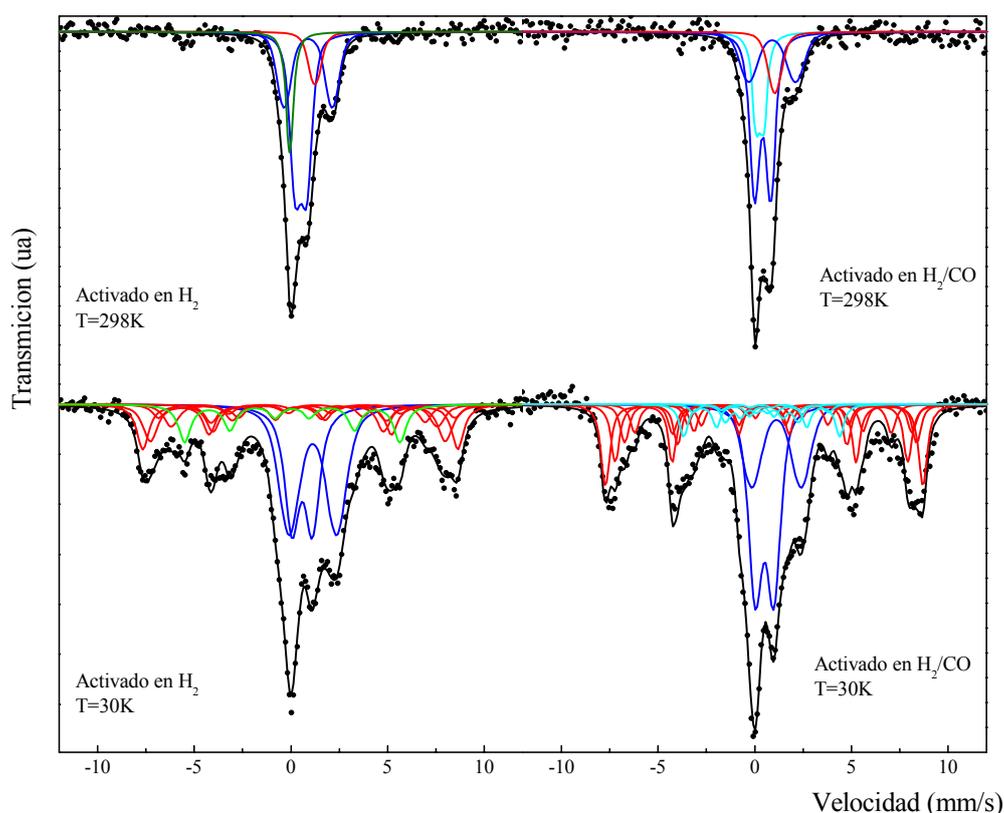
Los espectros Mössbauer de ambos catalizadores activados y frescos (al tiempo cero de reacción) a 298 K se muestran en la parte superior de la Figura 5.3.

Allí, ambos espectros muestran un doblete asimétrico con un hombro sobre el lado de velocidades positivas y líneas anchas, que podrían ser atribuidas a especies paramagnéticas y/o superparamagnéticas (sp). Para realizar las correctas asignaciones de las especies, se obtuvieron los espectros Mössbauer a 30 K (parte inferior de la Figura 5.3).

Es importante remarcar que debido a la complejidad extrema de los espectros en la temperatura baja, no fue realizado un verdadero proceso de ajuste. En cambio, inicialmente, un "set" de distribuciones de parámetros

hiperfinos, típicas de las especies posiblemente presentes, fue fijado mientras las áreas fueron ajustadas libremente. Cuando éstas convergieron a un mínimo, las áreas fueron fijadas, y los valores de corrimiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) de los dobletes y de los campos magnéticos hiperfinos ( $H$ ) de los sextupletes fueron ahora ajustados libremente.

En los ajustes se supuso que los campos magnéticos hiperfinos podrían disminuirse debido a los efectos del tamaño de cristal, pero el corrimiento isomérico y el corrimiento cuadrupolar ( $2\epsilon$ ) fueron fijados, considerando que estos parámetros no serían afectados por esta variable. Es posible que el mejor ajuste, obtenido después de esta metodología, produzca varios mínimos, pero con muy pequeñas diferencias entre ellos. Por lo tanto, para escoger el mejor juego de valores, se usaron también la historia de la muestra y conceptos físicos y químicos.



**Figura 5.3** – Espectros Mössbauer a 298 y 30 K de los catalizadores activados.

Los resultados de estos ajustes se muestran en la Tabla 5.3. El espectro a 30 K del catalizador activado en H<sub>2</sub>/CO fue ajustado con cinco sextetos para los cinco sitios cristalográficos de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [27], tres sextetes asignados a los tres sitios del carburo  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub> [28], y dos dobletes asignados a los iones Fe<sup>+2</sup> ubicados en los sitios tetraédricos y octaédricos dentro de las paredes de SiO<sub>2</sub> de la SBA-15 [29].

Temperatura	Especies	Parámetros	Activado en H <sub>2</sub>	Activado en H <sub>2</sub> /CO
298 K	carburo $\chi$ (sp)	$\Delta$ (mm/s)	-----	0.4 ± 0.1
		$\delta$ (mm/s)	-----	0.3 ± 0.1
	$\alpha$ -Fe (sp)	$\delta$ (mm/s)	0.06 ± 0.04	-----
	Fe <sup>+2</sup> en sitios octaédricos	$\Delta$ (mm/s)	2.5 ± 0.1	2.4 ± 0.2
		$\delta$ (mm/s)	0.89 ± 0.04	0.90 ± 0.09
Fe <sup>+2</sup> en sitios tetraédricos	$\Delta$ (mm/s)	0.60 ± 0.09	0.8 ± 0.1	
	$\delta$ (mm/s)	0.52 ± 0.07	0.41 ± 0.04	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (sp)	$\delta$ (mm/s)	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.2
30 K	carburo $\chi$ -Sitio I	H (T)	-----	21.7 (*)
	carburo $\chi$ -Sitio II	H (T)	-----	25.1 ± 0.5
	carburo $\chi$ -Sitio III	H (T)	-----	11.7 (*)
	$\alpha$ -Fe	H (T)	34.6 ± 0.4	-----
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio I	H (T)	47.4 ± 0.9	47.0 ± 0.3
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio II	H (T)	50.6 ± 0.5	51.0 ± 0.2
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio III	H (T)	43 ± 1	44.5 ± 0.6
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio IV	H (T)	48 ± 2	46.9 ± 0.5
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio V	H (T)	34.4 ± 0.9	35.1 ± 0.5
	Fe <sup>+2</sup> en sitios octaédricos	$\Delta$ (mm/s)	2.46 ± 0.09	2.6 ± 0.1
		$\delta$ (mm/s)	1.13 ± 0.05	1.1 ± 0.1
Fe <sup>+2</sup> en sitios tetraédricos	$\Delta$ (mm/s)	1.06 ± 0.08	0.96 ± 0.05	
	$\delta$ (mm/s)	0.59 ± 0.04	0.51 ± 0.03	

**Tabla 5.3** – Parámetros Mössbauer de los catalizadores activados a 298 y 30K.

H: campo magnético hiperfino en Tesla;  $\delta$ : corrimiento isómero (todos los corrimientos están referidos al  $\alpha$ -Fe a 298 K);  $\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar; (\*) El parámetro se mantiene fijo durante el ajuste. (sp): superparamagnético.

Todas estas especies también están presentes en un régimen superparamagnético o como especies paramagnéticas en el espectro a 298 K: un doblete de carburo (sp) [28], un singlete de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (sp) [30], y dos dobletes asignados a los iones  $\text{Fe}^{+2}$  paramagnéticos que difundieron dentro de las paredes de la  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (sp).

Los pasos seguidos para el ajuste del espectro Mössbauer del catalizador activado en  $\text{H}_2$  a 30 K, son los mismos que los seguidos en el caso de activación en  $\text{H}_2/\text{CO}$ . La diferencia más importante entre ambos espectros es la presencia de un sextete, que tiene parámetros hiperfinos típicos de  $\alpha\text{-Fe}$ , en vez de los tres sextetos asignables al carburo  $\chi\text{-Fe}_2\text{C}_5$ . A temperatura ambiente, la especie  $\alpha\text{-Fe}$  es detectada como un singlete propio de un comportamiento superparamagnético [29].

En la tabla 5.4 se muestran la cantidad porcentual de cada especie presente.

Especies (%)	Activado en $\text{H}_2$	Activado en $\text{H}_2/\text{CO}$
$\alpha\text{-Fe}$	$11 \pm 2$	---
$\text{Fe}^{+2}$	$47 \pm 4$	$41 \pm 3$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$42 \pm 13$	$47 \pm 8$
$\chi\text{-Fe}_2\text{C}_5$	---	$12 \pm 6$

**Tabla 5.4** – Porcentajes de las especies de Fe presentes en el catalizador activado – a tiempo cero de reacción.

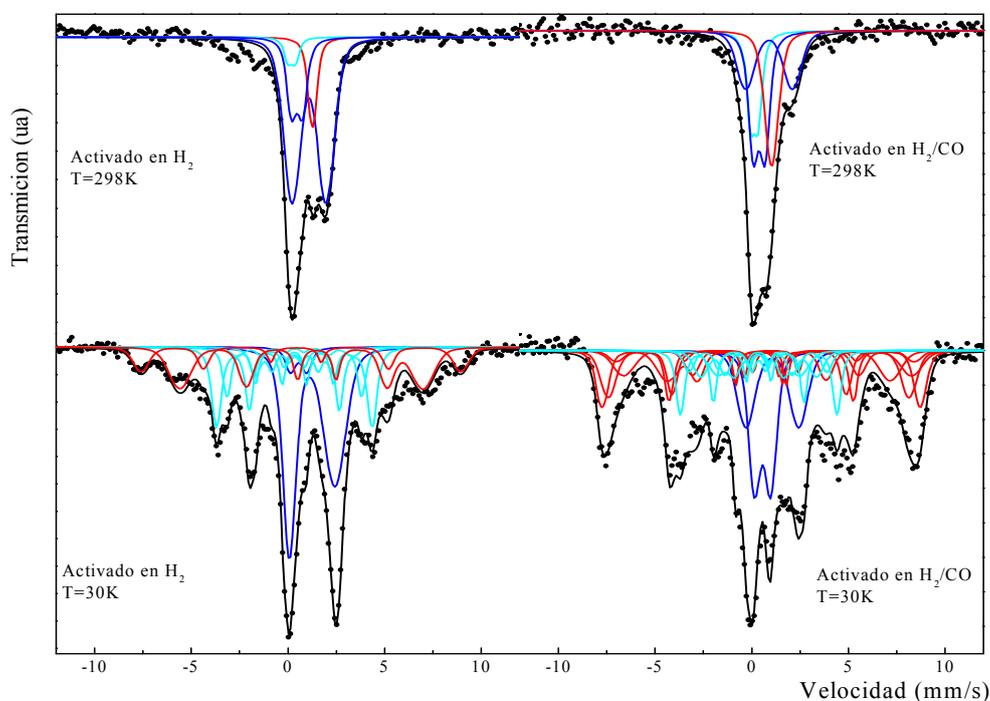
Puede verse que, dentro de los errores experimentales, los porcentajes de  $\alpha\text{-Fe}$  en la activación con  $\text{H}_2$  y del carburo  $\chi\text{-Fe}_2\text{C}_5$  en la activación con  $\text{H}_2/\text{CO}$  son iguales. Además, los porcentajes de las otras dos especies detectadas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}^{+2}$  paramagnético) también son iguales. Por lo tanto, puede ser concluido que en ambas atmósferas aproximadamente el 10 % de la carga de hierro total puede ser reducido más allá de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{Fe}^{+2}$ . Además, la atmósfera de activación tiene un papel decisivo para determinar si la especie más reducida de hierro presente en los catalizadores frescos es el  $\alpha\text{-Fe}$  o el carburo  $\chi\text{-Fe}_2\text{C}_5$ .

Por otro lado, un importante proceso de difusión de los iones de hierro dentro de la red de la SBA-15 ocurre durante la activación en ambas atmósferas. Debe recordarse que en el precursor sólo el 4 % de la carga de hierro total ha difundido en las paredes SBA-15. Este resultado permite

inferir que durante el proceso de reducción existen dos rutas competitivas entre sí, una de ellas conduce a la especie más reducida ( $\alpha$ -Fe o  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub> según se utilice H<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>/CO) y la otra produce iones Fe<sup>+2</sup> que difunden muy rápidamente dentro de las paredes de la SBA-15. Observando los porcentajes finales puede deducirse que la difusión es un proceso más rápido que la reducción total. Finalmente, debido a que todas las especies presentan comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente es posible concluir que las mismas siguen alojadas dentro de los canales del soporte, de manera tal que los tamaños medios de sus cristales siguen controlados por el diámetro de los poros luego de la etapa de activación.

### 5.3.2 Espectroscopía Mössbauer de los catalizadores usados

Los espectros Mössbauer de los catalizadores utilizados en las condiciones de la síntesis de Fischer-Tropsch durante 24 h (estado pseudo-estacionario) (Figura 5.4) no muestran diferencias importantes, ya sea entre ellos o con respecto a los sólidos frescos cuando se midieron a 298 K.



**Figura 5.4** - Espectros Mössbauer a 298 y 30 K de los catalizadores usados.

Ambos muestran un doblete asimétrico con un hombro sobre el lado de las velocidades positivas y líneas anchas, lo que podría atribuirse a especies paramagnéticas y / o superparamagnéticas (sp). Sin embargo, cuando se obtuvieron los espectros Mössbauer a 30 K aparecieron algunos cambios. Los espectros fueron ajustados según la metodología descrita anteriormente para los catalizadores frescos y los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 5.5.

Temperatura	Especies	Parámetros	Activado en H <sub>2</sub>	Activado en H <sub>2</sub> /CO
298 K	carburos( $\chi+\varepsilon'$ ) (sp)	$\Delta$ (mm/s)	$0.4 \pm 0.1$	$0.39$ (*)
		$\delta$ (mm/s)	$0.2 \pm 0.1$	$0.14 \pm 0.06$
	Fe <sup>+2</sup> en sitios octahedricos	$\Delta$ (mm/s)	$1.75 \pm 0.06$	$2.4 \pm 0.1$
		$\delta$ (mm/s)	$1.09 \pm 0.03$	$0.89 \pm 0.06$
Fe <sup>+2</sup> en sitios tetrahedricos	$\Delta$ (mm/s)	$0.57 \pm 0.08$	$0.61 \pm 0.07$	
	$\delta$ (mm/s)	$0.47 \pm 0.07$	$0.38 \pm 0.04$	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (sp)	$\delta$ (mm/s)	$1.27 \pm 0.04$	$1.03 \pm 0.07$
30 K	carburo $\chi$ -Sitio I	H (T)	$21.6 \pm 0.2$	$22 \pm 1$
	carburo $\chi$ -Sitio II+ carburo $\varepsilon'$ -Sitio I	H (T)	$25.0 \pm 0.1$	$25.2 \pm 0.3$
	carburo $\chi$ -Sitio III	H (T)	$12.8$ (*)	$13.3$ (*)
	carburo $\varepsilon'$ -Sitio II	H (T)	$18.6$ (*)	$19 \pm 1$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio I	H (T)	-----	$48.3 \pm 0.5$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio II	H (T)	-----	$51.1 \pm 0.3$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio III	H (T)	-----	$47.8$ (*)
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio IV	H (T)	-----	$46.2$ (*)
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio V	H (T)	-----	$35.7 \pm 0.6$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> promedio sitios I, II y III	H (T)	$51.3 \pm 0.4$	-----
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> promedio sitios IV y V	H (T)	$39.0 \pm 0.3$	-----
	Fe <sup>+2</sup> en sitios octahedricos	$\Delta$ (mm/s)	$2.35 \pm 0.03$	$2.73 \pm 0.08$
$\delta$ (mm/s)		$1.26 \pm 0.02$	$1.07 \pm 0.05$	
Fe <sup>+2</sup> en sitios tetrahedricos	$\Delta$ (mm/s)	$0.84$ (*)	$0.84 \pm 0.03$	
	$\delta$ (mm/s)	$0.56$ (*)	$0.56 \pm 0.02$	

**Tabla 5.5** – Parámetros Mössbauer de los catalizadores usados hasta estado estacionario – 24 hs de reacción.

H: campo magnético hiperfino en Tesla;  $\delta$ : corrimiento isómero (todos los corrimientos están referidos al  $\alpha$ -Fe a 298 K);  $\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar; (\*) El parámetro se mantiene fijo durante el ajuste. (sp): superparamagnético.

Una vez más, el espectro a 30 K del catalizador activado en H<sub>2</sub>/CO fue ajustado con cinco sextetos para los cinco sitios cristalográficos de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [27], cuatro sextetos asignados a los tres sitios del carburo de  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub> [28] y los dos sitios del carburo  $\varepsilon$ '-Fe<sub>2.2</sub>C [31], y dos dobletes asignados a Fe<sup>+2</sup> situado en sitios tetraédricos y octaédricos dentro de las paredes de SiO<sub>2</sub> [29].

Es importante remarcar que fue necesario agregar otro sexteto, en comparación con el catalizador fresco, con el fin de obtener un ajuste satisfactorio. El nuevo sextuplete fue asignado al sitio II del carburo  $\varepsilon$ '-Fe<sub>2.2</sub>C. El sitio I de este carburo muestra una señal superpuesta con el sitio II del  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>. Teniendo en cuenta estas asignaciones, se puede concluir que, a 298 K, las especies de hierro están presentes en un régimen superparamagnético y como especies paramagnéticas. Por lo tanto, en el catalizador activado en H<sub>2</sub>/CO cuando está "trabajando", no se producen importantes cambios en el tamaño de cristal y el cambio más importante es la aparición del carburo  $\varepsilon$ '-Fe<sub>2.2</sub>C, mientras que el porcentaje de magnetita se mantiene casi constante como puede verse en la Tabla 5.6.

Especies (%)	Activado en H <sub>2</sub>	Activado en H <sub>2</sub> /CO
Fe <sup>+2</sup>	34 ± 2	26 ± 2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	27 ± 2	47 ± 10
$\chi$ -Fe <sub>2</sub> C <sub>5</sub> + $\varepsilon$ '-Fe <sub>2.2</sub> C	39 ± 5	27 ± 8

**Tabla 5.6** – Porcentajes de las especies presentes en los catalizadores usados.

El espectro a 30 K del catalizador activado en H<sub>2</sub> y usado en reacción fue ajustado con dos sextetos para la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cuatro sextetos asignados a los tres sitios del carburo  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub> y los dos sitios del carburo  $\varepsilon$ '-Fe<sub>2.2</sub>C, y dos dobletes asignados a Fe<sup>+2</sup> localizado en sitios tetraédricos y octaédricos dentro de las paredes de SiO<sub>2</sub> (Figura 5.4 y Tabla 5.5).

Hay que tener en cuenta que sólo dos sextupletes se utilizaron para poder ajustar las señales de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, uno de ellos que representa un promedio "pesado" de los diferentes sitios de Fe<sup>+3</sup> y el otro un promedio "pesado" de los diferentes sitios de Fe<sup>+2</sup>. Este procedimiento fue elegido teniendo en

cuenta que el porcentaje de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  disminuyó con respecto al catalizador fresco (42 % vs 27 %). Por lo tanto, no es recomendable utilizar muchas interacciones para distinguir los diferentes sitios cristalográficos en una señal poco definida. De la misma manera que con el catalizador activado en  $\text{H}_2/\text{CO}$ , no se produce sinterización mientras el activado en  $\text{H}_2$  está "trabajando". Sin embargo, sí ocurre un importante cambio estructural, la especie  $\alpha\text{-Fe}$  desaparece por completo para producir una mezcla de carburos  $\chi\text{-Fe}_2\text{C}_5$  y  $\varepsilon\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$ . Por lo tanto, ambos catalizadores "trabajando" en las condiciones de la síntesis de Fischer-Tropsch tienen las mismas especies de hierro.

Otros autores han encontrado que los catalizadores "trabajando" son una mezcla de carburos y óxidos de Fe [1-3, 18, 32, 33]. Lamentablemente, los grandes errores en las áreas, producidos por la gran superposición de las señales, evita que se realice una evaluación precisa del contenido de estas especies (Tabla 5.6).

#### **5.4 Hidrogenación a temperatura programada**

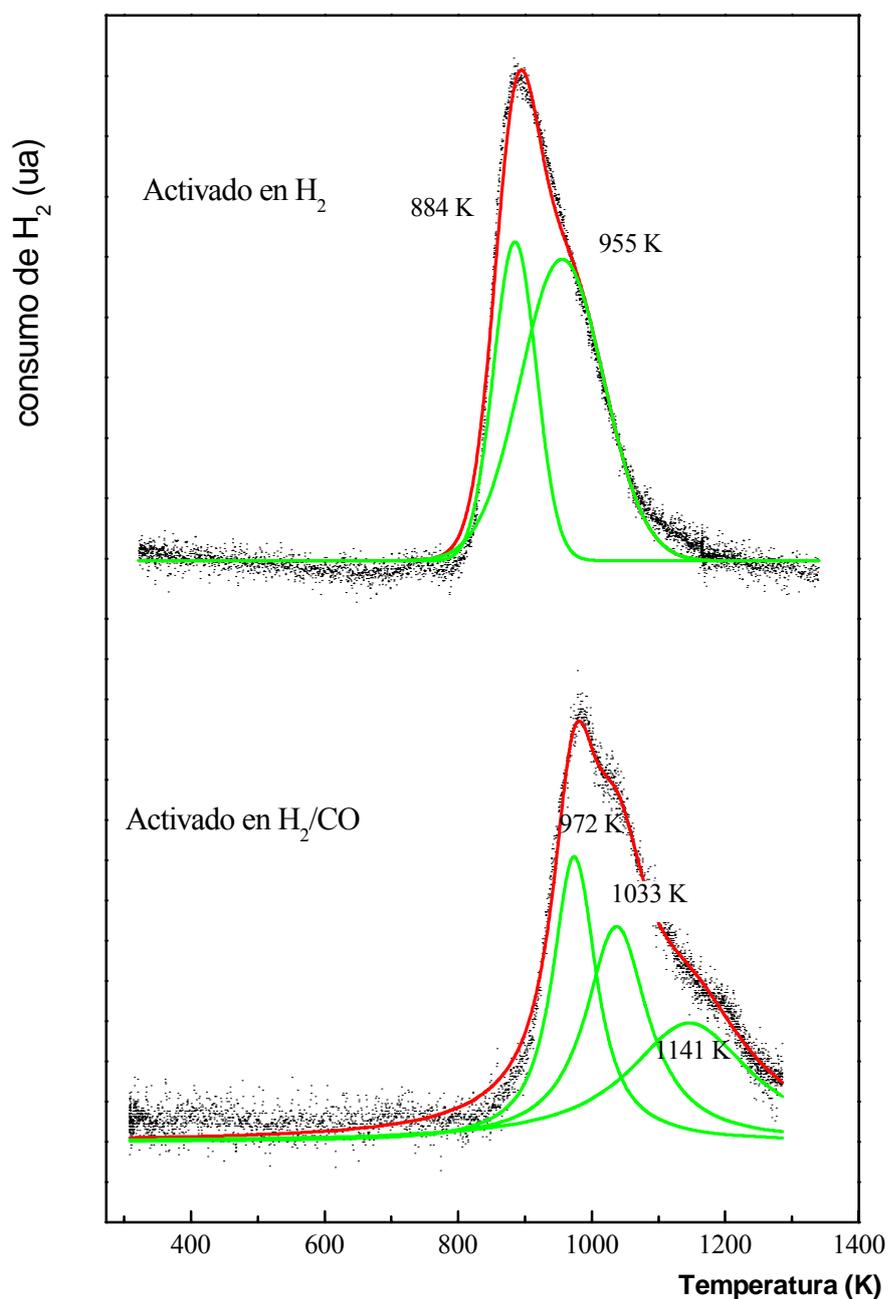
Hasta aquí, a través de la espectroscopía Mössbauer, es difícil justificar las grandes diferencias en el comportamiento catalítico entre ambos sólidos debido a las muy pequeñas diferencias en las especies de hierro presentes en cada caso. Por lo tanto, con el fin de explicar las diferencias catalíticas, se realizaron ensayos de Hidrogenación a Temperatura Programada en los dos catalizadores, después de seis días de reacción continua.

Esta técnica fue seleccionada ya que, como fue claramente demostrado por Xu y Bartholomew [17], permite identificar especies de carbono de diferentes estructuras y reactividades y los diferentes carburos de hierro presentes en el catalizador luego de ser utilizado en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Los diagramas de TPH se muestran en la Figura 5.5, allí pueden verse los ajustes realizados para identificar cada pico de consumo de  $\text{H}_2$ .

En total acuerdo con lo encontrado en Mössbauer, dos picos asignables a los carburos  $\varepsilon\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$  (884 K) y  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  (955 K) [17] pueden ser claramente identificados en el catalizador activado en  $\text{H}_2$ . Las mismas especies fueron

identificadas en el catalizador activado en  $H_2/CO$ . Sin embargo, los dos picos muestran un aumento de temperaturas de alrededor de 80 K. Este comportamiento estaría indicando que los carburos de hierro producidos en este catalizador son más estables y, por tanto, menos reactivos que los producidos en el catalizador activado en  $H_2$ .

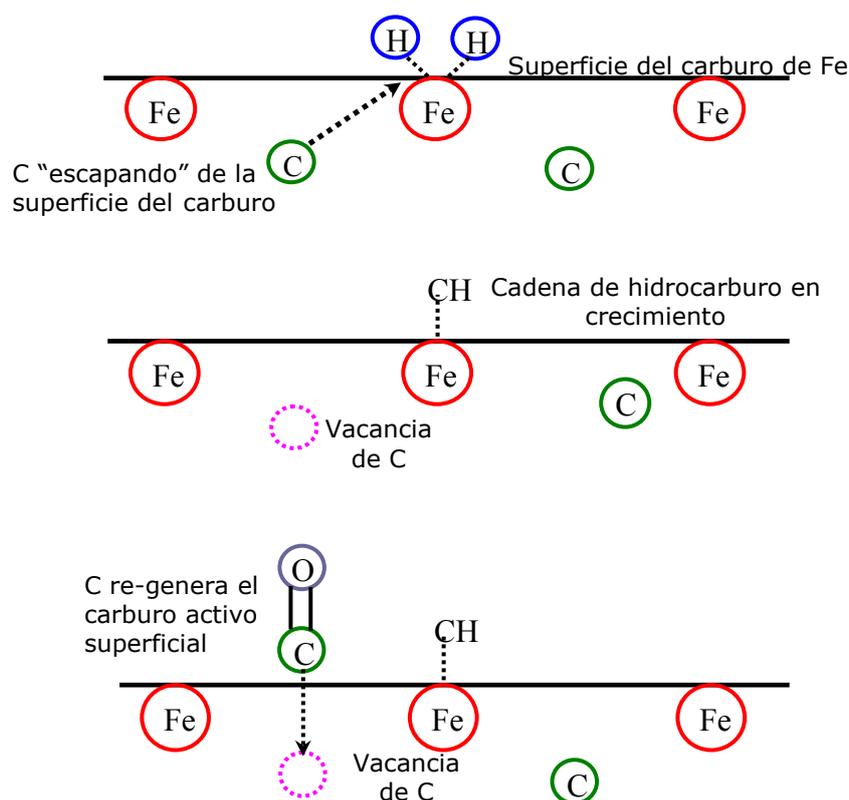


**Figura 5.5** – Diagramas de Hidrogenación a Temperatura Programada.

Durante muchos años, se ha considerado la posibilidad de que los átomos de carbono en la superficie del catalizador se incorporen a productos de la reacción [34]. Sin embargo, sólo recientemente, aparecieron cálculos utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) que indican que el C necesario para producir  $\text{CH}_4$  y los hidrocarburos "escapa" de la superficie de los carburos dejando vacancias [35].

La presencia de estos sitios superficiales vacíos aumenta la adsorción de CO y en gran medida disminuye la barrera de energía de disociación del mismo. Por lo tanto, las vacantes se rellenan con nuevas moléculas de CO, que se disocian y la superficie del carburo activo se regenera. Simultáneamente con esta publicación apareció un trabajo del grupo de Niemantsverdriet [36] en el que, utilizando un modelo similar a partir de la superficie (100) del  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , se llegó a la conclusión que el mecanismo se inicia con la hidrogenación exotérmica de un carbono superficial a  $\cdot\text{CH}_3$ . Esto libera a un sitio de coordinación entre los átomos de hierro, que queda disponible para la adsorción de CO. Este CO adsorbido se disocia, asistido por hidrógeno, en un átomo de C y un grupo OH. El último proceso restaura la superficie de carburo, mientras que el grupo OH forma agua y el  $\cdot\text{CH}_3$  forma metano. Estos autores contemplan el ciclo de la reacción general como el mecanismo de Mars-Van Krevelen para las reacciones de oxidación catalítica.

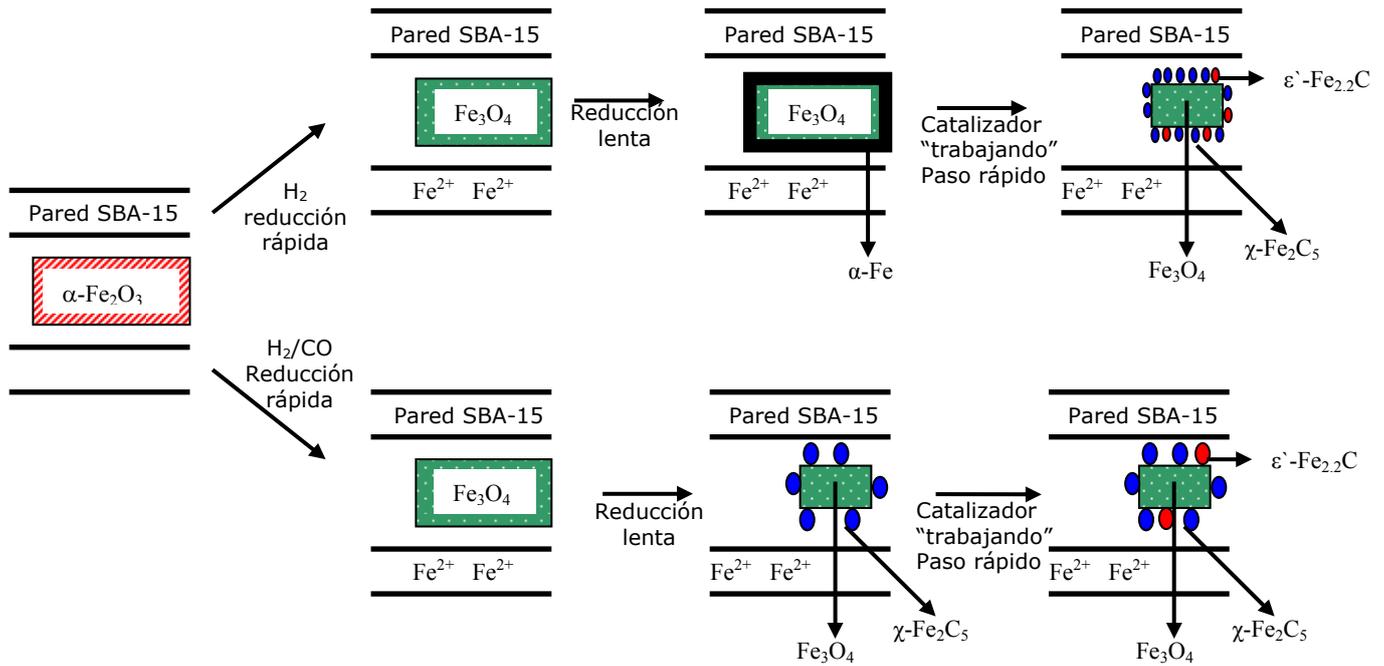
Ambos artículos explicarían por qué si se obtienen los carburos de hierro más reactivos (como ocurre cuando el  $\text{H}_2$  puro es utilizado en el proceso de activación con el sistema Fe-SBA-15), entonces se produce un catalizador más activo. De acuerdo con esta descripción, en el catalizador activado en  $\text{H}_2/\text{CO}$  un tercer pico de mayor temperatura (1141 K) asignado al carbono gráfico [17] se detectó en el diagrama de TPH. El ciclo descrito previamente sería más lento en la superficie de los carburos de hierro menos reactivos producidos en este catalizador. Por lo tanto, el C puede permanecer más tiempo en la superficie, lo que permite su polimerización y la producción de carbono gráfico después de un largo tiempo de reacción. Los pasos del proceso se describen esquemáticamente en Figura 5.6.



**Figura 5.6** – Posible mecanismo de reacción para el sistema Fe-SBA-15.

Otra cuestión se desprende de estos resultados: ¿por qué los mismos carburos de hierro producidos por diferentes procesos muestran diferentes reactividades? Teniendo en cuenta que la superficie (100) del  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  tiene el mayor contenido de carbono y por lo tanto, presenta la menor reactividad frente al CO [36], es posible especular que se obtienen diferentes poblaciones de planos cristalinos de carburo de hierro si se utilizan diferentes procesos de activación. Por lo tanto, cuando la mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}$  se utiliza como gas de activación, la superficie (100) del carburo es la predominante en el sistema Fe-SBA-15.

Una explicación alternativa puede contemplarse teniendo en cuenta las modificaciones secuenciales del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cuando los catalizadores están "trabajando". Usando las secuencias reportadas por el grupo de Iglesia [21, 37] para catalizadores no soportados y precipitados de hierro promovido y por Xu y Bartholomew [17] para catalizadores de hierro soportados sobre sílica amorfa, se pueden proponer una serie de pasos que se esquematizan en la Figura 5.7.



**Figura 5.7** – Esquema de las diferentes especies de Hierro presentes en las diferentes etapas de la síntesis de Fischer-Tropsch.

Los "nanocilindros"  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se someten a una rápida reducción a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ya sea con  $\text{H}_2$  puro o con mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}$  como pre tratamiento. Este es un proceso "fácil", como fue evidenciado por los datos de TPR mostrados en el capítulo IV. El siguiente paso sería producir, con una menor velocidad, una delgada "cáscara" de  $\alpha\text{-Fe}$  con un "núcleo" de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cuando se activa en  $\text{H}_2$  puro. En su lugar, el uso de  $\text{H}_2/\text{CO}$  produce, también con una baja velocidad, muy pequeñas "semillas" de  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  en la superficie de los "nanocilindros" de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Esta descripción se basa en estudios previos de TEM en los que se demostró que los carburos superficiales de hierro ( $\text{FeC}_x$ ) crecen como pequeños "nódulos" en la superficie de los cristales independientemente de la naturaleza del "núcleo" [8, 38].

Mientras el catalizador activado en  $\text{H}_2/\text{CO}$  está "trabajando", se producen ligeros cambios, el porcentaje de carburos de hierro aumenta y aparece el carburo  $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ . Sin embargo, cuando el catalizador activado en  $\text{H}_2$  entra en contacto con gas de síntesis, un gran número de "nódulos" de  $\text{FeC}_x$  aparecen rápidamente en la "cáscara" del  $\alpha\text{-Fe}$ . Las velocidades de

carburización diferentes entre los nanocristales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (activado en  $\text{H}_2/\text{CO}$ ) y los de "cáscara" de  $\alpha\text{-Fe}$  + "núcleo" de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (activado en  $\text{H}_2$ ) podrían explicarse por que la velocidad de carburización de los óxidos de metales está controlada por la difusión de oxígeno desde el "núcleo" del óxido hacia su superficie [39]. Este paso no se produce cuando los "nanocristales" de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  están cubiertos por una "cáscara" de  $\alpha\text{-Fe}$ . Como consecuencia, un mayor número de estos "nódulos", de un tamaño más pequeño, se podría obtener en la superficie del catalizador activado en  $\text{H}_2$  ("cáscara" de  $\alpha\text{-Fe}$  + "núcleo" de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que en la superficie del activado en  $\text{H}_2/\text{CO}$  (solo cristales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Por lo tanto, un mayor número de sitios para la absorción y la disociación del CO y trayectorias más cortas de difusión se obtienen cuando el  $\text{H}_2$  puro se utiliza en el tratamiento de la activación y por ende el catalizador será más activo. Esta conclusión tiene en cuenta el hecho de que las superficies de los pequeños "nódulos" con la composición  $\text{FeC}_x$  en las capas superficiales controlan las velocidades de la síntesis de Fischer-Tropsch independientemente de la naturaleza química del óxido residual o los "núcleos" de carburo [21]. De la misma manera, estos "nódulos" de carburo serían más inestables en contacto con  $\text{H}_2$  puro como ocurre en las experiencias de TPH, obteniéndose picos de hidrogenación a temperaturas más bajas.

La existencia de una muy delgada "cáscara" de  $\alpha\text{-Fe}$  en la superficie de un "núcleo" nanométrico de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y muy pequeños "nódulos" de carburos es coherente con el comportamiento superparamagnético mostrado por estas especies en los espectros Mössbauer a 298 K en los catalizadores frescos y usados.

Ambos puntos de vista se pueden conciliar si imaginamos que en la activación con  $\text{H}_2$  se produce un mayor número de más pequeños "nódulos" de carburo de hierro, con un menor número de planos cristalinos (100) expuestas a los gases reactivos.

### **Conclusiones parciales**

Como conclusiones del presente Capítulo pueden mencionarse las siguientes:

- Los test catalíticos de la presente tesis de llevarán a cabo a 703 K con una activación previa en H<sub>2</sub> puro en todos los casos ya que de esa manera se obtienen los catalizadores que producen mayor conversión de CO, mayor producción de hidrocarburos totales por gr de Fe y mayor relación Olefinas/Parafinas.
- El procedimiento de activación y el “trabajo” del catalizador bajo las condiciones de síntesis no alteran la ubicación de las especies de Fe. Las mismas siguen alojadas en el interior de los canales de la SBA-15 ya que en ningún momento experimentan sinterizado.
- La activación en H<sub>2</sub> puro conduce a la aparición de carburos de Fe más inestables y por ende más reactivos que cuando se utiliza H<sub>2</sub>:CO como atmósfera de activación.
- La mayor actividad del catalizador activado en H<sub>2</sub> puro es explicada a través de un modelo que permite concluir que este proceso generaría un mayor número de más pequeños nódulos de carburos de Fe con un menor número de planos cristalinos (100) expuestos a los gases reactivos.

## Referencias

- [1] R.B. Anderson, "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, New York (1984).
- [2] J.A. Amelse, J.B. Butt, L.H. Schwartz, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 558.
- [3] G.B. Raupp, W.N. Delgass, *J. Catal.* 58 (1979) 361.
- [4] J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, *J. Catal.* 72 (1981) 385.
- [5] J.P. Reymond, P. Meriadeau, S.J. Teichner, *J. Catal.* 75 (1982) 39.
- [6] F. Blanchard, J.P. Reymond, B. Pommier, S.J. Teichner, *J. Mol. Catal.* 17 (1982) 171.
- [7] R. Dictor, A.T. Bell, *J. Catal.* 97 (1986) 121.
- [8] M.D. Shroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Köhler, M.S. Harrington, N.B. Jackson, A.G. Sault, A.K. Datye, *J. Catal.* 156 (1995) 185.
- [9] S. Soled, E. Iglesia, R.A. Fiato, *Catal. Lett.* 7 (1990) 271.
- [10] C.S. Kuivila, P.C. Stair, J.B. Butt, *J. Catal.* 118 (1989) 299.
- [11] J.B. Butt, *Catal. Lett.* 7 (1990) 61.
- [12] H.W. Pennline, M.F. Zarochak, J. M. Stencel, J. R. Diehl, *Ing. ind. Chem. Res.* 26 (1987) 595.
- [13] D.B. Bukur, L. Nowicki, R.K. Manne, X. Lang, *J. Catal.* 155 (1995) 366.
- [14] D.B. Bukur, L. Nowicki and X. Lang, *Catal. Today* 24 (1995) 111.
- [15] R.J. O'Brien, L. Xu, R. L. Spicer, B.H. Davis, *Energy & Fuels* 10 (1996) 921.
- [16] R.J. O'Brien, L. Xu, R. L. Spicer, S. Bao, D.R. Milburn, B.H. Davis, *Catal. Today* 36 (1997) 325.
- [17] J. Xu and C.H. Bartholomew, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2392.
- [18] M. E. Dry, *Catalysis Science and Technology*, Chapt. 4, Vol 1 (1981) 159.
- [19] H. Pichler, H. Schulz, D. Kuhne, *Brennt.-Chem.* 49 (1968) 344.
- [20] J.H. Le Roux, L.J. Dry, *Appl. Chem. Biotechnol.* 24 (1974).
- [21] S. Li, W. Ding, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 85.
- [22] L.A. Cano, M.V. Cagnoli, N.A. Fellenz, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez and S.G. Marchetti, *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 105-110.

- [23] J.F. Bengoa, M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, L.V. Mogni, M.S. Moreno, S.G. Marchetti, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 153.
- [24] M.S. Moreno, M. Weyland, P.A. Midgley, J.F. Bengoa, M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, *Micron* 37 (2006) 52.
- [25] Røper, M., *"Catalysis in C1 Chemistry"*, W. Keim (Ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, 4 (1983) 41-88.
- [26] S.G. Marchetti, J.F. Bengoa, M.V. Cagnoli, A.M. Alvarez, N.G. Gallegos, A.A. Yeramían and R.C. Mercader, *Measurement Science and Technology* 7 (1996) 758.
- [27] F.J. Berry, S. Skinner, M.F. Thomas, *J. Phys.: Condens. Matter.* 10 (1998) 215.
- [28] S.Ch. Lin, J. Phillips, *J. Appl. Phys.* 58 (5) (1985) 1943.
- [29] B.S. Clausen, H. Topsøe, S. Mørup, *Appl. Catal.* 48 (1989) 327.
- [30] S. Mørup, H. Topsøe, J. Lipka, *J. Phys. Colloq.* 37 (1976) C6-287.
- [31] M. Pijolat, V. Perrichón, P. Bussiére, *J. Catal.* 107 (1987) 82.
- [32] R.B. Anderson, in: P.H. Emmett (Ed.), *Catalysis*, 4th ed., Van Nostrand-Reinhold, New York (1956) 29.
- [33] C.N. Satterfield, R.T. Hanlon, S.E. Tung, Z. Zou, G.C. Papaefthymiou, *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.* 25 (1986) 407.
- [34] H. Matsumoto, C.O. Bennett, *J. Catal.* 53 (1978) 331.
- [35] Ch-F. Huo, Y-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14713.
- [36] J.M. Gracia, F.F. Prinsloo, J. W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* 133 (2009) 257.
- [37] S. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5743.
- [38] N.B. Jackson, A.K. Datye, L. Mansker, R.J. O'Brien, B.H. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 501.
- [39] S.T. Oyama, J.C. Schlatter, J.E. Metcalfe, J.M. Jr. Lambert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1639.

# CAPITULO VI

## TEST DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD

Una vez elegidas las condiciones óptimas para la activación del sistema Fe-SBA-15 y la temperatura de reacción que lleva a los mejores resultados en la síntesis de Fischer-Tropsch, se testearán los catalizadores: Fe-SBA-15, Fe-Li-SBA-15, Fe-K-SBA-15, Fe-Cs-SBA-15 para la producción de hidrocarburos a partir del gas de síntesis ( $H_2/CO$ ) a presión atmosférica con el propósito de analizar el efecto que las propiedades estructurales logradas ejercen sobre la actividad y selectividad de los mismos. Una vez finalizada esta etapa se realizó otro conjunto de tests a 20 atmosferas con el objetivo de analizar el comportamiento catalítico de los sólidos en condiciones muy similares a las empleadas en la operación industrial.

En la primera sección de este capítulo se muestra como se obtuvieron estos parámetros imprescindibles para la evaluación de la "performance" catalítica, luego se presenta cómo estos valores se utilizan para el cálculo de parámetros de actividad y selectividad, para finalmente mostrar los resultados obtenidos con las síntesis. Utilizando los resultados de espectroscopía Mössbauer de los catalizadores activados y usados en la síntesis de Fischer-Tropsch para interpretar el comportamiento catalítico de los diferentes sólidos.

### **6.1 Condiciones operativas de los tests catalíticos**

Para las medidas a presión atmosférica se utilizó la unidad de reacción de nuestro laboratorio descrita en el apartado 2.2.1 y para la síntesis a alta presión se utilizó el equipo montado en las instalaciones del NUCAT (Núcleo de Catálise), Universidad Federal de Rio de Janeiro, Brasil como se describe en el ítem 2.2.3 de la presente Tesis. En ambos casos las masas de catalizador empleadas fueron del orden de 450 mg, la relación de alimentación fue de 2:1 ( $H_2:CO$ ), el caudal total fue de  $20\text{ cm}^3/\text{min}$  y con una velocidad espacial de  $1176\text{ h}^{-1}$ . Los catalizadores se activaron en el mismo reactor previo a la síntesis de Fischer-Tropsch en una corriente de  $60\text{ cm}^3/\text{min}$  de  $H_2$  puro, la temperatura del reactor se llevó desde ambiente hasta 703 K en 80 minutos, manteniéndose a esta temperatura durante 26 hs. Luego de estas 26 hs se cambia el flujo de  $H_2$  puro por la mezcla de reacción siendo este el tiempo cero de reacción. En todos los casos, la síntesis a presión atmosférica se realizó a 703 K y se extendió por

aproximadamente 3 días en forma continua, mientras la evaluación a 20 atm se realizó a 543 K y tiene una extensión de 2 días aproximadamente. Las diferencias en temperatura de reacción y extensión de la misma serán analizadas al discutir los resultados.

Al momento de analizar los productos obtenidos de la síntesis se utilizaron los cromatógrafos descritos en las secciones 2.2.2 (presión atmosférica) y 2.2.4 (alta presión) de esta Tesis. Para identificar y cuantificar cada producto obtenido previamente se utilizaron patrones de alcanos y alquenos a fin de identificar el tiempo de retención de cada hidrocarburo así como su factor de respuesta.

## 6.2 Cálculos de los factores de respuesta

Para calcular los factores de respuesta se utilizaron patrones Alltech-Scotty que contienen parafinas normales del rango C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y olefinas normales del rango C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. En los mismos todos los hidrocarburos tienen una concentración de aproximadamente 1000 ppm V/V en N<sub>2</sub>. 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 cm<sup>3</sup> de mezcla de patrones (volumen que se inyecta en el cromatógrafo). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.1.

Hidrocarburo	moles de hidrocarburo/cm <sup>3</sup> de patrón x10 <sup>8</sup>
<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 6.1** – Moles de hidrocarburos por cada 1 cm<sup>3</sup> de patrón.

A partir de estos valores y el área cromatográfica que produce cada uno es posible demostrar que la relación: (moles x PM)/cuentas para cada hidrocarburo, se mantiene constante a lo largo del rango C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> tanto para alcanos como alquenos [1]. El valor de esta relación para cada hidrocarburo de estos patrones se muestra en la Tabla 6.2. Puede verse la escasa diferencia que hay entre los valores y además puede inferirse que ese comportamiento constante continúa con los hidrocarburos superiores.

Hidrocarburo	[Moles x PM/cuentas] x10 <sup>12</sup>
<i>Metano</i>	10.3
<i>Etano</i>	9.9
<i>Etileno</i>	8.8
<i>Propano</i>	9.8
<i>Propeno</i>	9.1
<i>Butano</i>	9.7
<i>1-Buteno</i>	9.4
<i>Pentano</i>	9.7
<i>1-Penteno</i>	9.7
<i>Hexano</i>	10.6
<i>1-Hexeno</i>	10.4

**Tabla 6.2** – Factores de respuesta de los diferentes hidrocarburos.

Entonces, utilizando un promedio de estos valores al que llamaremos Factor de respuesta (f) es posible determinar a qué cantidad de moles corresponde el área cromatográfica de un determinado hidrocarburo realizando un simple cálculo:

$$\text{moles de } C_2H_{2n+2} = [(\text{cuentas/PM}) \text{ de } C_2H_{2n+2}] \times f$$

Es importante destacar que los valores mostrados en la Tabla 6.2 corresponden a conjuntos de inyecciones realizadas a lo largo de una semana durante la cual el cromatógrafo no fue apagado. Debido a que a lo largo del tiempo el equipo experimenta variaciones en su factor de respuesta, se busco minimizar los errores, realizando numerosas inyecciones de patrones al comienzo y al final de cada corrida para obtener el factor de respuesta asignable a esa corrida.

### **6.3 Cálculo de parámetros vinculados con la actividad y selectividad de los catalizadores**

#### **6.3.1 Cálculo de conversión**

La conversión de CO pudo determinarse experimentalmente utilizando los resultados de TCD con la expresión:

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

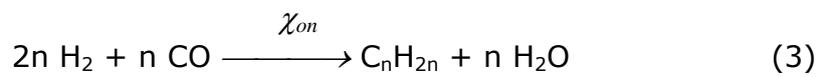
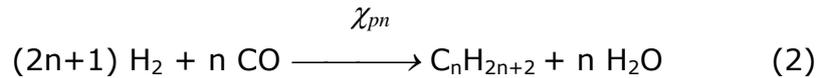
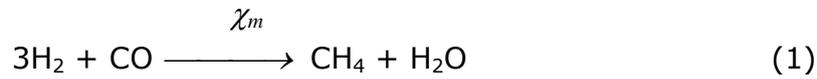
Pero la cantidad de puntos experimentales para conocer  $n_{CO}$  es escasa ya que el sistema montado permite realizar la determinación de hidrocarburos con FID o de CO con TCD en paralelo y los análisis de hidrocarburo requieren de un tiempo muy prolongado. Con el propósito de obtener los valores de conversión correspondientes a cada análisis de hidrocarburos se realizaron cálculos de conversión como se describe a continuación. Los valores experimentales se utilizaron para corroborar la confiabilidad de los valores calculados.

Para realizar los cálculos se utilizan las siguientes suposiciones:

- No se forman compuestos oxigenados.
- Pueden despreciarse las reacciones secundarias.
- En estado pseudo-estacionario todo el Fe capaz de carburizarse ya ha reaccionado y no ocurre consumo de CO por esta vía.

Por las condiciones de los tests catalíticos en la presente tesis, estas son buenas suposiciones.

Entonces de las posibles reacciones mencionadas en el punto 1.3.1 de esta Tesis solo se considerarán las siguientes:



Donde  $\chi_m$ ,  $\chi_{pn}$  y  $\chi_{on}$  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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  sin reaccionar, entonces:

$$n_T = n_T^\# + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

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:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - (3x_m + \sum_{n=2}^i (2n+1) \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^i 2n \cdot x_{on}) \quad (6)$$

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

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

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

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

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

Las sumatorias en la producción de hidrocarburos se extienden hasta el número de carbonos del hidrocarburo de mayor peso molecular sintetizado. Utilizando los resultados cromatográficos y como ya se explicó en este capítulo 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:

$$\frac{n_{H_2}^0}{n_{CO}^0} = \frac{2}{1} \quad (14)$$

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:

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

### 6.3.2 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:

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

Para un dado hidrocarburo  $C_n$ , la producción se obtiene a partir de la expresión:

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

donde:

$f_n$  = factor de respuesta de  $C_n$

$N$  = número de Avogadro.

$m_{Fe}$  = masa de Fe en cada catalizador utilizado 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:

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

Además, la suma de las producciones de las olefinas dividida por la suma de las producciones de las parafinas (sin metano) brinda la relación *Olefinas/Parafinas*.

### 6.4 Espectroscopia Mössbauer

De la misma manera que se describió en el Capítulo V se obtuvieron los espectros Mössbauer a 298 y 30 K de los catalizadores Fe-Li-SBA-15, Fe-K-SBA-15 y Fe-Cs-SBA-15 activados a tiempo cero de reacción (catalizadores

activados) en la atmósfera de reducción y usados después de alcanzar el estado pseudo-estacionario (24 h de reacción) en las condiciones de la síntesis de Fischer-Tropsch a 1 atm, sin que en ningún momento los mismos se contacten con aire, evitándose de esta manera cualquier posible reoxidación. Estos resultados serán evaluados con el propósito de determinar las especies de Fe presentes al tiempo cero de reacción y cuando se alcanza el estado estacionario de la misma, los posibles cambios en las especies y en los tamaños de cristal producidos por el tratamiento de activación en H<sub>2</sub> y de reacción en H<sub>2</sub>/CO y la influencia que sobre estas propiedades estructurales pueden ejercer los diferentes iones de los metales alcalinos presentes en el soporte. Esta información se analizará con el propósito de interpretar los resultados obtenidos en los tests catalíticos.

#### 6.4.1 Espectroscopia Mössbauer de los catalizadores activados

Los espectros y el análisis de los mismos para el caso del catalizador sin dopar, Fe-SBA-15, a tiempo cero de reacción ya fueron mostrados en el apartado 5.3.1. Por lo tanto, este ítem se centrará en el análisis de los espectros a tiempo cero de reacción de los catalizadores dopados.

Debido a que con los tres metales alcalinos a 298K las señales se encuentran fuertemente solapadas y concentradas casi totalmente en el centro (lo cual indicaría, en principio, relajación superparamagnética de las especies presentes) resulta aconsejable comenzar por analizar los espectros a 30K con el propósito de identificar las especies presentes con menor grado de incerteza.

Los tres espectros a 30K resultan extremadamente complejos por la cantidad de picos presentes y porque además existe relajación superparamagnética ya que el fondo aún se muestra curvado a esta temperatura (Figura 6.1). Con el propósito de intentar el ajuste se propusieron cinco sextupletes correspondientes a los cinco sitios de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bloqueada magnéticamente [2], un sextuplete de  $\alpha$ -Fe y dos dobletes de iones Fe<sup>+2</sup> ubicados en sitios tetraédricos y octaédricos de la SiO<sub>2</sub> siguiendo la misma metodología que con el catalizador sin dopante alcalino (capítulo V).

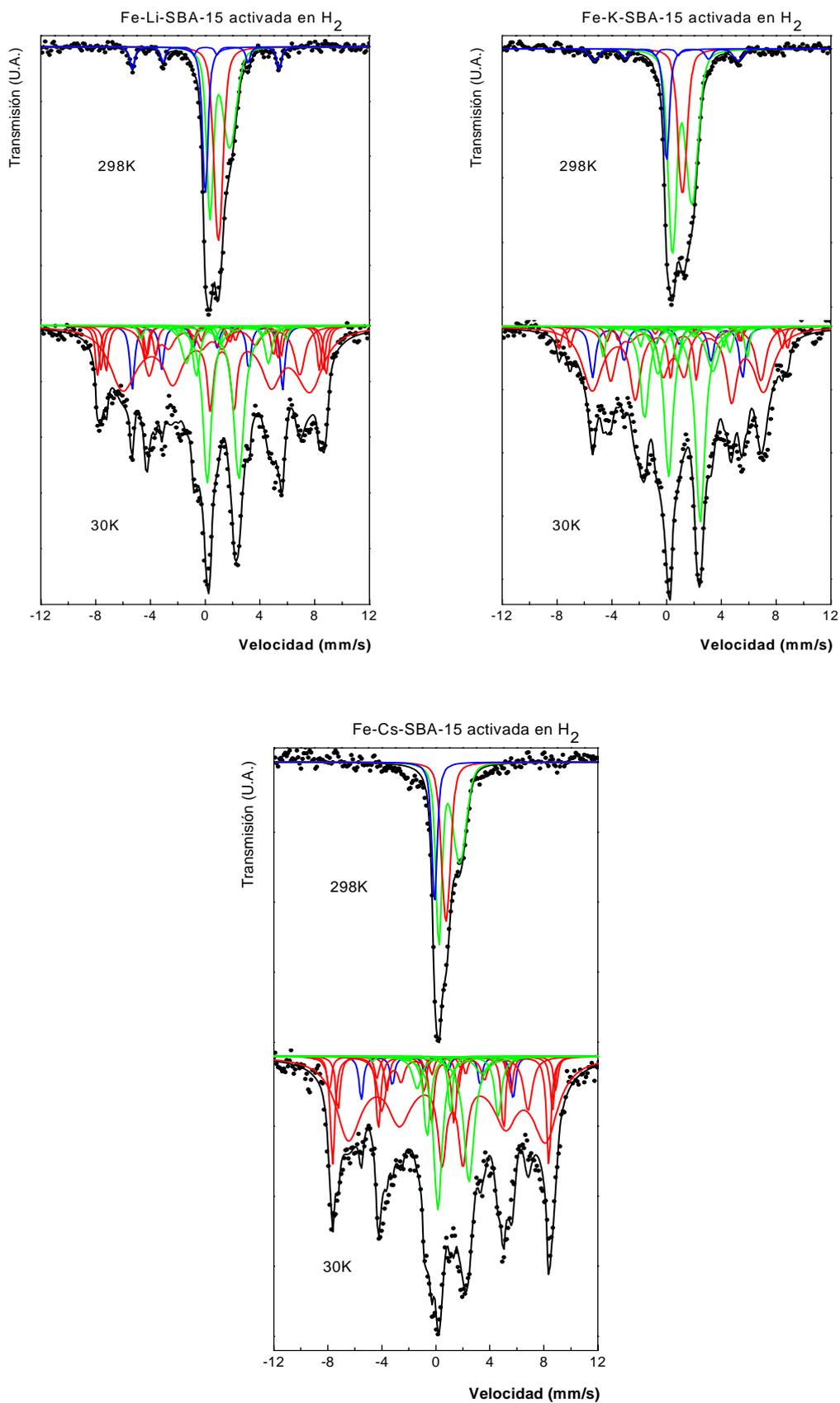


Figura 6.1 – Espectros Mössbauer a 298 y 30 K de los catalizadores activados.

Sin embargo, resultó evidente de estos ajustes que había varios picos del espectro experimental que no habían sido contemplados en las interacciones propuestas. Por este motivo fue necesario reformular el mismo teniendo en cuenta que una nueva especie se ha formado con respecto al sistema sin dopante. Considerando los constituyentes del catalizador y la historia del mismo se propuso que esta nueva especie es un silicato del tipo de la fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Por lo tanto, el ajuste se llevó a cabo de la siguiente manera (Tabla 6.3):

Los cinco sextupletes correspondientes a los cinco sitios de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bloqueada magnéticamente fueron tomados del trabajo de Berry y col. [2]. Algunos de los campos están algo disminuidos con respecto a los valores correspondientes a una  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  másica: entre 1 y 5 % la señal correspondiente al sitio tetraédrico de  $\text{Fe}^{+3}$ , 1% el sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{+3}$ -I, entre 1 y 4% el sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{+3}$ -II, entre 1 y 4 % el sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{+2}$ -I y entre 3 y 5% el sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{+2}$ -II según cuál sea el metal alcalino presente. Como todas son disminuciones pequeñas, las mismas pueden atribuirse a efectos de excitaciones magnéticas colectivas producidas por el pequeño tamaño de los cristalitas de esta especie [3].

Observando los espectros puede verse que los sextupletes de mayor campo hiperfino de la magnetita (correspondientes todos ellos a los diferentes sitios de  $\text{Fe}^{+3}$ ) se encuentran muy claramente definidos, lo cual implica que se habría logrado un completo "congelamiento" de su relajación magnética. En cambio el comportamiento de los sitios de menor campo hiperfino (correspondiente a los diferentes sitios de  $\text{Fe}^{+2}$ ) indicaría que dicho "congelamiento" no se ha completado, dado que en las regiones donde estos sextupletes aparecen, el fondo se encuentra curvado y los picos son más anchos. Por esta razón, a las señales correspondientes a estos dos sitios se las ajustó utilizando el modelo de relajación de dos estados propuesto por Blume y Tjon [4]. Puesto que la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  posee dos sub-redes magnéticas: una formada por los iones  $\text{Fe}^{+3}$  ubicados en los sitios tetraédricos y la otra por los iones  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+2}$  ubicados en los sitios octaédricos, este resultado indicaría que esta magnetita posee una menor constante de anisotropía magnética en la sub-red formada por los iones  $\text{Fe}^{+2}$ . El hecho de que esta magnetita tiene entre 12 y 25 % de  $\text{Fe}^{+3}$  y 75 y 88 % de  $\text{Fe}^{+2}$  (según el catión alcalino) estaría indicando que se trata de

una magnetita no estequiométrica reducida en "exceso".

T	Especies	Parámetros	Fe-SBA-15	Fe-Li-SBA-15	Fe-K-SBA-15	Fe-Cs-SBA-15
298 K	$\alpha$ -Fe	H (T)	-----	33.2 ± 0.2	32.6 ± 0.4	-----
		2 $\epsilon$ (mm/s)	-----	0.01 ± 0.06	-0.06 ± 0.08	-----
		$\delta$ (mm/s)	-----	0.03 ± 0.03	-0.01 ± 0.05	-----
	$\alpha$ -Fe (sp)	$\delta$ (mm/s)	0.06 ± 0.04	0.00 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.10 ± 0.03
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (sp)	$\delta$ (mm/s)	1.2 ± 0.2	0.97 ± 0.02	1.16 ± 0.02	0.75 ± 0.04
	Fe <sup>+2</sup> (SO) en SiO <sub>2</sub>	$\Delta$ (mm/s)	2.5 ± 0.1	-----	-----	-----
		$\delta$ (mm/s)	0.89 ± 0.04	-----	-----	-----
Fe <sup>+2</sup> (ST) en SiO <sub>2</sub>	$\Delta$ (mm/s)	0.60 ± 0.09	-----	-----	-----	
	$\delta$ (mm/s)	0.52 ± 0.07	-----	-----	-----	
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (sp)	$\Delta$ (mm/s)	-----	1.45 ± 0.03	1.44 ± 0.02	1.55 ± 0.05	
	$\delta$ (mm/s)	-----	1.08 ± 0.03	1.14 ± 0.02	1.00 ± 0.03	
30 K	$\alpha$ -Fe	H (T)	34.6 ± 0.4	34.1 ± 0.2	34.0 ± 0.2	34.9 ± 0.4
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio I	H (T)	47.4 ± 0.9	49.4 ± 0.2	47.4 (*)	49.6 ± 0.1
		H (T)	50.6 ± 0.5	51.8 ± 0.2	51.7 ± 0.3	52.0 ± 0.4
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio III	H (T)	43 ± 1	49.2 ± 0.2	48.0 ± 0.7	49.3 ± 0.3
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio IV	H (T)	48 ± 2	46.4 ± 0.4	47.6 ± 0.3	47.2 ± 0.5
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sitio V	H (T)	34.4 ± 0.9	34.2 ± 0.4	34.1 ± 0.3	35.0 ± 0.4
	Fe <sup>+2</sup> (SO) en SiO <sub>2</sub>	$\Delta$ (mm/s)	2.46 ± 0.09	-----	-----	-----
		$\delta$ (mm/s)	1.13 ± 0.05	-----	-----	-----
	Fe <sup>+2</sup> (ST) en SiO <sub>2</sub>	$\Delta$ (mm/s)	1.06 ± 0.08	-----	-----	-----
		$\delta$ (mm/s)	0.59 ± 0.04	-----	-----	-----
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -Sitio M <sub>1</sub>	H (T)	-----	32.9 ± 0.9	32.6 ± 0.3	32.9 (*)	
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -Sitio M <sub>2</sub>	H (T)	-----	11.7 (*)	11.7 (*)	11.7 (*)	

**Tabla 6.3** - Parámetros Mössbauer en atmósfera controlada de H<sub>2</sub> a 298 y 30 K de los catalizadores activados a tiempo cero de reacción.

H: campo hiperfino magnético en Teslas; 2 $\epsilon$ : corrimiento cuadrupolar;  $\delta$ : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos están referidos al  $\alpha$ -Fe a 298 K);  $\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar. (\*) Parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Sitio I: iones Fe<sup>+3</sup> en sitios tetraédricos

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Sitio II: iones Fe<sup>+3</sup> en sitios octaédricos-I

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Sitio III: iones Fe<sup>+3</sup> en sitios octaédricos-II

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Sitio IV: iones Fe<sup>+2</sup> en sitios octaédricos-I

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Sitio V: iones Fe<sup>+2</sup> en sitios octaédricos-II

Fe<sup>+2</sup>(SO) en SiO<sub>2</sub>: iones Fe<sup>+2</sup> en sitios octaédricos de la pared de SiO<sub>2</sub>

Fe<sup>+2</sup>(ST) en SiO<sub>2</sub>: iones Fe<sup>+2</sup> en sitios tetraédricos de la pared de SiO<sub>2</sub>

El sexto sextuplete posee parámetros hiperfinos típicos del  $\alpha$ -Fe.

El resto de las señales se pueden asignar a iones Fe<sup>+2</sup> ubicados en los sitios M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> de un silicato del tipo de la fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) en base a los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos como se describe más abajo. La fayalita cristaliza en el sistema ortorrómbico y la estructura puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto distorsionado de iones oxígeno. La mitad de los huecos octaédricos es ocupada por iones Fe<sup>+2</sup> y un octavo de los huecos tetraédricos por iones Si<sup>+4</sup>. El Fe<sup>+2</sup> ocupa dos

sitios cristalográficamente distintos denominados  $M_1$  y  $M_2$ . De acuerdo con la bibliografía [5, 6] a temperatura ambiente la señal obtenida es un doblete asimétrico con diferente ancho de línea e intensidad, lo que indica la presencia de dos dobletes correspondientes a ambos sitios. Sin embargo, se solapan en tal extensión que no pueden ser separados en el análisis del espectro. Por debajo de 65 K la fayalita se ordena magnéticamente produciendo dos diagramas magnéticos distintos. El ajuste a 30 K se realizó con un sextuplete y un octeto sin distribución de parámetros hiperfinos. El sitio  $M_2$  produce ocho líneas porque el gradiente cuadrupolar eléctrico es tan intenso (debido a la distorsión del sitio) que ya no puede ser considerado como una perturbación del campo hiperfino magnético. Como consecuencia los números cuánticos magnéticos dejan de ser "buenos" números, entonces las reglas de selección de los tránsitos (que indican que  $\Delta m$  debe ser igual a 0 ó  $\pm 1$ ) también dejan de ser válidas y es posible que ocurran tránsitos prohibidos (en este caso con  $\Delta m = \pm 2$ ). Para realizar el ajuste se utilizaron 8 líneas lorentzianas que luego se combinaron para generar los correspondientes parámetros hiperfinos. Para realizar la combinación de las líneas se utilizó la metodología propuesta por Kündig [7], quien obtuvo gráficos que permiten evaluar  $H$  y  $2\varepsilon$  para cualquier combinación de valores de campo magnético y gradiente cuadrupolar eléctrico. Los parámetros hiperfinos obtenidos para ambas señales magnéticas (sextuplete y octeto) son aceptablemente coincidentes con los valores mostrados en la bibliografía para  $Fe_2SiO_4$  [6].

La conclusión es que se ha formado un compuesto superficial del tipo de la fayalita en las paredes de los poros de la SBA-15 debido a una muy importante difusión de iones  $Fe^{+2}$  dentro de las mismas durante la etapa de reducción en corriente de  $H_2$ . Es posible concluir que la migración ocurre durante la reducción y compite con la obtención de  $\alpha$ -Fe porque como se recordará el porcentaje de  $Fe^{+3}$  difundido en las paredes de los precursores es del orden del 5% (con excepción de Fe-Li-SBA-15 que alcanza al 14%). Es interesante destacar que la cantidad total de  $Fe^{+2}$  difundida dentro de la pared del soporte es del orden de la detectada en el catalizador de Fe-SBA-15 (en el caso del K) o menor (en el caso del Li y el Cs). Sin embargo, cuando el promotor alcalino no se encuentra presente, los iones  $Fe^{+2}$  no son capaces de acoplarse magnéticamente a baja temperatura. Este hecho haría

presumir que en Fe-SBA-15 la distancia interatómica entre los iones es más elevada que en los catalizadores promovidos con los metales alcalinos. Como las cantidades totales de carga de Fe, de iones  $\text{Fe}^{+2}$  y las superficies específicas de los soportes son semejantes se puede deducir que en Fe-SBA-15 debiera haber una distribución homogénea de iones  $\text{Fe}^{+2}$  en el interior de las paredes de  $\text{SiO}_2$ ; en cambio en los catalizadores promovidos existirían regiones donde el  $\text{Fe}^{+2}$  se concentra (lográndose el acoplamiento magnético al bajar la temperatura). Es posible especular que esta distribución heterogénea del  $\text{Fe}^{+2}$  en presencia del promotor sería motivada por la existencia de iones del metal alcalino ubicados en el interior de las paredes (lo cual es coherente con los resultados de XPS, de dispersión calculado utilizando TPD de  $\text{CO}_2$  y con el método de preparación de los soportes dopados). En aquellas regiones donde existen cationes alcalinos dentro de las paredes, los iones  $\text{Fe}^{+2}$  serían repelidos y por lo tanto se concentrarían en otras zonas, la concentración local aumentaría y se favorecería el acoplamiento magnético con formación de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Los diferentes comportamientos de reducción a alta temperatura mostrados en los ensayos de TPR apoyan estas especulaciones. Recuérdese que en el capítulo IV se postergó el análisis de los picos de TPR de alta temperatura ya que en esa instancia no se contaba con elementos suficientes para identificar a que especie corresponderían esos consumos de  $\text{H}_2$ . A la luz de las caracterizaciones de los catalizadores activados frescos puede concluirse que se trata de la reducción del  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . La situación es diferente en el caso del catalizador sin dopar, donde en lugar de un pico definido se detecta el comienzo de una ancha banda de consumo de  $\text{H}_2$ . El pico no resultaría definido ya que en lugar de reducirse un verdadero compuesto ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) se van reduciendo paulatinamente iones  $\text{Fe}^{+2}$  aislados en sitios octaédricos y/o tetraédricos de la  $\text{SiO}_2$ .

Es importante aclarar que debido a la extrema complejidad de los espectros Mössbauer, con una enorme cantidad de interacciones, durante el proceso del ajuste en los sextupletes solo se liberaron los campos hiperfinos con el propósito de reducir el número de grados de libertad del sistema. Esta metodología se basa en el criterio de que si las especies propuestas son las correctas,  $\delta$  y  $2\epsilon$  de los sextupletes no debieran variar con respecto a los de la bibliografía, en cambio los campos hiperfinos sí pueden cambiar por

efecto del tamaño de cristal.

Todas las especies de Fe identificadas a baja temperatura son detectadas en los espectros Mössbauer a 298K, solo que las mismas se encuentran en régimen de relajación superparamagnética. Así, los espectros con los tres dopantes fueron ajustados con un doblete y dos singletes (Figura 6.1, Tabla 6.3). El singlete de mayor  $\delta$  puede asignarse a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  superparamagnética [8]. El singlete restante puede asignarse a  $\alpha$ -Fe superparamagnético, [9]. Por otro lado, el doblete asimétrico fue ajustado con una distribución de desdoblamiento cuadrupolar y solo se logró un buen ajuste cuando se propuso una correlación entre  $\Delta$  y  $\delta$ . Los parámetros hiperfinos y las características del espectro son coincidentes con lo encontrado en la bibliografía para  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  a 298 K [5,6], ya que a temperatura ambiente la señal obtenida para este compuesto es un doblete asimétrico con diferente ancho de línea e intensidad, lo que indica la presencia de dos dobletes correspondientes a los sitios  $M_1$  y  $M_2$ . Sin embargo, estos se solapan en tal extensión que no pueden ser distinguidos en el análisis del espectro.

Finalmente, en los catalizadores promovidos con Li y K se detecta un pequeño sextuplete que posee parámetros hiperfinos característicos de  $\alpha$ -Fe. En el caso del Cs es probable que dicho bloqueo comience a insinuarse a esta temperatura, ya que sobre el lado de las velocidades negativas del espectro el ajuste pareciera indicar que otra señal está presente, pero se encuentra tan poco definida que no es aconsejable introducir otra interacción. Debe recordarse que en este catalizador es donde se detectó el menor porcentaje de  $\alpha$ -Fe a 30K.

En conclusión, al igual que en el catalizador sin promover, en los tres catalizadores activados frescos se detectan  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la difusión de  $\text{Fe}^{+2}$  dentro de las paredes de la SBA-15. Sin embargo, algunas diferencias deben ser destacadas (Tabla 6.4):

1) La presencia de los metales alcalinos dificulta la reducibilidad del Fe, disminuyendo el porcentaje de  $\alpha$ -Fe y aumentando el de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que es un intermediario en las etapas de reducción. Este efecto es particularmente notorio en el caso del Cs. Otros autores han encontrado un efecto similar [10]. Este resultado permite inferir que existe una interacción Metal alcalino superficial-especie de Fe.

2) En presencia de los iones alcalinos, los iones  $\text{Fe}^{+2}$  difundidos dentro de

las paredes de la SBA-15 se encuentran lo suficientemente próximos como para acoplarse magnéticamente y formar un verdadero silicato ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) en lugar de iones  $\text{Fe}^{+2}$  paramagnéticos aislados. En párrafos previos se dio una probable explicación para este comportamiento.

Finalmente, el hecho de que en los tres catalizadores promovidos casi la totalidad de las especies de Fe presentes manifiestan comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente indica que el proceso de activación no ha producido migración de los cristales hacia fuera de los canales de la SBA-15 y que tampoco ha ocurrido sinterizado de los mismos. Este comportamiento es idéntico al detectado previamente en el sistema sin promover.

Especies (%)	Fe-SBA-15	Fe-Li-SBA-15	Fe-K-SBA-15	Fe-Cs-SBA-15
$\alpha\text{-Fe}$	$11 \pm 2$	$7 \pm 1$	$8 \pm 1$	$3 \pm 1$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$42 \pm 13$	$65 \pm 6$	$51 \pm 2$	$74 \pm 4$
$\text{Fe}^{+2}$	$47 \pm 4$	---	---	---
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	---	$22 \pm 4$	$41 \pm 4$	$23 \pm 5$

**Tabla 6.4** - Porcentaje de especies de hierro en los catalizadores activados obtenidos a partir de los espectros Mössbauer en atmósfera controlada evaluados a 30K.

#### 6.4.2 Espectroscopia Mössbauer de los catalizadores usados

De la misma manera que se describió en el Capítulo V y en el ítem precedente, se obtuvieron los espectros Mössbauer a 298 y 30 K de los catalizadores empleados en la síntesis de Fischer-Tropsch durante 24 h de reacción continua (catalizadores usados) en la atmósfera de la reacción, sin que en ningún momento los mismos se contacten con aire, evitándose de esta manera cualquier posible reoxidación (Figura 6.2). Se eligió este tiempo ya que, como se verá a continuación, es el necesario para que la mayoría de los catalizadores alcancen un estado pseudo-estacionario. Estos resultados serán evaluados con el propósito de determinar las especies de Fe presentes en el catalizador "trabajando", los posibles cambios de tamaños de cristal producidos por la atmósfera de la reacción y la influencia que sobre estas propiedades estructurales pueden ejercer los diferentes iones de los metales alcalinos presentes en el soporte.

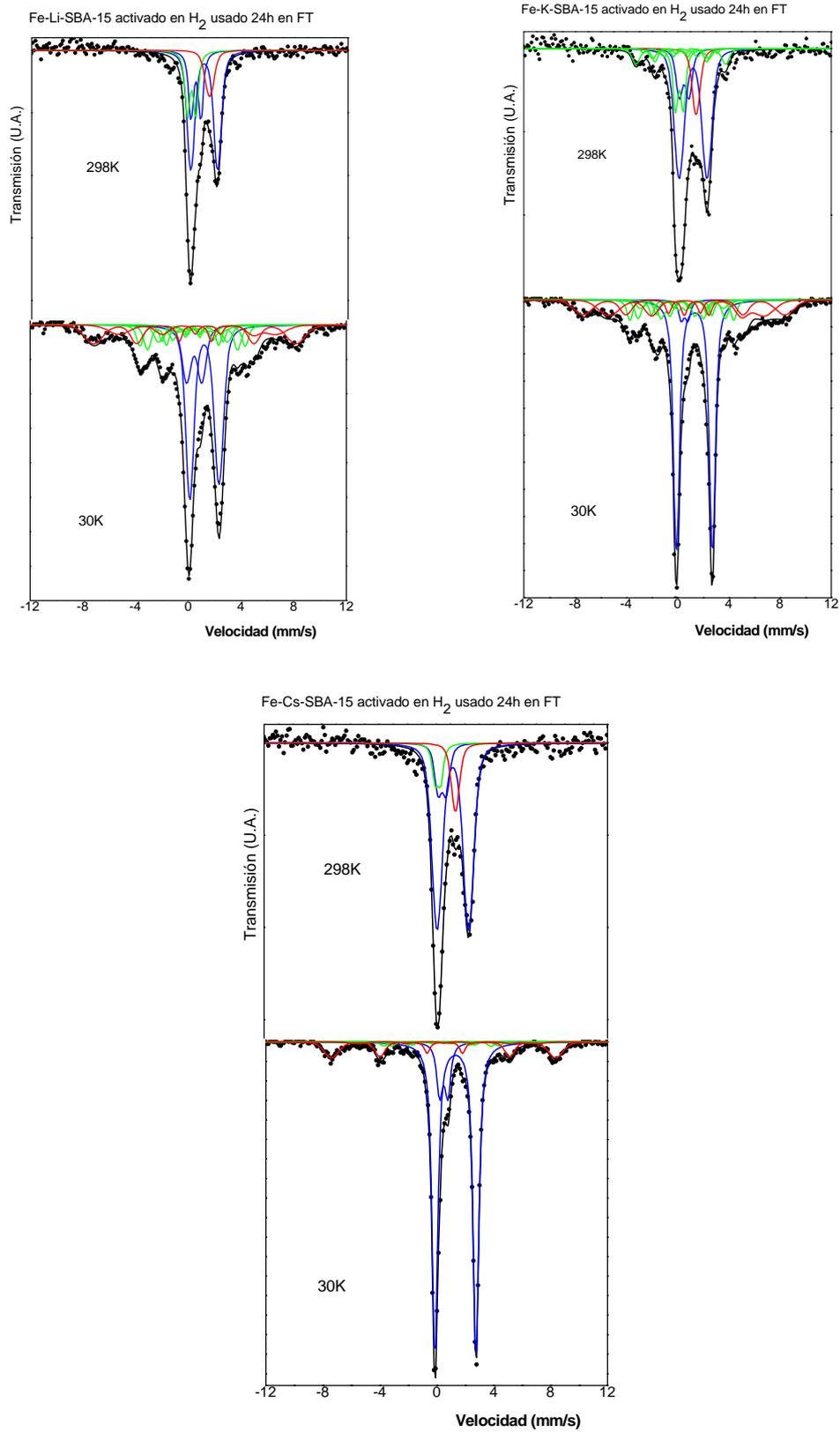


Figura 6.2 – Espectros Mössbauer a 298 y 30 K de los catalizadores usados en Fischer-Tropsch por 24 hs.

Debido a que con los tres metales alcalinos a 298K, al igual que sucede con los precursores y los catalizadores frescos, las señales se encuentran fuertemente solapadas y concentradas casi totalmente en el centro (lo cual indicaría, en principio, relajación superparamagnética de las especies presentes) resulta aconsejable comenzar por analizar los espectros a 30K con el propósito de identificar las especies presentes con menor grado de incerteza.

T	Especies	Parámetros	Fe-SBA-15	Fe-Li-SBA-15	Fe-K-SBA-15	Fe-Cs-SBA-15
298 K	carburos ( $\chi+\varepsilon'$ )(sp)	$\Delta$ (mm/s)	$0.4 \pm 0.1$	$0.64 \pm 0.05$	$0.61 \pm 0.07$	$0.4 \pm 0.1$
		$\delta$ (mm/s)	$0.2 \pm 0.1$	$0.13 \pm 0.06$	$0.14 \pm 0.09$	$0.1 \pm 0.1$
	Fe <sup>2+</sup> (SO) en SiO <sub>2</sub>	$\Delta$ (mm/s)	$1.75 \pm 0.06$	$2.02 \pm 0.08$	$2.2 \pm 0.2$	$2.20 \pm 0.06$
		$\delta$ (mm/s)	$1.09 \pm 0.03$	$1.09 \pm 0.04$	$1.21 \pm 0.09$	$1.19 \pm 0.03$
	Fe <sup>2+</sup> (ST) en SiO <sub>2</sub>	$\Delta$ (mm/s)	$0.57 \pm 0.08$	$0.7 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.4$	$0.57 (*)$
		$\delta$ (mm/s)	$0.47 \pm 0.07$	$0.46 \pm 0.07$	$0.5 \pm 0.2$	$0.4 \pm 0.1$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (sp)	$\delta$ (mm/s)	$1.27 \pm 0.04$	$1.5 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$1.37 \pm 0.06$
Carburo $\chi$ -Sitio I+Carburo $\varepsilon'$ - Sitio II Carburo $\chi$ -Sitio II Carburo $\chi$ -Sitio III	H(T)	-----	-----	$18 \pm 2$	-----	
	H(T)	-----	-----	$21.6 \pm 0.9$	-----	
	H(T)	-----	-----	$14 \pm 1$	-----	
30 K	Carburo $\chi$ -Sitio I	H (T)	$21.6 \pm 0.2$	$21.2 \pm 0.4$	$21.1 \pm 0.4$	$21.6 (*)$
	Carburo $\chi$ -Sitio II+Carburo $\varepsilon'$ - Sitio I	H (T)	$25.0 \pm 0.1$	$24.8 \pm 0.4$	$25.1 \pm 0.3$	$25 (*)$
	Carburo $\chi$ -Sitio III	H (T)	$12.8 (*)$	$10.3 (*)$	$10.3 \pm 0.4$	nd
	Carburo $\varepsilon'$ -Sitio II	H (T)	$18.6 (*)$	$16.2 \pm 0.6$	$20 \pm 1$	nd
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> promedio pesado sitios I+II+III	H (T)	$51.3 \pm 0.4$	$47.6 \pm 0.5$	$48.9 \pm 0.5$	$48.8 \pm 0.4$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> promedio pesado sitios IV+V	H (T)	$39.0 \pm 0.3$	$36.9 (*)$	$37.6 \pm 0.6$	$39.0 (*)$
	Fe <sup>2+</sup> (SO) en SiO <sub>2</sub>	$\Delta$ (mm/s)	$2.35 \pm 0.03$	$2.21 \pm 0.02$	$2.81 \pm 0.01$	$2.89 \pm 0.01$
$\delta$ (mm/s)		$1.26 \pm 0.02$	$1.23 \pm 0.01$	$1.31 \pm 0.01$	$1.32 \pm 0.01$	
Fe <sup>2+</sup> (ST) en SiO <sub>2</sub>	$\Delta$ (mm/s)	$0.84 (*)$	$1.16 \pm 0.07$	$0.52 (*)$	$0.57 \pm 0.03$	
	$\delta$ (mm/s)	$0.56 (*)$	$0.46 \pm 0.03$	$0.55 (*)$	$0.49 \pm 0.02$	

**Tabla 6.5** - Parámetros Mössbauer a 298 y 30 K de los catalizadores usados

H: campo hiperfino magnético en Teslas;  $2\varepsilon$ : corrimiento cuadrupolar;  $\delta$ : corrimiento isomérico;  $\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar. (\*) Parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

Fe<sup>2+</sup>(SO) en SiO<sub>2</sub>: iones Fe<sup>2+</sup> en sitios octaédricos de la pared de SiO<sub>2</sub>

Fe<sup>2+</sup>(ST) en SiO<sub>2</sub>: iones Fe<sup>2+</sup> en sitios tetraédricos de la pared de SiO<sub>2</sub>

nd: no detectado

Considerando que el aspecto de los espectros a 30 K muestra similitudes con el correspondiente a Fe-SBA-15 usado durante 24 h se propuso un

ajuste con las mismas interacciones: dos dobletes y seis sextupletes con pequeñas distribuciones de campos hiperfinos. Los dos dobletes pueden asignarse a iones  $\text{Fe}^{+2}$  en sitios tetraédricos (el de menor  $\delta$  y menor  $\Delta$ ) y en sitios octaédricos superficiales de las paredes de  $\text{SiO}_2$  (Tabla 6.5). Son los llamados sitios Q1 y Q2 respectivamente, del trabajo de Clausen y colaboradores [9]. Es importante recordar que en los catalizadores activados frescos los iones  $\text{Fe}^{+2}$  forman un compuesto superficial del tipo de la fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) mientras que en los usados se encuentran como iones paramagnéticos aislados. Esto permite concluir que estos iones son móviles, habiéndose favorecido en las condiciones de la síntesis de Fischer-Tropsch una redistribución más homogénea. Como consecuencia de esto último, las distancias interatómicas han aumentado, los acoplamientos magnéticos no resultan posibles y en lugar de detectarse un compuesto tipo fayalita se detectan iones paramagnéticos aislados. Una diferencia muy importante entre el catalizador promovido con K y los dopados con Li y Cs es que en el primero el porcentaje de  $\text{Fe}^{+2}$  alojado en la pared de la SBA-15 durante las condiciones de operación catalítica no cambia con respecto al catalizador fresco. En cambio, con el Li el porcentaje de iones  $\text{Fe}^{+2}$  prácticamente se duplica durante las condiciones de síntesis de Fischer-Tropsch ( $22 \pm 4$  % para el catalizador fresco vs  $49 \pm 2$  % para el catalizador usado) y con el Cs se cuadruplica ( $23 \pm 5$  % para el catalizador fresco vs.  $80 \pm 3$  % para el catalizador usado) (Tabla 6.6). Debe destacarse que estos iones resultarán inactivos en la síntesis de Fischer-Tropsch, razón por la cual esta propiedad, producida por la presencia del Li y del Cs, es indeseable. Otro aspecto que se desprende del análisis de los parámetros hiperfinos de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  ubicados en los sitios octaédricos de la  $\text{SiO}_2$  (el doblete más intenso, mejor definido y por lo tanto el que produce los parámetros con menor error) en los catalizadores promovidos con K y Cs es que estos sitios se encuentran fuertemente distorsionados en comparación con el sistema Fe-SBA-15, ya que su desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta$  está significativamente aumentado. Esto indicaría que la presencia de los iones alcalinos dentro de la red de la  $\text{SiO}_2$  ha afectado fuertemente su estructura, confirmando que efectivamente parte del metal alcalino se ubica dentro de la pared de la SBA-15. Este efecto no se registra cuando el promotor es el Li, indicando que una

cantidad mucho menor de este ión se alojaría en las paredes del soporte. Estos resultados son congruentes con aquellos obtenidos a partir de TPD de CO<sub>2</sub>, XPS y TPR.

Cuatro sextupletes fueron asignados a los sitios I, II y III del carburo  $\chi$  [11] y a los sitios I y II del carburo  $\epsilon$ -Fe<sub>2.2</sub>C [12] (Tabla 6.5). El sitio II del carburo  $\chi$  y el sitio I del carburo  $\epsilon$  presentan señales superpuestas para un campo hiperfino de  $H \approx 25$  T a baja temperatura. Por este motivo, los dos carburos se simularon con cuatro sextetes en lugar de cinco. En el caso del catalizador promovido con Cs, las cantidades de carburo detectadas son muy pequeñas y las señales correspondientes al sitio III del carburo  $\chi$  y al sitio II de carburo  $\epsilon$  se encuentran por debajo del límite de error. Por lo tanto, se considera que estas dos señales no son detectadas en el ajuste. Cuando se analizan las cantidades totales de carburos que se han formado se observa que en el caso de los promotores de Li y K los valores detectados ( $27 \pm 5$  % y  $24 \pm 1$  % respectivamente) superan al valor de  $\alpha$ -Fe identificado en los catalizadores frescos ( $7 \pm 1$  % y  $8 \pm 1$  % respectivamente) de manera que podría concluirse que este carburo proviene no sólo del  $\alpha$ -Fe sino también de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> la cual ha disminuido. Algo similar ocurrió en el catalizador sin promover. En cambio, cuando el promotor usado fue el Cs, la cantidad total de carburo detectada,  $4 \pm 2$  % se corresponde con la cantidad de  $\alpha$ -Fe identificada en el catalizador fresco, de manera que podría concluirse que este carburo proviene exclusivamente del hierro metálico.

Especies (%)	Fe-SBA-15	Fe-Li-SBA-15	Fe-K-SBA-15	Fe-Cs-SBA-15
Fe <sup>+2</sup>	34 ± 2	49 ± 2	47 ± 1	80 ± 3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	27 ± 2	24 ± 3	29 ± 1	16 ± 3
$\chi$ -Fe <sub>2</sub> C <sub>5</sub> + $\epsilon$ -Fe <sub>2.2</sub> C	39 ± 5	27 ± 5	24 ± 1	4 ± 2

**Tabla 6.6** – Porcentajes de las especies de Fe en los catalizadores en el estado pseudo-estacionario obtenidos de los espectros Mössbauer a 30K.

Finalmente, los últimos dos sextupletes fueron asignados a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Tabla 6.5). Debido al pequeño porcentaje en que se encuentra esta especie se

utilizaron dos sitios en lugar de cinco. Cada uno de ellos es un promedio pesado, según las poblaciones de cada uno de los iones:

28% sitio tetraédrico de  $\text{Fe}^{+3}$ : 24 % sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{+3}$ -I: 23% sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{+3}$ -II para los sitios de  $\text{Fe}^{+3}$ .

15 % sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{+2}$ -I: 10 % sitio octaédrico de  $\text{Fe}^{+2}$ -II para los sitios de  $\text{Fe}^{+2}$ . Todos los valores utilizados se tomaron del trabajo de Berry y colaboradores [2].

A diferencia de lo detectado en los catalizadores frescos (donde la magnetita está reducida en exceso y sólo se detecta un 24 % de  $\text{Fe}^{+3}$  en Fe-Li-SBA-15, un 12 % de  $\text{Fe}^{+3}$  en el caso de Fe-K-SBA-15 y un 25 % en Fe-Cs-SBA-15), en los catalizadores usados la magnetita ha experimentado una oxidación. Así, el  $\text{Fe}^{+3}$  aumentó al 63 % con el promotor de Li, al 46% con el K y al 89% con el Cs. La atmósfera existente en la síntesis de Fischer-Tropsch puede resultar reductora u oxidante según las relaciones de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  existentes, las cuales a su vez dependerán en mayor medida del grado de conversión y de la mayor o menor importancia de las reacciones secundarias de "water gas shift" y de Boudouard. Los presentes resultados indicarían que con estos catalizadores, durante el test catalítico, la atmósfera de reacción ha resultado oxidante.

Con respecto a los espectros obtenidos a 298K, como ya se mencionó, las señales se encuentran fuertemente solapadas y concentradas en la región central. Por este motivo se ajustaron con tres dobletes y un singlete de igual manera que en Fe-SBA-15. Sin embargo, resultó claro que en Fe-K-SBA-15 existían pequeñas interacciones magnéticas que no habían sido consideradas. Por lo tanto, para este catalizador se agregaron tres sextupletes a las señales anteriores.

Los dos dobletes de mayor corrimiento isomérico pueden asignarse a iones  $\text{Fe}^{+2}$  paramagnéticos en sitios tetraédricos (el de menor  $\delta$  y menor  $\Delta$ ) y en sitios octaédricos superficiales de las paredes de  $\text{SiO}_2$  (Tabla 6.5). Son los llamados sitios Q1 y Q2 respectivamente, del trabajo de Clausen y colaboradores [9].

El doblete de menor corrimiento isomérico puede asignarse a carburo superparamagnético, tiene un  $\delta$  adecuado y un valor muy pequeño de  $\Delta$  (Tabla 6.5).

El singlete puede asignarse a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  superparamagnética [8] (Tabla 6.5).

En el caso de Fe-K-SBA-15, los tres sextupletes pueden ser asignados a los sitios I, II y III del carburo  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub> [11] y al sitio II del carburo  $\epsilon$ '-Fe<sub>2.2</sub>C [12]. Este último se superpone con el sitio I del carburo  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub> a 298K. La presencia de una fracción de carburos que representa un  $16 \pm 8$  % y cuya señal se encuentra bloqueada magnéticamente a 298K es coherente, dentro de los errores experimentales, con el resultado obtenido con el catalizador fresco (a tiempo cero de reacción) el cual presentó un  $7 \pm 1$  % de  $\alpha$ -Fe bloqueado magnéticamente a esta misma temperatura. Por lo tanto, esta pequeña fracción provendría de la carburización de éste  $\alpha$ -Fe que probablemente ha migrado fuera de los canales de la SBA-15.

Por lo tanto, la totalidad de las especies de Fe detectadas a 30 K también se identifican a 298 K, con comportamiento superparamagnético y paramagnético. Además, en el caso de Fe-K-SBA-15 se detecta una pequeña fracción bloqueada magnéticamente.

En conclusión, al igual que en el catalizador sin promover, en los tres catalizadores usados durante 24 h en las condiciones de síntesis de Fischer-Tropsch se detectan mezclas de carburos  $\epsilon$ '-Fe<sub>2.2</sub>C y  $\chi$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y la difusión de iones Fe<sup>+2</sup> dentro de las paredes de la SBA-15. Sin embargo, algunas diferencias deben ser destacadas (Tabla 6.6):

- la presencia del Cs ejerce un fuerte efecto negativo sobre las propiedades estructurales ya que el Fe migra mayoritariamente dentro de la pared del soporte tornándose inactivo para la síntesis de Fischer-Tropsch
- los iones Fe<sup>+2</sup> difundidos dentro de las paredes de la SBA-15 se redistribuyen mostrando movilidad y como resultado de la misma desaparece la fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) y en su lugar sólo se detectan iones Fe<sup>+2</sup> paramagnéticos aislados de igual manera que en el catalizador sin promover.
- los entornos de los sitios octaédricos de la SiO<sub>2</sub> dopada con K y Cs se encuentran mucho más distorsionados que la SBA-15 sin dopar, indicando la existencia de iones alcalinos en el interior de las paredes del soporte. Este efecto no se detecta cuando el dopante es el Li.

Los cambios registrados indican que al igual que el catalizador sin dopar, los sólidos se están modificando de manera permanente a lo largo de la reacción, siendo especialmente sensibles a fluctuaciones en las relaciones

de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$ . De alguna manera puede decirse que los catalizadores están "vivos" durante la síntesis de Fischer-Tropsch.

Finalmente, el hecho de que en los tres catalizadores promovidos casi la totalidad de las especies de Fe presentes manifiestan comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente indica que el proceso de activación no ha producido migración de los cristales hacia fuera de los canales de la SBA-15 y por lo tanto no ha ocurrido sinterizado de los mismos. Este comportamiento es idéntico al detectado previamente en el sistema sin promover. En el caso del catalizador promovido con K se detecta un pequeño porcentaje, del orden del 10%, de carburos que se ubicarían fuera de los canales.

#### **6.5 Resultados de la síntesis de Fischer-Tropsch a presión atmosférica**

Los productos detectados bajo las condiciones de reacción seleccionadas a presión atmosférica, fueron alcanos y alquenos hasta carbono 22. En ningún caso se encontraron compuestos oxigenados.

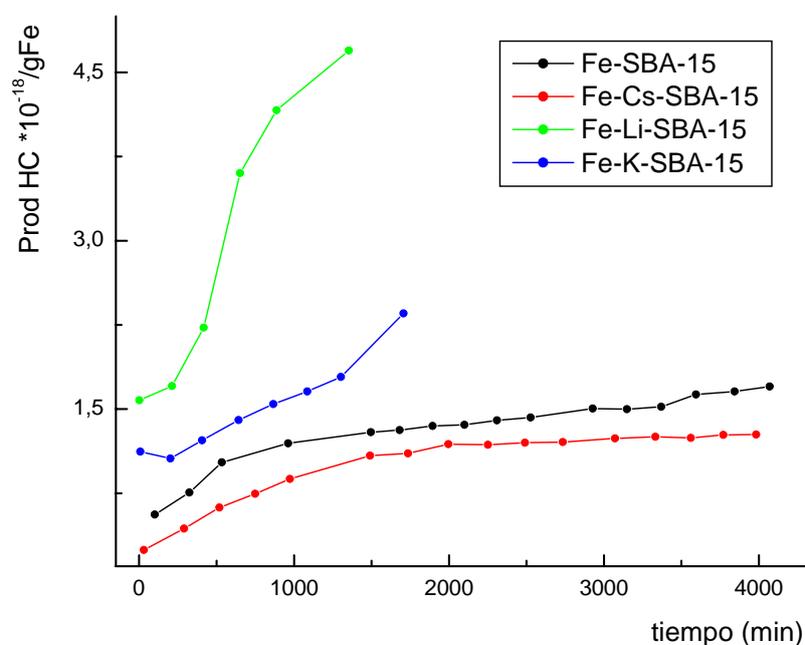
En la Figura 6.3 se muestra la producción de hidrocarburos totales por gramo de Fe versus el tiempo de reacción para cada uno de los catalizadores evaluados y en la Figura 6.4 se muestra el cálculo de las conversiones a distintos tiempos de reacción para los cuatro catalizadores.

En ambas figuras puede apreciarse que para los casos de Fe-Li-SBA-15 y Fe-K-SBA-15 se han registrado menos puntos experimentales que con los demás catalizadores. Esto se debe a que cuando estos dos sólidos fueron testeados en reacción produjeron un aumento paulatino de la presión del sistema. Esta alcanzó un valor de alrededor de 4 atm al cabo de aproximadamente 24 hs de reacción. Como se discutirá más adelante se estima que la presencia de los metales alcalinos en la superficie favorece la disociación del CO aumentando la conversión del mismo. Pero, simultáneamente con esta mejora, también se benefician reacciones secundarias tales como la reacción de Boudouard, la cual además es asistida por la alta temperatura de síntesis que ha sido necesario emplear por las causas discutidas en el Capítulo V. Como ya se mencionó, esta reacción produce carbón, el cual va obstruyendo el lecho catalítico, aumenta

la pérdida de carga del mismo y por ende la presión. Confirmando esta apreciación, al desarmar el reactor luego de finalizado el test, se encontró una masa de carbón compacta en el lecho catalítico. Además, durante el transcurso de la corrida el análisis cromatográfico reveló la presencia de una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> (el otro producto de la reacción de Boudouard) a la salida del reactor cuando los catalizadores utilizados fueron los promovidos con Li y K. Este comportamiento hace que sólo tenga sentido comparar a estos catalizadores con el resto a tiempos de reacción menores que 24 hs, ya que como es bien sabido el aumento de la presión incrementa la conversión del CO en la síntesis de Fischer-Tropsch distorsionando una posible interpretación. Este inconveniente será superado con los tests catalíticos a 20 atm.

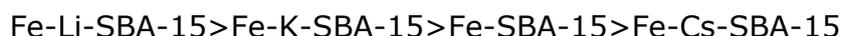
Antes de comenzar el análisis de los resultados catalíticos es necesario tener en cuenta que en la síntesis de Fischer-Tropsch parece posible aumentar la actividad y la selectividad de los catalizadores controlando el tamaño de cristal de la fase activa. Este método se basa en el hecho de que en algunas reacciones catalíticas heterogéneas la actividad del sólido es función del tamaño de cristal de la fase activa, generalmente en el rango de 1 a 10 nm. Estas reacciones son conocidas como "sensibles a la estructura" [13]. En la literatura existe alguna temprana evidencia que la síntesis de Fischer-Tropsch es "sensible a la estructura" [14] y más recientemente esta propiedad estaría confirmada usando catalizadores soportados de Co y de Fe [15-17] Actualmente, el concepto de "sensibilidad a la estructura" involucra la actividad y la selectividad del catalizador. Esta idea ha sido verificada recientemente por Bezemer y colaboradores [18] usando nanopartículas de Co con tamaños entre 2.6 y 27 nm soportadas sobre nanofibras de carbono. Estos autores encontraron que cuando el tamaño de partícula del Co se disminuyó de 16 a 2.6 nm, la frecuencia de recambio para la hidrogenación del CO disminuyó alrededor de veinte veces mientras que la selectividad a C<sub>5</sub><sup>+</sup> decreció del 85 al 51 % en peso. Esta breve discusión nos indica que se debe ser cuidadoso cuando se va a estudiar el efecto que ejerce la presencia, por ejemplo, de promotores al utilizar catalizadores soportados de Fischer-Tropsch con partículas activas del orden de los nanómetros ya que la influencia de tamaño de partícula puede jugar un rol decisivo. Por esta razón, es que resulta de suma importancia la

caracterización previa de los catalizadores de Fe-SBA-15 promovido y sin promover ya que se ha demostrado que tanto los precursores como los catalizadores activados frescos y en régimen de "trabajo" muestran la totalidad de las especies activas en el interior de los canales de la SBA-15. En todos los casos el tamaño de cristal de óxido de Fe resultó prácticamente idéntico y dado que el comportamiento superparamagnético de las especies a temperatura ambiente se mantiene luego de la activación y de que los sólidos alcanzan el régimen pseudo-estacionario en la reacción de Fischer-Tropsch es posible inferir que no ha ocurrido sinterizado en ninguna de estas etapas y que las especies activas se mantienen dentro de los canales de la SBA-15. La única excepción la constituye Fe-K-SBA-15 que mostró un pequeño porcentaje, del orden del 10%, de especies de Fe con un tamaño que permite deducir que las mismas se encuentran fuera de los poros del soporte. Sobre la base de estas conclusiones es posible considerar que el adecuado control de tamaño de las especies activas de Fe conseguido con el sistema Fe-SBA-15 permite descartar un efecto de tamaño sobre los resultados de actividad y selectividad y los mismos pueden ser analizados en términos de diferencias generadas por la presencia de los distintos metales alcalinos.

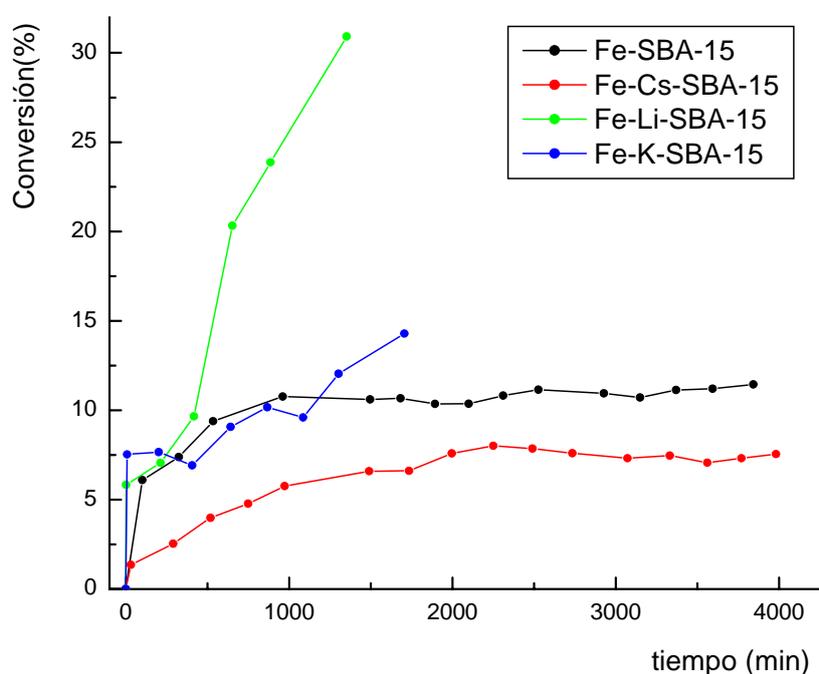


**Figura 6.3** – Producción de hidrocarburos a lo largo del tiempo de reacción.

Cuando se observan las Figuras 6.3 y 6.4 puede verse que el orden de actividades obtenido es el siguiente:



Es importante resaltar que los dos últimos catalizadores de esta secuencia alcanzan un estado pseudo-estacionario a partir de aproximadamente 24 hs de reacción continua. En cambio, los catalizadores dopados con Li y K muestran un crecimiento continuo de la conversión y la producción de HC totales/g de Fe debido al aumento de la presión ya descrito. Por este motivo, las comparaciones entre todos los catalizadores sólo son totalmente correctas a cortos tiempos de reacción.



**Figura 6.4** – Conversión de CO a lo largo del tiempo de reacción.

Recordando que el número total de sitios básicos superficiales creados por dopado con especies de metales alcalinos sigue el orden:

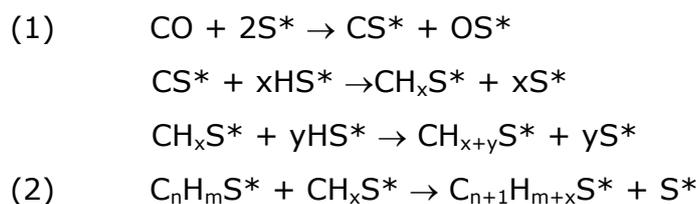


Mientras que el orden por fuerza de ambos tipos de sitios resultó:



Es posible inferir que existiría algún tipo de correlación entre estos resultados y las correspondientes actividades catalíticas. Con el propósito de analizar esta correlación debe mencionarse que un esquema aceptado para

el mecanismo de la reacción de Fischer–Tropsch es el siguiente [19]:



Es decir que la primera etapa del mecanismo es la disociación de la molécula de CO. Este proceso necesitaría un ensamble de átomos y el crecimiento de cadena requeriría un ensamble aún mayor [19, 20]. Por lo tanto, un mayor tamaño de cristal favorece los pasos (1) y (2). Hay un tamaño de cristal crítico por debajo del cual sólo se produce la disociación de CO (reacción 1) obteniéndose principalmente CH<sub>4</sub>. Ahora veamos que ocurre cuando un promotor alcalino es agregado a la superficie del catalizador, una de las primeras explicaciones que surgieron para el rol de los promotores y que no ha perdido vigencia con el tiempo [21-23] es la idea de que éstos pueden donar electrones al metal, aumentando su densidad electrónica y favoreciendo la reacción (1) a través de la retrodonación de electrones del metal a los orbitales  $\pi$  antienlazantes del CO, lo que debilita el enlace C-O, fortalece el enlace C-metal y favorece la disociación del CO. Sin embargo, es posible concluir que esta teoría no es correcta físicamente ya que el promotor alcalino en general es un óxido, por lo tanto se encuentra como un ión alcalino y no como metal cero-valente. Por este motivo, no parece aceptable que le transfiera densidad electrónica al metal catalíticamente activo [24].

Resultados teóricos y experimentales más recientes han demostrado que el principal efecto producido por los iones alcalinos es electrostático [25, 26]. Así, cuando un catión de un metal alcalino se encuentra sobre la superficie de un metal de transición es apantallado por los electrones de éste, formándose un dipolo con la terminación positiva dirigida hacia fuera de la superficie. Esto contrarresta la capa dipolar del metal y disminuye su función trabajo. En principio esta disminución es local y muy abrupta en zonas muy cercanas al metal alcalino pero medidas de espectroscopia ultravioleta fotoelectrónica (UPS) han demostrado que existe un efecto de

largo alcance, que surge como resultado de un efecto electrostático acumulativo que genera una disminución de la función trabajo sobre el total de la superficie del metal catalíticamente activo. Estos resultados demuestran que el efecto promotor del ión alcalino, tanto el local como el de largo alcance, son puramente electrostáticos y efectos de donación de carga por parte del promotor no necesitan ser considerados. Cuando la función trabajo de la especie activa es disminuida, esta especie aumenta su capacidad de donar electrones dentro de los orbitales vacíos de las moléculas quimisorbidas. Si estos orbitales vacíos son antiligantes el enlace intramolecular de la molécula adsorbida es debilitado. Este efecto ha sido observado con CO quimisorbido sobre Ni, Ru, Rh y Pt dopados con potasio por medio de espectroscopia vibracional [27-30]. Además, el enlace superficie activa-molécula adsorbida se fortalece. Este efecto también ha sido detectado para CO adsorbido sobre Ni(110) promovido por potasio con ensayos de desorción a temperatura programada de CO [31].

¿Cómo es posible relacionar esta descripción con los presentes resultados? En primer lugar debe recordarse que los sitios básicos que fueron medidos por desorción de CO<sub>2</sub> indican la presencia de aniones oxígeno superficiales, de manera tal que vecinos a estos deben existir iones de los metales alcalinos superficiales. Además, los resultados de TPR y de espectroscopia Mössbauer de los catalizadores frescos indicaron una disminución de la reducibilidad de las especies de Fe, lo que permite inferir la existencia de un contacto entre estas especies y los promotores. En resumen, un mayor número de sitios básicos superficiales implicaría una mayor cantidad de iones de metales alcalinos superficiales en contacto con la superficie de las especies activas. Utilizando los conceptos antes desarrollados esto conduciría a un mayor efecto de largo alcance sobre la función trabajo. Por otro lado, una mayor fuerza en los sitios básicos conlleva una menor densidad de carga electrónica en el ión alcalino, de manera tal que el efecto local sobre la función trabajo resultaría mucho más importante. Se puede concluir que cuanto mayor sea la cantidad y la fuerza de los sitios básicos detectados mayor será la velocidad de disociación de las moléculas de CO y por ende la actividad de los catalizadores. Cuando se observa el orden obtenido más arriba se encuentra una incongruencia ya que Fe-SBA-15 mostró mayor actividad que Fe-Cs-SBA-15. Esto indica que otra variable

debe estar jugando un rol importante en estos resultados. Las diferencias más importantes que existen entre el catalizador dopado con Cs y los dopados con Li y K son que en el primero se logra reducir una cantidad muy pequeña de Fe a  $\alpha$ -Fe y en el catalizador "trabajando" el Fe se encuentra mayoritariamente como iones  $\text{Fe}^{+2}$  difundidos dentro de las paredes de la SBA-15. Por lo tanto, si bien el Cs aporta un efecto promotor debido a la presencia de los iones alcalinos en contacto con la superficie de las especies de Fe, éste es superado por la disminución del grado de reducibilidad y el aumento del porcentaje de especies catalíticamente inactivas (iones  $\text{Fe}^{+2}$  difundidas en la pared de la  $\text{SiO}_2$ ). Un aspecto a resaltar es que en las condiciones de reacción utilizadas en estos tests, el efecto promotor del Li y el K han acelerado tanto la velocidad de disociación del CO que gran cantidad de C comienza a acumularse en la superficie sin que el crecimiento de cadena alcance a consumirlo totalmente y por lo tanto se produce la polimerización del mismo con los inconvenientes ya descritos. Como se describirá en el ítem siguiente la utilización de tests a 20 atm permite superar este inconveniente.

En la figura 6.5 se aprecian las selectividades expresadas como la relación olefinas/parafinas, contabilizando cada una de estas hasta  $\text{C}_3$ , sin incluir el  $\text{CH}_4$  en función del tiempo de reacción. En la Figura 6.6 esta relación se extiende hasta  $\text{C}_{13}$ .

En ambos casos y para todos los catalizadores se observa un máximo de selectividad hacia olefinas a tiempos cortos de reacción, para luego caer a medida que avanza el tiempo. Teniendo en cuenta que cuando aumenta el tiempo de reacción la conversión aumenta, significativamente en el caso de Li y K y en menor grado en el caso de Cs y del catalizador sin promover, puede concluirse que la selectividad a olefinas se encuentra fuertemente ligada a la conversión. Este es un resultado ampliamente conocido en la síntesis de Fischer-Tropsch cuando se utilizan catalizadores máscicos de Fe [32] pero también se manifiesta en catalizadores soportados. Así, Amelse y col. [33] y Butt [34] encontraron una disminución de alrededor del 16% en la relación etileno/etano y propeno/propano cuando la conversión de CO se incrementa de 1 a 2 % para un catalizador de  $\text{Fe/SiO}_2$  con 4.9% (p/p) de Fe. Estos resultados obligan a ser cuidadosos al momento de realizar comparaciones.

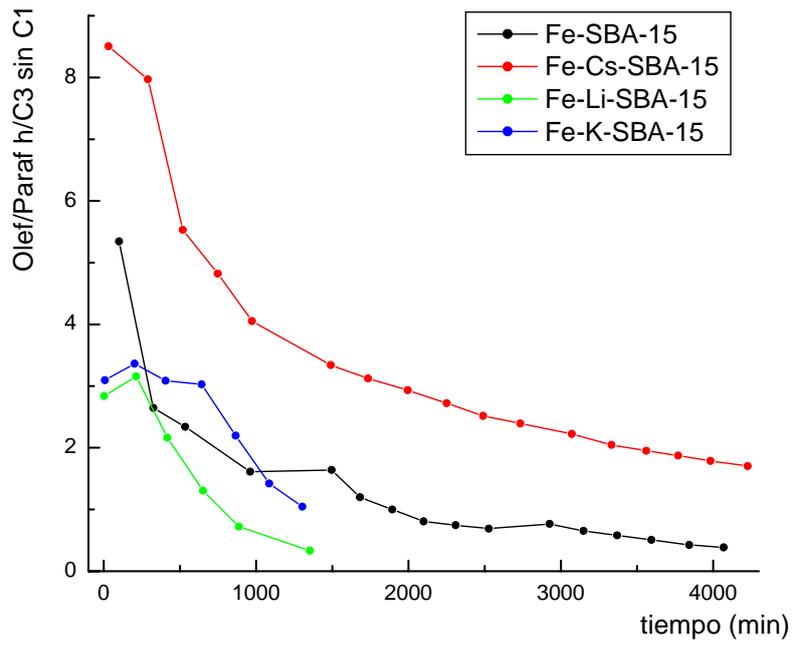


Figura 6.5 – Relación Olefinas/Parafinas hasta C<sub>3</sub>.

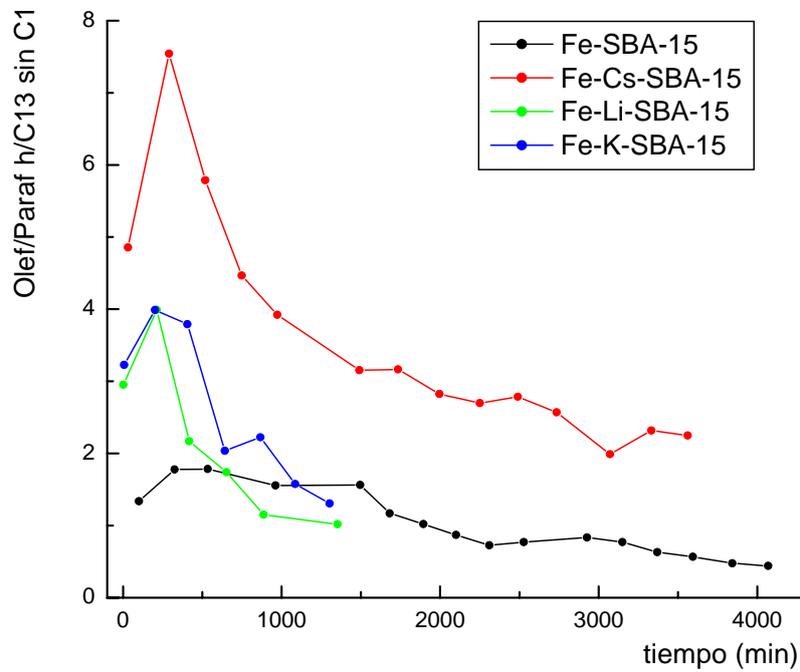


Figura 6.6 – Relación Olefinas/Parafinas hasta C<sub>13</sub>.

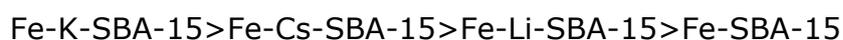
Así, observando las figuras 6.5 y 6.6 se podría concluir que el Cs es el dopante que genera un mayor porcentaje de olefinas livianas y medias. Sin embargo, este catalizador es el que menor conversión mostró y este hecho influye en el resultado.

Para superar este inconveniente se buscaron tiempos diferentes de reacción que tuviesen valores de isoconversión. Los valores obtenidos de relación Olefinas/Parafinas para esos tiempos se muestran en la Tabla 6.7.

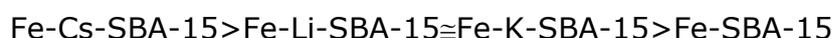
Catalizador	Conversión de CO (%)	Olef/Par h/C <sub>3</sub> sin C <sub>1</sub>	Olef/Par h/C <sub>13</sub> sin C <sub>1</sub>
Fe SBA-15	9	1,6	1,6
Fe Li- SBA-15	10	2,2	2,2
Fe K- SBA-15	10	3,0	2,0
Fe Cs- SBA-15	8	2,7	2,8

**Tabla 6.7** – Relaciones Olefinas/Parafinas a isoconversión.

Puede observarse que la producción de olefinas livianas y de peso molecular medio son considerablemente favorecidas por la presencia de los iones de metales alcalinos, llegándose en algunos casos a duplicar la relación olefinas/parafinas con respecto al catalizador sin promover. Esta tendencia ha sido observada en otros sistemas de características muy disímiles con las de los presentes catalizadores [35-40]. Para el caso de las olefinas livianas el orden obtenido es:



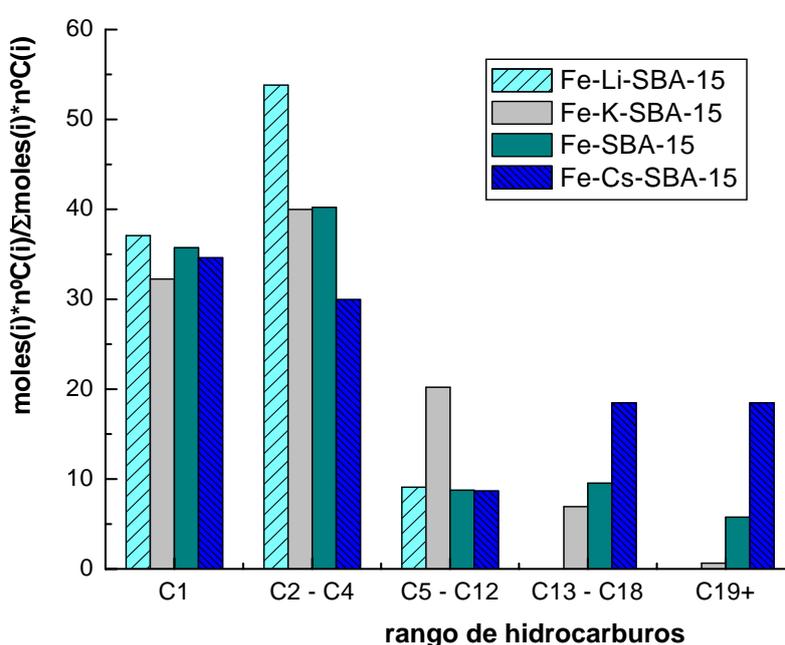
Y para las olefinas de peso molecular medio:



Estos resultados no muestran un correlato directo con el número y fuerza de sitios básicos detectados. Además, el orden se invierte cuando las olefinas más pesadas son consideradas. La situación es muy difícil de interpretar y se torna aún más compleja al aumentar el peso molecular de la olefina considerada ya que los fenómenos de re-adsorción son facilitados con la correspondiente posibilidad de hidrogenación de la misma. No obstante esta complejidad, es posible concluir que la presencia de dopantes alcalinos del Grupo 1 genera un efecto beneficioso sobre la producción de

olefinas. En principio, este resultado puede ser atribuido a las densidades de carga negativa generadas sobre los sitios básicos ( $O^{2-}$ ) producidos por la presencia de los dopantes alcalinos. Estos sitios repelerían con más fuerza, nuevamente por efecto electrostático, a las olefinas debido a la mayor densidad electrónica de los dobles enlaces. Por este motivo, se desorberían más rápidamente disminuyendo la probabilidad de que resulten hidrogenadas para producir parafinas.

También para estos valores de iso-conversión se obtuvieron las selectividades a los diferentes rangos de hidrocarburos (Figura 6.7).



**Figura 6.7** – Selectividades a diferentes hidrocarburos a iso-conversión.

Se ve que todos los catalizadores producen hidrocarburos preferentemente en el rango de los livianos hasta  $C_4$ . El catalizador Fe-Li-SBA-15 es el que menos crecimiento de cadena evidencia, no registrando producción de hidrocarburos por encima de  $C_{12}$ . En el otro extremo, el catalizador dopado con Cs es el que más favorece el crecimiento de cadena presentando una importante selectividad en el rango  $C_{13}$ - $C_{18}$  (diesel) e incluso por encima de  $C_{19}$ . No obstante, en ningún caso ocurrió un crecimiento descontrolado de la cadena. Esta selectividad lograda sobre el crecimiento de cadena puede ser atribuida al control que se ha ejercido sobre el tamaño de cristal de las especies activas. La existencia de una selectividad de forma impuesta por

los poros del soporte no puede ser completamente descartada.

### **6.6 Resultados de la síntesis de Fischer-Tropsch a alta presión**

Cuando la síntesis de Fischer-Tropsch se realiza a alta presión en todos los casos se produce un marcado incremento de la conversión, del crecimiento de cadena y de la aparición de hidrocarburos ramificados, con presencia de una enorme cantidad de isómeros. Esto complica enormemente el análisis cuantitativo de los productos. Por esta razón, en el NUCAT, laboratorio donde como ya se mencionó se realizaron los tests catalíticos a 20 atm, se utiliza una metodología de evaluación diferente a la que se emplea en nuestro laboratorio para los tests a 1 atm. El área cromatográfica de cada conjunto de hidrocarburos de igual número de átomos de C es corregida utilizando un factor de respuesta obtenido de la literatura [1]. Estos factores se muestran en la Tabla 6.8. Estas limitaciones han impedido obtener la producción de hidrocarburos totales por gramo de Fe.

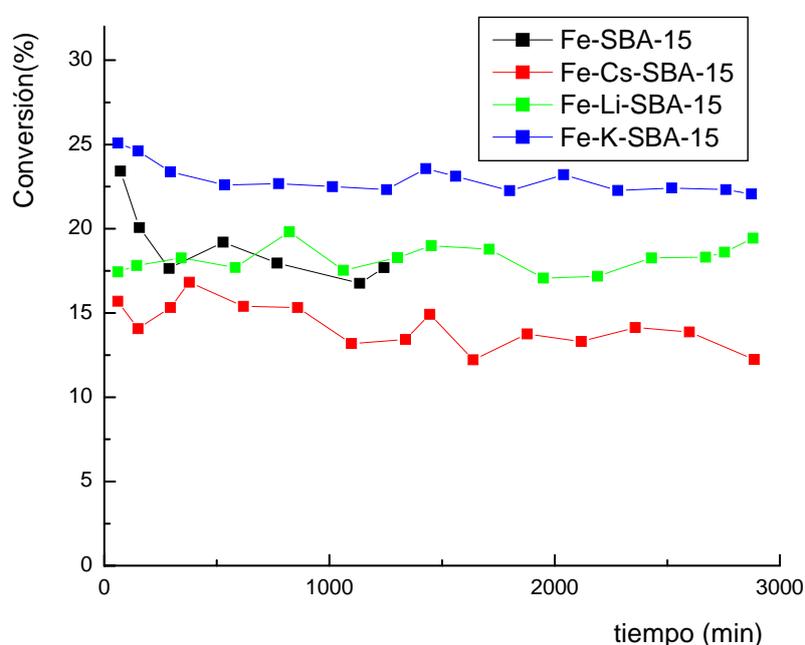
<b>Hidrocarburo</b>	<b>Factor de respuesta (i)</b>
Metano	0,97
C <sub>2</sub>	1,02
C <sub>3</sub>	0,93
C <sub>4</sub>	1,09
C <sub>5</sub>	1,01
C <sub>6</sub>	1,03
C <sub>7</sub>	1
C <sub>8</sub>	0,97
C <sub>9</sub>	0,98
C <sub>10</sub>	0,98
C <sub>11</sub> <sup>+</sup>	1

**Tabla 6.8** – Factores de respuesta sacados de la literatura.

El primer hecho que merece ser destacado en relación con estas condiciones operativas es que todos los catalizadores mostraron una muy buena actividad a 543 K. Es decir que no fue necesario aumentar la temperatura de reacción hasta 703 K para lograr una conversión adecuada. Recuérdese que en el Capítulo V se explicó que la elevada temperatura de reacción que se necesitó al operar a 1 atm permitía acceder a la totalidad de la fase

activa ubicada en el interior de los canales de la SBA-15, ya que los "nanocilindros" de especies de Fe ubicados en las bocas de los poros obstruían a éstos casi completamente. Al parecer a 20 atm este fenómeno no se mantiene, el punto clave reside en el hecho que la SBA-15 posee microporos y pequeños mesoporos que interconectan los canales cilíndricos principales a través de las paredes [41]. Por lo tanto, los reactivos y los productos pueden ingresar desde los canales vacíos (fue mostrado que los presentes catalizadores poseen solo una fracción de canales cargados con especies de Fe) a través de estos microporos y acceder a las especies activas de Fe. Esto sólo puede ocurrir cuando se aumenta la presión de los reactivos y por ende sus coeficientes de difusión. El resultado es equivalente al logrado a presión atmosférica aumentando la temperatura pero tiene el gran beneficio (además de una reducción en el gasto energético) de suprimir totalmente la reacción de Boudouard con la correspondiente formación de C.

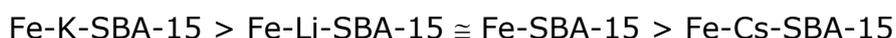
Los productos obtenidos fueron alquenos y alcanos desde metano hasta C<sub>33</sub> en alguno de los casos. Nuevamente no se encontraron productos oxigenados.



**Figura 6.8** – Conversión de CO a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 6.8 se muestra la conversión de CO a lo largo del tiempo de reacción para los cuatro catalizadores.

En todos se observa un marcado aumento de la conversión con respecto al test a 1 atm y un mantenimiento casi constante de la actividad a lo largo de 48 h continuas de reacción. En el caso del catalizador Fe-SBA-15 se obtuvieron menos puntos experimentales debido a problemas técnicos en el laboratorio. No hubo formación de C ni obstrucción del lecho catalítico en ninguno de los casos. El orden de actividades obtenido fue:



Cuando este orden es comparado con el correspondiente a 1 atm se ve que han ocurrido cambios importantes. Cabe preguntarse porque el cambio de una condición operativa modificaría la acción electrostática de los iones alcalinos explicada en el ítem anterior en base al número y fuerza de los sitios básicos superficiales. Aparentemente no sería este aspecto el que se modifica sino que lo que estaría determinando el orden de actividades de los catalizadores sería el importante grado de conversión de CO alcanzado. Cuando el nivel de conversión de CO es incrementado de manera notoria puede comenzar a producirse un faltante de H<sub>2</sub> el cual puede ser generado por la reacción de "water gas-shift". De manera tal que esta reacción secundaria puede terminar controlando el proceso total. Entonces el catalizador capaz de acelerar en mayor medida la reacción de "water gas-shift" será el que resulte más activo. Un trabajo de Ngantsoue-Hoc y col. [42] que utiliza catalizadores de Fe másico sin promover y promovido con metales alcalinos del Grupo 1 demuestra que el catalizador promovido con K posee la mas alta velocidad de la reacción de "water gas-shift", le siguen el catalizador sin promover y el que utiliza Li, quedando en último término los que poseen Cs y Rb como promotores. En ese mismo artículo [42] y en otro publicado por Raje y colaboradores [43] se ha reportado que la eficiencia de los metales alcalinos como promotores resulta ser función del nivel de conversión de CO, a tal punto que en algunas condiciones más que un promotor el metal alcalino puede parecer un "veneno" para el catalizador (caso del Cs y el Rb).

Con el fin de analizar la selectividad a Olefinas a alta presión, en la Figura 6.9 se grafica la relación Olefinas/Parafinas hasta C<sub>3</sub> sin contabilizar el metano. En la Figura 6.10 se grafica la misma relación pero ahora hasta C<sub>13</sub>.

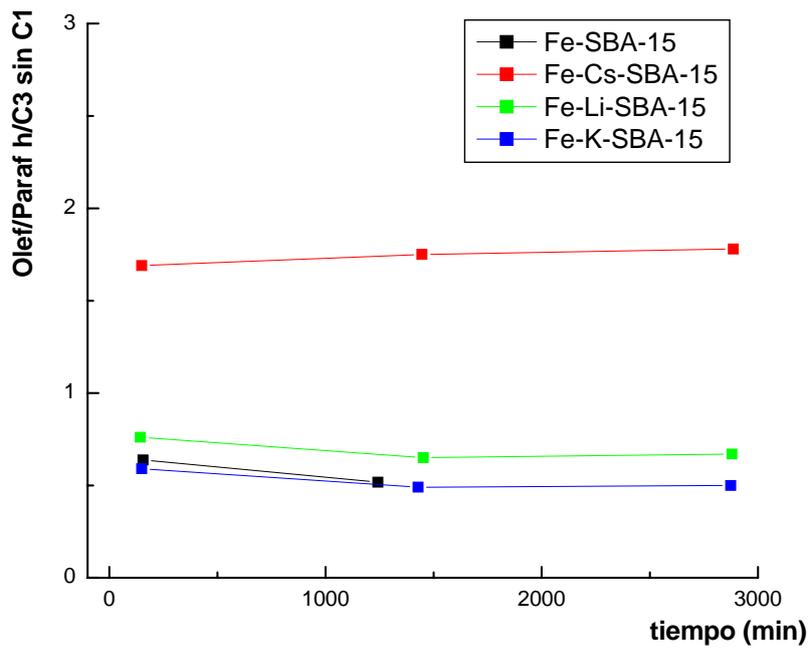


Figura 6.9 – Relación olefinas/parafinas hasta C<sub>3</sub>.

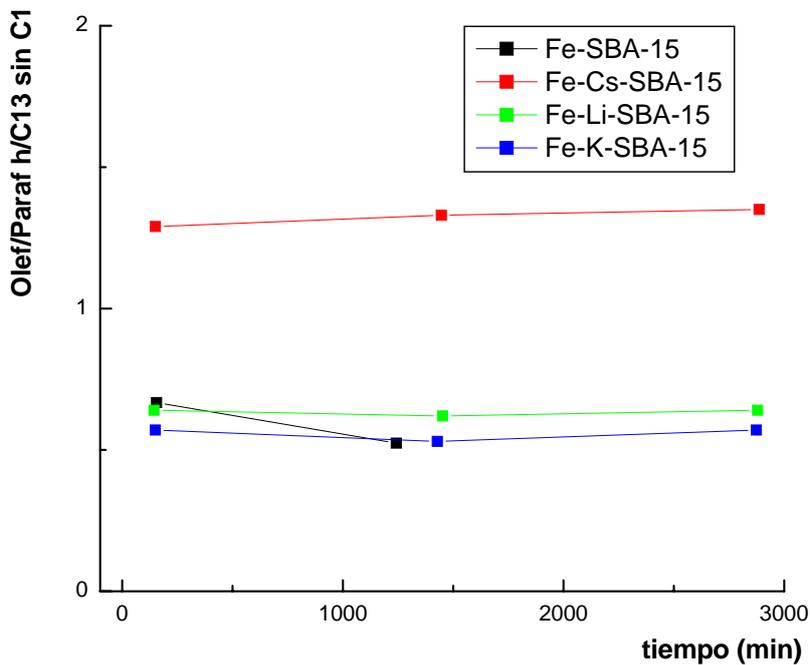


Figura 6.10 – Relación olefinas/parafinas hasta C<sub>13</sub>.

En ambos casos, y para todos los catalizadores, podemos ver que la relación Olefinas/Parafinas se mantiene constante a lo largo de toda la reacción. Este resultado es coherente con la constancia que presentaron los

valores de conversión de CO a los distintos tiempos de reacción ya que como dijimos anteriormente estos dos parámetros tienen una relación inversa, pero si uno se mantiene invariante es de esperar que el otro también lo haga. Por este motivo estas Figuras no permiten realizar comparaciones de selectividad a olefinas entre catalizadores.

A diferencia de los ensayos a 1 atm, en estos tests no fue posible encontrar valores de iso-conversión a ningún tiempo de corrida para efectuar una comparación confiable de la selectividad a olefinas. Sería necesario realizar nuevas corridas variando las masas de los catalizadores cargados o las velocidades espaciales de los reactivos para conseguir esta condición.

Los valores de conversión de CO mas semejantes que se encontraron a lo largo de cada corrida entre los tres catalizadores fueron:

20 % para Fe-SBA-15

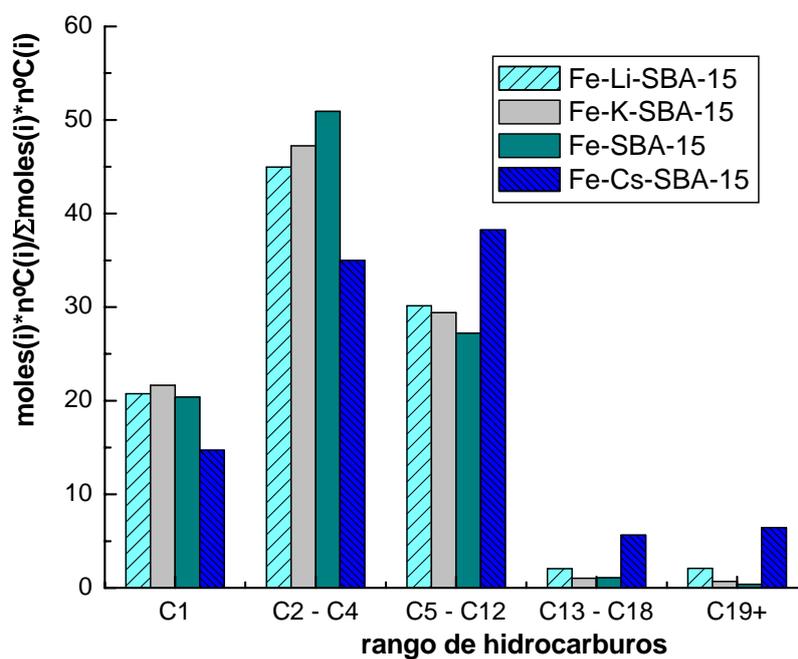
19 % para Fe-Li-SBA-15

22 % para Fe-K-SBA-15

15 % para Fe-Cs-SBA-15

Teniendo en cuenta que el crecimiento de cadena es una propiedad que no resulta tan sensible al grado de conversión del CO, como si ocurre con la relación Olefinas/Parafinas, resulta aceptable realizar una comparación entre los distintos catalizadores de los diagramas de selectividades obtenidos a estos valores de conversión. Estos resultados se muestran en la Figura 6.11 donde se grafican los distintos rangos de hidrocarburos agrupados de igual manera que para los tests a 1 atm para los cuatro catalizadores. Se ve que la selectividad a metano se ha reducido notablemente para todos los catalizadores respecto a lo obtenido a presión atmosférica (20% contra casi 40%). Esto era de esperar ya que, como predice la Tabla 1.2, al bajar la temperatura y subir la presión en la síntesis de Fischer-Tropsch se reduce la selectividad a metano.

Para los cuatro catalizadores la síntesis a 20 atm produjo hidrocarburos mayormente en el rango C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (gases livianos). Con respecto a lo producido a presión atmosférica se ve un gran aumento en el rango C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> (naftas) y sorpresivamente la cantidad de C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub> (diesel) se ha visto disminuida. Es un resultado muy promisorio que todos los catalizadores muestren una elevada selectividad hacia la producción de naftas con valores que oscilan entre el 30 y el 40 %.



**Figura 6.11** – Selectividades a diferentes hidrocarburos a iso-conversión.

Al igual que con los tests a 1 atm, esta selectividad lograda sobre el crecimiento de cadena puede ser atribuida al control que se ha ejercido sobre el tamaño de cristal de las especies activas aunque la existencia de una selectividad de forma impuesta por los poros del soporte no puede ser completamente descartada.

### Conclusiones parciales

Como conclusiones del presente Capítulo pueden mencionarse las siguientes:

- En los tres catalizadores promovidos frescos se detectan  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la difusión de  $\text{Fe}^{+2}$  dentro de las paredes de la SBA-15, pero a diferencia del catalizador sin promover se observa una disminución en la reducibilidad del Fe con un aumento del porcentaje de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (intermediario de la reducción). Además, los iones  $\text{Fe}^{+2}$  son capaces de acoplarse magnéticamente formando fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ).
- Cuando los tres catalizadores promovidos son utilizados durante 24 hs en la síntesis de Fischer-Tropsch, las especies de Fe presentes cambian con respecto a las existentes en los catalizadores frescos detectándose mezclas de carburos  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$  y  $\chi$ - $\text{Fe}_2\text{C}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y iones  $\text{Fe}^{+2}$  dentro de las paredes de la SBA-15 de igual manera que sucedió con el catalizador sin dopar. Sin embargo, los cambios son más notorios ya que los iones  $\text{Fe}^{+2}$  que en los catalizadores dopados frescos formaban  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  se redistribuyen, desacoplándose magnéticamente y se comportan como iones paramagnéticos aislados. Esto demuestra una gran movilidad de algunas especies de Fe en las condiciones de reacción. Además, la magnetita experimenta una oxidación mientras el catalizador está operando en la síntesis de Fischer-Tropsch.
- Todos los catalizadores, con y sin promotores, muestran comportamiento superparamagnético de todas sus especies a temperatura ambiente luego de los procesos de activación y durante la operación en las condiciones de la síntesis de Fischer-Tropsch. Este resultado demuestra que las especies de Fe han permanecido dentro de los canales de la SBA-15 durante todas las etapas, razón por la cual el tamaño de las especies activas ha podido ser controlado eficientemente dentro de un rango muy estrecho de valores. La única

excepción la constituye el catalizador Fe-K-SBA-15 que presentó una muy pequeña fracción (del orden del 10%) bloqueada magnéticamente a temperatura ambiente lo que permite inferir que se encontraría fuera de los canales.

- Todos los catalizadores resultaron activos en la síntesis de Fischer-Tropsch a 703 K y 1 atm de presión total, siendo el orden de actividades obtenido:

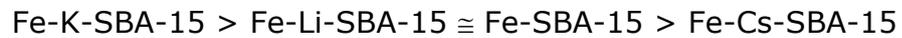
Fe-Li-SBA-15>Fe-K-SBA-15>Fe-SBA-15>Fe-Cs-SBA-15

El mismo puede ser justificado utilizando el número total y la fuerza de sitios básicos generados por los promotores y un modelo basado exclusivamente en interacciones de tipo electrostático. En el caso del Cs el pronunciado impedimento ejercido sobre la reducibilidad del Fe y el favorecimiento de la difusión de iones  $\text{Fe}^{+2}$  en las paredes del soporte predominan sobre el efecto promotor.

- La presencia de los dopantes alcalinos favoreció la producción de olefinas con respecto al catalizador sin dopar.
- En todos los casos el crecimiento de cadena ocurrió de manera controlada, con una predominancia del rango de gases livianos y naftas. Esta selectividad puede ser atribuida al control del tamaño de cristal de especie activa, no pudiéndose descartar la existencia de una selectividad de forma aportada por el soporte.
- La necesidad de emplear una elevada temperatura de reacción cuando se utiliza presión atmosférica trae aparejado efectos nocivos sobre los catalizadores mas activos (Fe-Li-SBA-15 y Fe-K-SBA-15) por generación de C.
- Cuando los tests se realizan a 20 atm y 543 K todos los catalizadores aumentan significativamente su actividad, la misma se mantiene constante a lo largo de la corrida catalítica y desaparecen los

problemas de formación de C.

- El orden de actividades experimenta cambios importantes con respecto a los ensayos a 1 atm:



Aparentemente el mismo estaría determinado por la mayor o menor actividad hacia la reacción de "water gas-shift" más que por el efecto electrostático generado por los iones alcalinos. Este cambio sería producto exclusivamente del aumento en el nivel de conversión.

- Todos los catalizadores muestran un muy interesante diagrama de selectividades, con baja producción de metano, elevada selectividad hacia gases livianos y una promisoriosa producción en el rango de las naftas que varía entre el 30 y 40 % según el catalizador utilizado.

## Referencias

- [1] W. A. Dietz; *Journal of Gas Chromatographic* 68 (1967).
- [2] Berry F.J., Skinner S. and Thomas M.F. *J. Phys.:Condens. Matter.* 10 (1998) 215-220.
- [3] S. Mørup and H. Topsøe, *Appl. Phys.*, 11 (1976) 63-66.
- [4] M. Blume, J.A. Tjon, *Phys. Rev.* 165 (1968) 446.
- [5] Vandenberghe, R.E.; "Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology". International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientist, Belgium (1991).
- [6] Amthauer, G., Lottermoser, W., Redhammer, G. and Tippelt, G.; *Hyperfine Interactions* 113 (1998) 219.
- [7] Kündig, W.; *Nuclear Instruments and Methods* 48 (1967) 219.
- [8] Mørup S., Topsøe H. and Lipka, J., *J. Phys. Colloq.* 37 (1976) C6-287.
- [9] Clausen B.J., Topsøe H. and Mørup S., *Appl. Catal.* 48 (1989) 327-339.
- [10] Dae Jung Kim, Brian C. Dunn, Min Kang, Jae Eui Yie, and Edward M. Eyringa; 2005 *CFFS Annual Technical Meeting*, University of Utah.
- [11] Lin S.Ch. and Phillips, J., *J. Appl. Phys.*, 58 (5) (1985) 1943.
- [12] Pijolat, M., Perrichon, V., and Bussi re, P., *J. Catal.* 107 (1987) 82.
- [13] M. Boudart, A. Delbouille, J.A. Dumesic, S. Khammouma, H. Topsøe, *J. Catal.* 37 (1975) 486.
- [14] Mc Donald, M. A., Storm, D. A., and Boudart, M., *J. Catal.* 102 (1986).
- [15] E.I. Mabaso, E. van Steen, M. Claeys, *DGMK, Tagungsbericht* 4 (2006) 93.
- [16] L.A. Cano, M.V. Cagnoli, N.A. Fellenz, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, *Appl. Catal. A* 379 (2010) 105.
- [17] P.B. Radstake, J.P. den Breejen, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, K.P. de Jong, V. Fr seth, A. Holmen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 167 (2007) 85.
- [18] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (12) (2006) 3956.
- [19] Boudart, M., and Mc Donald, M. A., *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2185 .
- [20] Ponec, V., and van Barnevelt, W. A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (1979) 4.

- [21] Snel, R., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29(4) (1987) 361.
- [22] M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff, G.J. Oosthuizen, *J. Catal.* 15 (1969) 190.
- [23] Kellner, C. S., and Bell, A. T., *J. Catal.* 75 (1982) 251.
- [24] Ponec, V., "New trends in CO activation," in "*Studies in Surface Science and Catalysis*" (L. Guzzi, Ed.), Elsevier, Amsterdam (1991) 117.
- [25] V. Bonacic-Koutecky', J. Koutecky', P. Fantucci, V. Ponec, *J. Catal.* 111 (1988) 409.
- [26] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*. VCH, Weinheim (1993).
- [27] K.J. Uram, L. Ng and J.T. Yates, *Surface Science* 177 (1986) 253.
- [28] R.A. dePaola, J. Hrbek and F.M. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2484.
- [29] J.E. Crowell and G.A. Somorjai, *Appl. Surface Sci.* 19 (1984) 73.
- [30] G. Pirug and H.P. Bonzel, *Surface Science* 199 (1988) 371.
- [31] L.J. Whitman and W. Ho, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4808.
- [32] M. Röper, *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry*, Ed. W. Keim, 4 (1983) 41.
- [33] Amelse, J. A., Schwartz, L. H., and Butt, J. B., *J. Catal.* 72 (1981) 95.
- [34] Butt, J. B., "*Fundamentals and Applications of Fischer-Tropsch Synthesis*," AICHE Spring National Meeting, Orlando, FL (1990).
- [35] R.A. Dictor, A.T. Bell, *J. Catal.* 97 (1986) 121.
- [36] M.E. Dry, *Catal.: Sci. Technol.* 1 (1981) 159–255.
- [37] R.J. O'Brien, L. Xu, R.L. Spicer, B.H. Davis, *Symposium on syngas conversion to high value chemicals*, in: Presented at the 211th ACS Annual Meeting, New Orleans, March 24–29 (1996) 252–253.
- [38] M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, A.A. Alvarez, J.F. Bengoa, A.A. Yeramián, M. Schmal, S.G. Marchetti, *Appl. Catal. A: Gen.* 230 (2002) 169.
- [39] N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, M.V. Cagnoli, J.F. Bengoa, L.A. Cano, R.C. Mercader, Sergio S.G. Marchetti, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 355–361.
- [40] J.F. Bengoa, A.M. Alvarez, M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, A.A. Yeramián, S.G. Marchetti, *Mater. Lett.* 53 (2002) 6.

- [41] X.Q. Wang, H.L. Ge, H.X. Jin, Y.J. Cui, *Microporous an Mesoporous Materials*, 86 (2005) 335-340.
- [42] W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R. O'Brien, M. Luo, B.H. Davis; *Applied Catalysis A: General* 236 (2002) 77-89.
- [43] A.P. Raje, R.J. O'Brien, B.H. Davis, *J. Catal.* 180 (1998) 36.

# CONCLUSIONES

# GENERALES

En la presente Tesis se sintetizaron cuatro sistemas catalíticos de hierro soportado sobre el sólido mesoporoso SBA-15 sin dopar y dopado con metales alcalinos (Li, K y Cs). Estos cuatro catalizadores fueron caracterizados por diversas técnicas buscando realizar un análisis elemental, comprobar sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y químicas. Además, los catalizadores se testearon en la síntesis de Fischer-Tropsch a presión atmosférica y a 20 atm. Los resultados catalíticos fueron interpretados en relación con las propiedades estructurales de los sólidos.

Luego del análisis de todos los resultados obtenidos las conclusiones son las siguientes:

- Se sistematizó un método de síntesis reportado en la bibliografía para el sólido mesoporoso SBA-15 que permite obtener de manera reproducible batches con propiedades morfológicas y texturales muy similares.
- Se desarrolló una metodología no publicada previamente que permitió incorporar cationes alcalinos, Li, K y Cs, en el soporte SBA-15 sin pérdida de la estructura ni cambios significativos en las propiedades texturales con respecto al sólido sin dopar. Se comprobó que los cationes incorporados dotaron a los soportes de sitios básicos superficiales que no posee la SBA-15 sin dopar. El soporte Li-SBA-15 es el que presentó mayor cantidad de sitios básicos y de mayor fuerza, en orden decreciente le siguieron el catalizador dopado con K y por último el de Cs.
- Se logró incorporar el Fe dentro de los canales de los soportes vía impregnación a mojado incipiente utilizando una solución alcohólica de nitrato férrico con un adecuado control del pH de la solución. Las especies de Fe se mantuvieron dentro de los canales luego de la descomposición de la sal utilizando un nuevo método recientemente reportado en la bibliografía que emplea un flujo de NO/He y que fue convenientemente adecuado al sistema Fe-SBA-15.

- Las especies de Fe presentes dentro de los poros de todos los soportes fueron nanocilindros de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con tamaños inferiores a 8 nm de diámetro y una pequeña porción de  $\text{Fe}^{+3}$  difundido en la red de  $\text{SiO}_2$  del soporte.
- Luego de la introducción del Fe los soportes dopados conservaron cationes alcalinos superficiales manteniéndose la presencia de sitios básicos superficiales, los cuales ordenados por número de sitios totales indica que  $\text{Li} \gg \text{K} \gg \text{Cs}$ , mientras que por fuerza de los mismos es  $\text{Li} > \text{K} \cong \text{Cs}$ .
- Se determinaron las mejores condiciones de activación y reacción para la Síntesis de Fischer-Tropsch con el sistema Fe-SBA-15 utilizando dos atmósferas de activación,  $\text{H}_2$  puro y gas de síntesis  $\text{H}_2/\text{CO}$  y cuatro temperaturas de reacción, 543, 603, 653 y 703 K a 1 atm. La utilización de  $\text{H}_2$  puro condujo al catalizador mas activo y se desarrolló un modelo estructural que permite racionalizar estos resultados. La temperatura requerida para la reacción a 1 atm fue de 703K, explicándose este valor elevado por la necesidad de superar los problemas de obstrucción que provocan los “nanocilindros” de especies de Fe en las bocas de los canales.
- Las etapas de activación en  $\text{H}_2$  puro y de utilización de los catalizadores en las condiciones de reacción produjo los siguientes cambios en las especies de Fe:
  - en Fe-SBA-15:
 
$$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2} \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^{+2} \xrightarrow{\text{H}_2:\text{CO}} \chi\text{-Fe}_2\text{C}_{5+\epsilon} \text{-Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^{+2}$$
  - en Fe-Li-SBA-15, Fe-K-SBA-15 y Fe-Cs-SBA-15:
 
$$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2} \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2:\text{CO}} \chi\text{-Fe}_2\text{C}_{5+\epsilon} \text{-Fe}_{2,2}\text{C} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^{+2}$$
- Durante todas las etapas la totalidad de las especies permanecieron dentro de los canales de la SBA-15.

- La utilización de los cuatro catalizadores en la síntesis de Fischer-Tropsch a presión atmosférica y 703K produjo olefinas y parafinas en el rango C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, sin oxigenados. El orden de actividades obtenido:

Fe-Li-SBA-15 > Fe-K-SBA-15 > Fe-SBA-15 > Fe-Cs-SBA-15

puede ser justificado utilizando el número total y la fuerza de sitios básicos generados por los promotores y un modelo basado exclusivamente en interacciones de tipo electrostático. En el caso del Cs el pronunciado impedimento ejercido sobre la reducibilidad del Fe y el favorecimiento de la difusión de iones Fe<sup>+2</sup> en las paredes del soporte predominan sobre el efecto promotor. La presencia de los dopantes alcalinos aumentó la producción de olefinas con respecto al catalizador sin dopar. En todos los casos el crecimiento de cadena ocurrió de manera controlada, con una predominancia del rango de gases livianos y naftas. Esta selectividad puede ser atribuida al control del tamaño de cristal de especie activa, no pudiéndose descartar la existencia de una selectividad de forma aportada por el soporte. La necesidad de emplear una alta temperatura de reacción genera una elevada producción de C en los catalizadores más activos (Fe-Li-SBA-15 y Fe-K-SBA-15).

- Cuando los tests se realizan a 20 atm y 543 K todos los catalizadores aumentan significativamente su actividad, la misma se mantiene constante a lo largo de la corrida catalítica y desaparecen los problemas de formación de C. El orden de actividades experimenta cambios importantes con respecto a los ensayos a 1 atm:

Fe-K-SBA-15 > Fe-Li-SBA-15 ≅ Fe-SBA-15 > Fe-Cs-SBA-15

Aparentemente el mismo estaría determinado por la mayor o menor actividad hacia la reacción de "water gas-shift" mas que por el efecto electrostático generado por los iones alcalinos. Este cambio sería producto exclusivamente del aumento en el nivel de conversión. Todos los catalizadores muestran un muy interesante diagrama de selectividades, con baja producción de metano, elevada selectividad hacia gases livianos y una promisoría producción en el rango de las naftas que varía entre el 30 y 40 % según el catalizador utilizado.

En resumen puede considerarse que se han cumplimentado los objetivos generales y específicos propuestos ya que se han obtenido catalizadores con un tamaño controlado de partícula de especie activa en el rango deseado, manteniéndose estas características mientras el catalizador se encuentra "trabajando". Este hecho ha conferido selectividad en el rango de los gases livianos y de las naftas, evitándose un crecimiento descontrolado de la cadena.

El dopado del soporte con Li y K mejoro la actividad y la selectividad hacia olefinas a presión atmosférica. Finalmente, el dopado del soporte con K aumentó significativamente la actividad, conservándose los beneficios obtenidos en el diagrama de selectividades en el rango de las naftas (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) a 20 atm.

## AGRADECIMIENTOS

La realización de un doctorado, culminado en este trabajo de tesis, significo varios años de emociones de diverso tipo. Comenzando con mucho entusiasmo, pasando por la desazón cuando los experimentos fallan, alegrías, enojos, incertidumbres, certezas...

Pero sobre todo, estos años significaron mucho aprendizaje y crecimiento, por eso a quienes primero quiero agradecer en estas líneas es a las personas que mas me han enseñado en estos años, ellos son "El Vasco" y Gustavo, si bien tenemos nuestras peleas y desencuentros, se valora mucho todo lo que he crecido al lado de Uds.

El resto del grupo del trabajo también merece grandes agradecimientos, es un placer trabajar con gente que tira toda para el mismo lado, donde la unidad y el compañerismo es muy fuerte, gracias a los que están hoy y a los que estuvieron: Vir, Ana, Norma, Nacho, Lucia, Florcita y Nico.

Qué decir de mi segunda casa? La Facultad de Ciencias Exactas, esa gran familia que conocí hace como 13 años, agradezco a Suma por mostrarme que este es mi hogar y enseñarme a defenderlo con ideales, gracias a Roy, Leslie, Trovatto, "El Enano", Irene, Hebe, Lazza, Tonga, Tati, Julian, Lucas y a todos los que me estoy olvidando...

Gracias a los demás integrantes de la Facultad que hacen grato cada día en que cruzo nuestros hermosos pasillos: "Taller de Aguas", alumnos, graduados, profesores parte administrativa, secretarias, no docentes, limpieza...

En el CINDECA también he cosechado grandes compañeros que han ayudado con sus consejos, con alguna medida experimental o simplemente con un mate y una charla, gracias a Vir V., Andrea, Cutu, Aldo, Wilson, Paqui, Oriana, Vicky, Toto, Tara, "Negrito", Firpo, "Conde", Jorge, Gabriel, Gloria, Esther, Adriana, Rita, Moniquita, contaduría...

Gracias a mis viejos por posibilitarme hoy estar acá y a mis hermanas por su apoyo, gracias a mis amigos de Tandil por valorar mis decisiones para llegar a este presente y a los amigos que coseche en la ciudad de los diagonales haciéndola más bonita y acogedora.

Gracias a Naty´s, mi escritora preferida, por aguantarme en estos últimos meses de nerviosismo y ansiedad por doctorarme, Te Quiero Mucho princesita.

Gracias a toda la gente del NUCAT en Rio de Janeiro por recibirme muy bien, brindarme todo, dedicarme tiempo y enseñarme, agradezco al Dr. Schmal, a Dora, "Macarron", Rodrigo y a todos os malucos que encontrei ala!!!

Ojala no me olvidara de nadie, pero seguramente lo haga porque son muchas las personas que me han ayudado de una manera u otra, ya sea con un partido de futbol para descargar tensiones, una clase de natación para llegar relajado al laboratorio o un Jueves de Colonial para distender y reír.

Gracias al Sol por darme energías cada día!!!

Leonardo Cano