



Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

TESIS DE DOCTORADO

Licenciado Nicolás Antonio Fellenz

“Efecto de la modificación superficial del sistema catalítico
Fe/MCM-41 sobre la actividad y la selectividad en la
Síntesis de Fischer-Tropsch”

Director: Dr. Sergio Gustavo Marchetti

Co-Director: Dr. José Fernando Bengoa

“Imagínese que se acaba la humanidad y hay que
dejar un mensaje para los próximos seres inteligentes
que habiten el planeta tierra.
De entre todo el conocimiento humano hay que elegir
una simple oración que capture la mayor cantidad
de información sobre el universo en el mínimo de palabras.
Esta oración, según Feynman, es:
El Universo está hecho de átomos”

Richard Feynman, extraído de “Había una vez el átomo”
de Gabriel Gellon.

De todos los caminos posibles hacia la búsqueda de la verdad,
el de los átomos y las moléculas,
es sin duda el mas hermoso de todos ellos.

(Anónimo)

AGRADECIMIENTOS

Tener que escribir estos últimos párrafos me indica que llegó a su fin una etapa más, del camino que decidí tomar hace varios años. En lo recorrido hasta el día de hoy, he conocido muchas personas. A varias de ellas pretendo agradecer en éstas líneas, espero no olvidar a ninguna.

Quiero comenzar agradeciendo al Dr. Carlos A. García Canal, quien con su imagen, en mi niñez, y quizá sin saberlo ni él ni yo, despertó en mí la curiosidad por la ciencia.

Continuando, quiero agradecer a todos aquellos docentes de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, quienes dedicaron parte de su tiempo para brindarme mis primeras herramientas en el campo de la química. Me enorgullece ser un egresado de esta facultad. En esta casa encontré no solo conocimiento sino también grandes amistades.

A mis compañeros de la Cátedra de Química Inorgánica, Carlos, Matías, Paula, Anita, Evelina y Patricia. Siempre recuerdo los asados y los locros patrios del 25 de mayo.

Deseo continuar esta lista de agradecimientos con los integrantes del CINDECA, gracias a todo su personal que me brindó aportes desde su experiencia y lugar. Aquí, hago una mención especial a “los muchachos del primero”: Barba, Negro Julio y el Conde, gracias por su tiempo y los consejos que emanan del primer piso (¡lugar de sabiduría, si los hay!).

Quiero agradecer también a Silvana y Roberto, del departamento de física de esta facultad. De las discusiones y sus opiniones aprendí muchísimo, no solo de magnetismo sino también de dudas y certezas y de la pasión por la ciencia.

En este punto, quisiera agradecer a quienes fueron mis compañeros de trabajo del día a día en el grupo “Fischer-Tropsch”, Ana, Norma, Virginia y Leo. Fueron muchos años, muchas charlas, mates, café, muchos momentos. Me divertí mucho, gracias. Leo, gracias por la ayuda para realizar las últimas medidas de actividad. Dentro de este grupo se encuentran las personas que hicieron posible que esta tesis haya llegado a su etapa final, mis directores: el Dr. S. Gustavo Marchetti y el Dr. José Fernando “Vasco” Bengoa. A ellos el párrafo que sigue.

Todavía me acuerdo cuando era alumno de “Fenómenos de Transporte” y mientras almorzaba entre cursadas se acercó el profesor Marchetti para invitarme a

trabajar y aprender en su grupo. Pasaron varios años desde ese primer día hasta llegar a este último día. Así que, Gustavo, gracias por la confianza y por sobre todo por la paciencia (muchas veces transformado esto en cariño paternal) que me has dedicado todos estos años. Muchas veces extraño esas caminatas desde el subsuelo al equipo de Mössbauer, fueron de lo mas placenteras. Vasco, ¿que decirte? Con el correr de los años terminé teniendo un amigo del que además pude aprender infinidad de cosas, tu experiencia está reflejada en todas las palabras de esta tesis. Podría escribir mas de cien palabras intentando agradecerles, pero lo resumo así: Muchas gracias a los dos por ser mucho más que DIRECTORES.

Para finalizar, quiero agradecer el apoyo incondicional de mi familia. A mis viejos y especialmente a mi compañera Florencia. Gracias por el aguante del día a día, se que no fue tarea fácil.

INDICE

Introducción General y Objetivos	pag. 1
Capítulo 1. Antecedentes Bibliográficos	pag. 4
1.1 Sobre la Síntesis de Fischer-Tropsch	pag. 4
1.1.1 Historia y actualidad en la Síntesis de Fischer-Tropsch	pag. 4
1.1.2 Producción del Gas de Síntesis	pag. 9
1.1.3 Mecanismo y Reacciones Principales	pag. 11
1.1.4 Distribución de Productos (distribución de Anderson-Shulz-Flory)	pag. 14
1.1.5 Sistemas Catalíticos	pag. 17
1.1.6 Catalizadores de Fe Soportados	pag. 20
1.1.6.1 Materiales Mesoporosos Ordenados.	pag. 20
1.1.6.2 Localización de especies de Fe dentro de la MCM-41	pag. 27
Referencias	pag. 30
Capítulo 2. Preparación y Caracterización de los Soportes.	pag. 35
2.1 Introducción	pag. 35
2.2 Obtención del sólido MCM-41	pag. 35
2.3 Caracterización de los Soportes. Resultados y Discusión.	pag. 37
2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	pag. 37
2.3.2 Adsorción de N ₂ a 77 K.	pag. 40
2.3.3 Caracterización por Imágenes	pag. 49
2.4 Conclusiones	pag. 51
Referencias	pag. 52
Capítulo 3. Preparación y Caracterización de los Precursores.	pag. 54
3.1 Introducción	pag. 54
3.2 Preparación de los precursores de Fe/MCM-41	pag. 54
3.3 Modificación de la superficie del sistema Fe/MCM-41	pag. 55

3.4 Caracterización de los Precursores. Resultados y Discusión	pag. 59
3.4.1 Medidas de Absorción Atómica (AA)	pag. 59
3.4.2 Adsorción de N ₂ a 77 K.	pag. 59
3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)	pag. 65
3.4.4 Espectroscopía Mössbauer (EM)	pag. 71
3.4.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	pag. 77
3.4.5 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si.	pag. 79
3.4.6 Ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR)	pag. 82
3.5 Conclusiones	pag. 87
Referencias	pag. 88

Capítulo 4. Determinación de las condiciones operativas óptimas para la activación y para la reacción de Fischer-Tropsch.

Caracterización de los catalizadores activados.	pag. 91
4.1 Introducción	pag. 91
4.2 Descripción del equipo utilizado para la realización de los tests catalíticos	pag. 92
4.3 Análisis de los productos de reacción	pag. 95
4.4 Cálculos de parámetros vinculados con la actividad de los catalizadores	pag. 98
4.4.1 Cálculo de la Conversión de CO	pag. 98
4.4.2 Cálculo de la Producción de Hidrocarburos	pag. 102
4.5 Determinación de las condiciones operativas óptimas	pag. 102
4.5.1 Determinación de la temperatura de reacción	pag. 103
4.5.2 Determinación de la atmósfera de activación	pag. 107
4.6 Activación de los precursores	pag. 112
4.7 Caracterización de los Catalizadores Frescos.	pag. 113
4.7.1 Espectroscopía Mössbauer	pag. 113
4.7.1.1 Descripción de la Celda de Atmósfera Controlada	pag. 113
4.7.1.2 Espectros Mössbauer	pag. 118

4.7.2 Difracción de Rayos X (DRX)	pag. 122
4.7.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si.	pag. 124
4.7.4 Adsorción de N ₂ a 77 K	pag. 127
4.8 Conclusiones	pag. 129
Referencias	pag. 130

Capítulo 5. Medidas de actividad y selectividad. Caracterización de los Catalizadores Usados

de los Catalizadores Usados	pag. 133
5.1 Introducción	pag. 133
5.2 Medidas de Actividad y Selectividad	pag. 133
5.2.1 Resultados de la evaluación catalítica de c-Fe/MCM-41(1B) y c-sil-Fe/MCM-41(2B) en la Síntesis de Fischer-Tropsch	pag. 136
5.3 Caracterización de los Catalizadores Usados. Resultados y Discusión	pag. 145
5.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).	pag. 146
5.3.2 Espectroscopía Mössbauer de los catalizadores usados	pag. 147
5.3.3 Hidrogenación a Temperatura Programada (TPH)	pag. 153
5.3.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si (²⁹ Si-NMR)	pag. 159
5.4 Medidas de actividad y selectividad a 20 atmósferas	pag. 162
5.5 Conclusiones	pag. 168
Referencias	pag. 169

Conclusiones Generales	pag. 172
-------------------------------	----------

Apéndice I	pag. 174
-------------------	----------

Apéndice II	pag. 181
--------------------	----------

Introducción General

En 1925 Franz Fischer y Hans Tropsch reportaron la hidrogenación catalítica de CO sobre un catalizador de Fe, obteniendo como productos una distribución de parafinas y olefinas. Este proceso, denominado Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT), fue llevado a escala piloto por primera vez en el año 1935 e industrializado en 1936. Durante esos años experimentó un gran auge en Alemania, debido a que el estallido de la Segunda Guerra Mundial volvió difícil el acceso a combustibles para este país, el cual se vio forzado a recurrir a fuentes de energía alternativas al petróleo.

A partir de ese momento y hasta el presente el interés en la SFT ha seguido las fluctuaciones del valor del crudo y del conocimiento de la existencia de reservas. En la actualidad se han sumado una cantidad de razones que estimulan muy fuertemente a los grupos inversores y de investigación, así:

- cuando existen reservas de gas natural en lugares remotos resulta mucho mas económico transformarlas en el mismo sitio en hidrocarburos líquidos, lo cual facilita el traslado a los lugares de consumo.

- los productos de la SFT no contribuyen a la formación de NO_x y SO_x en la combustión de los motores.

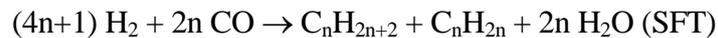
- el diesel obtenido posee predominantemente hidrocarburos lineales, tiene un muy elevado número de cetano, del orden de 75, siendo el valor requerido en el mercado actual entre 40 y 50, es fácilmente biodegradable, tiene un contenido de aromáticos tan bajo como 2% en peso y los niveles de emisión en motores de: hidrocarburos, CO, y materia particulada son 56, 33 y 21% menores que en un diesel convencional.

- es posible producir de manera directa eteno y propeno para la industria petroquímica sin necesidad de craquear nafta proveniente de crudo y además α -olefinas lineales C_{12} - C_{14} .

Esta descripción nos indica que nos encontramos ante el inicio de un nuevo período, con un interés renovado por la SFT, pero en esta ocasión existen una mayor cantidad de motivos que las fluctuaciones en el precio del barril de crudo, siendo muchas de ellas relacionadas de manera directa y/o indirecta con la protección del medio ambiente. Por lo

tanto, la realización de nuevos esfuerzos para aumentar los conocimientos tanto básicos como aplicados sobre el tema aparece como muy atractivo.

Desafortunadamente, en la SFT siempre se produce un amplio rango de productos, desde metano (producto indeseado) hasta mas de C₁₀₀, incluyendo alcanos, alquenos y en algunos casos oxigenados. En la industria se ha buscado conferir selectividad y actividad a los catalizadores másicos de Fe ajustando las variables operativas y utilizando promotores (K, Cu, Mn, etc.). Sin embargo, el problema aún no se ha resuelto satisfactoriamente debido a la extrema complejidad del proceso, el cual no solo involucra reacciones principales en serie sino también reacciones secundarias en paralelo tales como la reacción de “water gas shift” (WGS).



Dentro del conjunto de reacciones principales que conducen a la formación de hidrocarburos es muy importante considerar que el principal sub-producto es el H₂O. La presencia de esta produce un doble perjuicio en el desempeño del catalizador de Fe: bloquea sitios activos por adsorción y los elimina por oxidación, disminuyendo la actividad del sólido. Además, su presencia favorece la ocurrencia de la WGS, aumentando la producción de H₂ y el consumo de CO. De esta manera se modifica la relación H₂:CO alimentada lo cual conduce a productos con un mayor grado de hidrogenación y mayor porcentaje de CH₄. Por lo tanto, accionando sobre la interacción del agua con la superficie del catalizador es de esperar que pudiera mejorarse su actividad y controlarse su selectividad.

Teniendo en cuenta este razonamiento se propone como objetivo principal de esta Tesis: **modificar superficialmente un sistema catalítico de Fe soportado con el propósito de aumentar la hidrofobicidad superficial del mismo y estudiar el efecto de dicha modificación sobre la actividad y selectividad en la SFT.**

Un aspecto que aumenta aún mas la complejidad del proceso de la SFT es la dependencia de la actividad y selectividad con el tamaño de cristal de la fase activa

("sensibilidad a la estructura"). Con el propósito de eliminar el efecto de esta variable, en el presente estudio se propone controlar el tamaño medio y el ancho de la distribución de los cristales de fase activa utilizando un soporte mesoporoso cuyos canales poseen una muy estrecha distribución de tamaños. El sólido mesoporoso elegido fue la MCM-41. Por lo tanto, el logro de compositos Fe/MCM-41 con estas propiedades estructurales constituye un objetivo secundario del presente trabajo de Tesis.

Capítulo 1

Antecedentes Bibliográficos

1.1 Síntesis de Fischer-Tropsch

1.1.1 Historia y actualidad en la Síntesis de Fischer-Tropsch

Como se mencionó en la Introducción General y Objetivos, el proceso Fischer-Tropsch fue industrializado por vez primera en Alemania en el año 1936 y tuvo su auge a finales de esa década, llegando a contarse nueve plantas en funcionamiento a finales de 1944 con una capacidad total de producción de 660×10^3 toneladas de productos al año (46% de gasolina, 23% de diésel, 3% de lubricantes y 28% de ceras) [Anderson, 1956, Dry, 2002]. Estas plantas dejaron de operar finalizada la Segunda Guerra Mundial debido al deterioro y destrozo de las instalaciones. Además, la caída en el precio del crudo como consecuencia de los descubrimientos de nuevos yacimientos petrolíferos, hizo que los costos del proceso Fischer-Tropsch sean elevados al compararlos con los métodos tradicionales. Sin embargo, el interés en la Síntesis de Fischer-Tropsch (STF) siempre se mantuvo debido fundamentalmente al conocimiento de la existencia limitada de las reservas de petróleo. Aunque la información sobre la cantidad real de petróleo disponible varía según la fuente consultada, existe la certeza que las reservas de carbón y gas natural son más abundantes que las de petróleo [BP Statistical Review of World Energy, 2003]. En la Figura 1.1 se muestra la relación entre las cantidades de estos compuestos y el petróleo según lo informó en el año 2004 la compañía British Petroleum [Davies, 2005].

Esto hace suponer que los procesos que contemplan al gas natural y al carbón como materias primas para la obtención de combustibles cobren una vital importancia a la hora de realizar un balance energético a futuro.

En la Tabla 1.1 se muestran las principales compañías en las cuales se desarrollan combustibles sintéticos a través del proceso de Fischer-Tropsch en la actualidad, como así también la capacidad de producción y los planes de expansión para los próximos años [Van der Laan, 1999, Foc. Catal., 2005, Thackeray, 2003].

Tabla 1.1. Compañías que utilizan la Síntesis de Fischer-Tropsch en la actualidad

Compañía	País	Capacidad (barriles/día)	Fuente Gas de síntesis	Estado
Sasol	Sudáfrica	150.000	Carbón	Operativo
	China	2x80.000	“	Estudio
	Australia	30.000	Gas natural	Estudio
	Nigeria	34.000	“	Construcción
	Qatar	34.000	“	Estudio
Shell	Malasia	12.500	Gas natural	Operativo
	Qatar	140.000	“	Estudio
	Indonesia	75.000	“	“
	Irán	70.000	“	“
	Egipto	75.000	“	“
	Argentina	75.000	“	“
	Australia	75.000	“	“
Shell-Choren	Alemania	300	Biomasa	Estudio
Mossgas	Sudáfrica	22.500	Gas natural	operativo
EniTechnologie	Italia	30	“	operativo
BP	EEUU	300	“	construcción
Rentech	EEUU	1000	“	Construcción
	Sudáfrica	10000	“	Estudio
	Bolivia	10000	“	estudio
Rentech, Pertamina	Indonesia	15000	“	estudio
Syntroleum	EEUU	70	“	Construcción
	Australia	11500	“	“
	Chile	10000	“	Estudio
	Perú	5000	“	Estudio
Gazprom, Syntroleum	Rusia	135000	“	Estudio
Repsol-YPF, Syntroleum	Bolivia	13500	“	Estudio
	“	90000	“	estudio
ExxonMobil	Qatar	90000	“	estudio
Conoco	Qatar	60000	“	Estudio
	EEUU	400	“	construcción

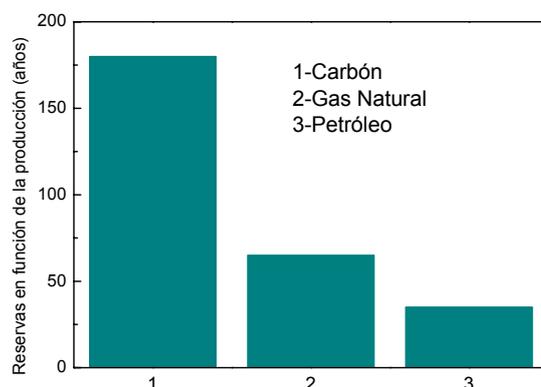


Figura 1.1. Relación de reservas en función de la producción

La importancia de la SFT radica en el hecho que es uno de los pasos en las rutas alternativas al petróleo para la obtención de combustibles. Estos procesos se conocen como Gas-To-Liquid (GTL), Coal-To-Liquid (CTL) y Biomass-To-Liquid (BTL). En estas tecnologías el gas natural, el carbón y la biomasa respectivamente, se transforman en productos químicos de interés industrial, entre los que se incluyen gases (etileno, propileno, etc), hidrocarburos líquidos (parafinas, olefinas), ceras y diferentes compuestos oxigenados. En la Figura 1.2 se presenta un esquema de las distintas etapas en la obtención de combustibles sintéticos y derivados químicos de interés industrial a través de estos procesos. En resumen los mismos constan de tres etapas: a) producción de gas de síntesis, b) Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) y c) separación y purificación de los distintos productos.

Como se mostró en la Tabla 1.1, en la actualidad, la tecnología GTL está siendo utilizada a nivel industrial por dos compañías, Mossgas en Sudáfrica y Shell en Malasia, otras empresas como ExxonMobil, British Petroleum, Chevron, Petrobras etc, están destinando importantes recursos económicos para el desarrollo y puesta en funcionamiento de este proceso. Como se mencionó anteriormente, la motivación principal para llevar adelante este proceso, como así también las tecnologías CTL y BTL es la obtención de combustibles sintéticos para reemplazar a los combustibles

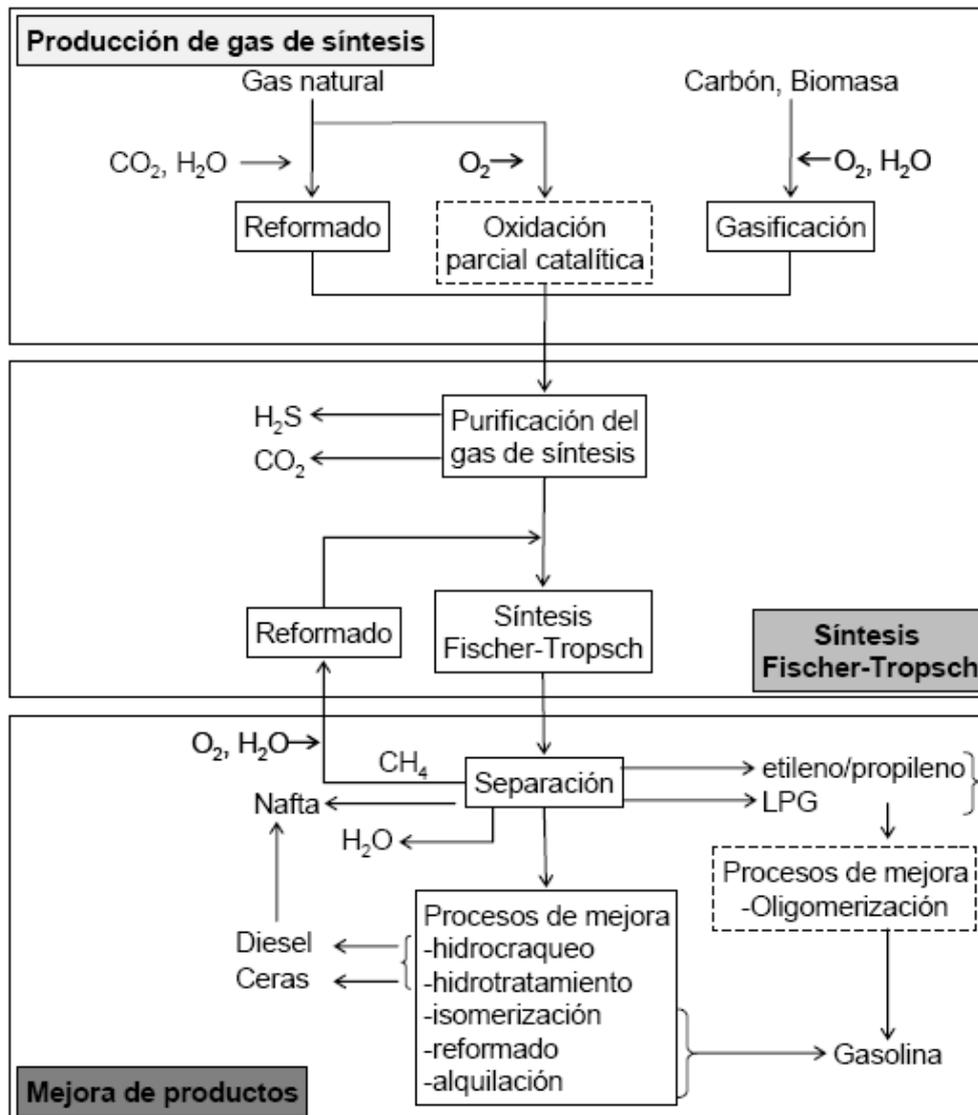


Figura 1.2. Esquema global de los procesos GTL, CTL y BTL

fósiles derivados del petróleo. Sin embargo, a esto deben sumarse otros motivos de menor importancia, como son la demanda de combustibles limpios y el desarrollo sustentable y comprometido con el medio ambiente. En este punto, los combustibles sintéticos obtenidos a través de la SFT superan ampliamente a los derivados de la destilación del crudo, ya que estos últimos poseen niveles elevados de hidrocarburos aromáticos y compuestos azufrados en contraposición al nivel cero de los obtenidos mediante la SFT. Las legislaciones ambientales resultan cada vez mas estrictas con

respecto a la calidad y composición de los combustibles. Así, en el protocolo de Kyoto se ha establecido que se necesita un drástico descenso en la emisión de gases de efecto invernadero. Por otra parte la Comisión Europea, según una directiva de 2003 que regula el uso de combustibles renovables en el transporte, establece que los biocombustibles deben representar un 5.75 % del total de los combustibles usados en transporte en el año 2010 y recomienda un uso del 20 % en el 2020 (Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte). Teniendo en cuenta que los costos estimados de producción de combustibles sintéticos a partir de biomasa son comparables o incluso menores que los del bio-diésel o los del bio-etanol [Boerrigter, 2002a], el desarrollo de la tecnología BTL adquiere una dimensión en todos los esquemas energéticos de un futuro próximo [Dry, 2004].

Como se indicó en la Figura 1.2, los compuestos obtenidos mediante la SFT requieren una etapa posterior de purificación para adecuarse a los distintos requerimientos y necesidades comerciales. Sobre este punto, la empresa Sasol ha marcado el camino a seguir. Particularmente ha desarrollado dos tipos de procesos en función del producto que se desea obtener:

- Proceso a alta temperatura (High Temperature Fischer-Tropsch) (HTFT): 573-623 K
- Proceso a baja temperatura (Low Temperature Fischer-Tropsch) (LTFT): 473-513 K

La diferencia entre estos dos procesos radica en el hecho que la variación en la temperatura afecta el tipo de producto obtenido. En el caso del proceso LTFT se obtiene una mezcla de hidrocarburos lineales de naturaleza parafínica y alto peso molecular (ceras), con una elevada pureza. Entre los diversos usos de estos productos se destaca su utilización para la obtención de gasolina y diesel, como así también su empleo en la industria farmacéutica y la fabricación de lubricantes. Teniendo en cuenta que la gasolina de alto índice de octano consiste en una mezcla de alcanos C_5-C_{12} con un alto nivel de ramificación, y que la fracción diésel está constituida por alcanos $C_{13}-C_{17}$ de cadena lineal [Dry, 2001], las parafinas pesadas obtenidas en la SFT deben

transformarse en otras de menor longitud de cadena hidrocarbonada mediante un proceso de hidrocrqueo. Del hidrocrqueo de las parafinas de alto peso molecular se obtiene una mezcla de hidrocarburos más ligeros, cuyo punto de ebullición es similar al de los combustibles de los automóviles derivados de la destilación del crudo de petróleo. Posteriormente, la mezcla de parafinas (y olefinas) resultantes del hidrocrqueo se separa mediante destilación en los diferentes tipos de combustibles. Los combustibles finalmente obtenidos a través de este proceso son de alta calidad, pues carecen tanto de compuestos aromáticos como azufrados y nitrogenados. Esto incide finalmente en el impacto sobre el medio ambiente, ya que disminuye la emisión de materia particulada y de gases contaminantes (NO_x , SO_x) cuando estos combustionan [Sarup, 1988].

En el proceso HTFT se obtienen principalmente olefinas livianas, las cuales tienen gran importancia como materia prima en distintos procesos de polimerización [Steynberg, 1999]. También, éstas pueden ser transformadas a diesel a través del denominado proceso “Conversion of Olefins to Diesel” (COD) desarrollado por la empresa alemana Central Energy Fund [Kroschwitz, 1996].

Lo expuesto hasta aquí pone de manifiesto la importancia y versatilidad de la SFT a la hora de evaluar caminos alternativos para la obtención de combustibles y distintos productos químicos de importancia industrial.

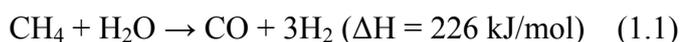
1.1.2 Producción del Gas de Síntesis

En la Figura 1.2 del apartado anterior se mostró que el primer paso de los procesos GTL, CTL y BTL de obtención de combustibles sintéticos, es la obtención del gas de síntesis, también conocido como syngas (“synthesis gas”). El gas de síntesis es una mezcla gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno de distintas relaciones molares, la cual puede obtenerse, según el proceso, a partir de gas natural, carbón o biomasa. En el auge de la SFT en los años 1935 a 1945 en Alemania, se utilizó carbón para obtener el gas de síntesis debido a las abundantes reservas que existían en ese país. En la

actualidad la tendencia es la utilización de gas natural. Si bien la biomasa es la más atractiva desde el punto de vista ambiental, aún se la utiliza solo a escala de laboratorio.

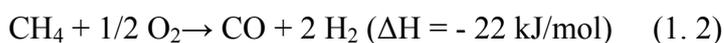
Si se tiene en cuenta que la producción del gas de síntesis para su utilización comercial en una planta de SFT significa alrededor del 60% del costo total del proceso [Rostrup-Nielsen, 1984a] y que además el tipo de gas de síntesis obtenido determinará las condiciones del sistema catalítico a utilizar en la SFT, se puede concluir que la elección del método para obtenerlo es de vital importancia.

La tecnología predominante para la producción de gas de síntesis a partir del gas natural es el “steam reforming” o reformado con vapor de agua. En este proceso, una mezcla de metano y vapor de agua se hace reaccionar sobre un catalizador de Ni a una temperatura de 1073-1173 K, reacción (1.1):



Si bien este proceso es el más utilizado actualmente, presenta una serie de desventajas. Al ser una reacción altamente endotérmica es necesario entregar mucha energía desde el exterior, para que la velocidad sea apreciable. Al utilizar este proceso se obtiene una relación molar H_2/CO próxima a 3.

Una alternativa al proceso de reformado es la oxidación parcial de metano, en la cual se hace reaccionar metano con oxígeno, reacción (1.2), sobre algún catalizador metálico como Ni o Rh. Esta reacción también puede llevarse a cabo a través de una vía puramente térmica, en ausencia de catalizador, a temperaturas más elevadas que con catalizador, 1673 K comparado con 1073-1173 K [Boerrigter, 2002b, Peña, 1996]. La relación H_2/CO que se obtiene con este proceso es igual a 2.



Dependiendo de la metodología empleada para la obtención del gas de síntesis, son distintas las composiciones obtenidas. De todas maneras, dentro de cada uno de los

procesos antes mencionados, puede variarse ligeramente la composición del gas de síntesis obtenido modificando ciertos parámetros del proceso [Dry, 2001].

La relación H_2/CO empleada en los reactores de la SFT industriales es de 2.15 [Steynberg, 2004]. Por lo tanto ninguno de los dos procesos anteriormente descritos puede utilizarse de forma directa, ya que el reformado con vapor da una relación mayor a la requerida, mientras que la oxidación parcial con un valor de 2 resulta inferior. Una posible solución a este problema es la realización de estos dos procesos en forma paralela, acoplando las corrientes de salida de forma de obtener una mezcla que tenga una relación molar igual a la requerida por el sistema. Similar a este planteo es el reformado autotérmico, en el cual se combina la oxidación parcial y el reformado en un único reactor. El término autotérmico hace referencia al hecho de que la energía necesaria para realizar la reacción de reformado endotérmico con vapor la suministra la reacción exotérmica de oxidación parcial. En la actualidad, el reformado autotérmico parece ser la mejor alternativa a escala industrial para la obtención del gas de síntesis [Rostrup-Nielsen, 2002b].

Una alternativa interesante, ya que este proceso serviría también para disminuir la cantidad de CO_2 atmosférico y sus consecuencias ambientales por el efecto invernadero, es el denominado reformado seco, “dry reforming”, en donde una corriente de metano se trata con dióxido de carbono, reacción (1.3).



Al igual que los métodos anteriores, este camino posee la desventaja que conduce a una composición de gas de síntesis distinta a la requerida en los procesos industriales, por lo que no podría ser utilizada como única vía de obtención.

1.1.3 Mecanismo y Reacciones Principales

La SFT es un complejo entramado de reacciones primarias y secundarias y puede compararse a una reacción de polimerización en la que la unidad monomérica

superficial $-\text{CH}_2-$ se forma “in situ” sobre la superficie del catalizador a partir del monóxido de carbono e hidrógeno [Vosloo, 2001]. En la Tabla 1.2 se muestran las reacciones más importantes que participan en el proceso FT.

Tabla 1.2. Reacciones en la Síntesis de Fischer-Tropsch

Reacciones principales	
Parafinas	$(2n+1)\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
Olefinas	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
Reacciones secundarias	
Reacción del gas de agua (WGS)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Alcoholes	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$
Reacción de Boudouard	$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

Existen en la literatura extensas revisiones y estudios sobre los posibles mecanismos que tienen lugar en la SFT. A continuación se explican brevemente los tres principales mecanismos de reacción propuestos para este proceso:

Mecanismo de carburos: fue propuesto por los mismos investigadores que dan nombre a esta reacción, Fischer y Tropsch [Fischer, 1926]. 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 la especie M-CH_x . 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 como alcoholes y aldehídos.

Mecanismo de hidrox-carbenos: fue propuesto por Kummer [Kummer, 1948]. El crecimiento de cadena se produce por condensación de dos especies hidrox-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 también la de compuestos oxigenados.

Mecanismo de inserción de CO: fue propuesto por Pichler y Schulz [Pichler, 1970]. El crecimiento de cadena tiene lugar por inserción de un intermedio carbonílico (M-CO) en un enlace metal-cadena alquílica.

Si bien estos mecanismos plantean por igual la existencia de una única especie intermediaria (distinta en cada uno de ellos) responsable de la polimerización, ninguno es por sí solo capaz de explicar la gran diversidad de productos que se obtienen a la salida de un reactor de FT. Es por esto que posteriormente surgieron otras propuestas, donde se planteaba la presencia de mas de un intermediario o monómero. En este sentido, Dry [Dry, 2001] propone que los hidrocarburos son consecuencia de la polimerización de unidades $-\text{CH}_2-$, mientras que los compuestos oxigenados se obtienen a través de la inserción de CO. Este mecanismo, el más aceptado en la actualidad, se detalla en la Figura 1.3.

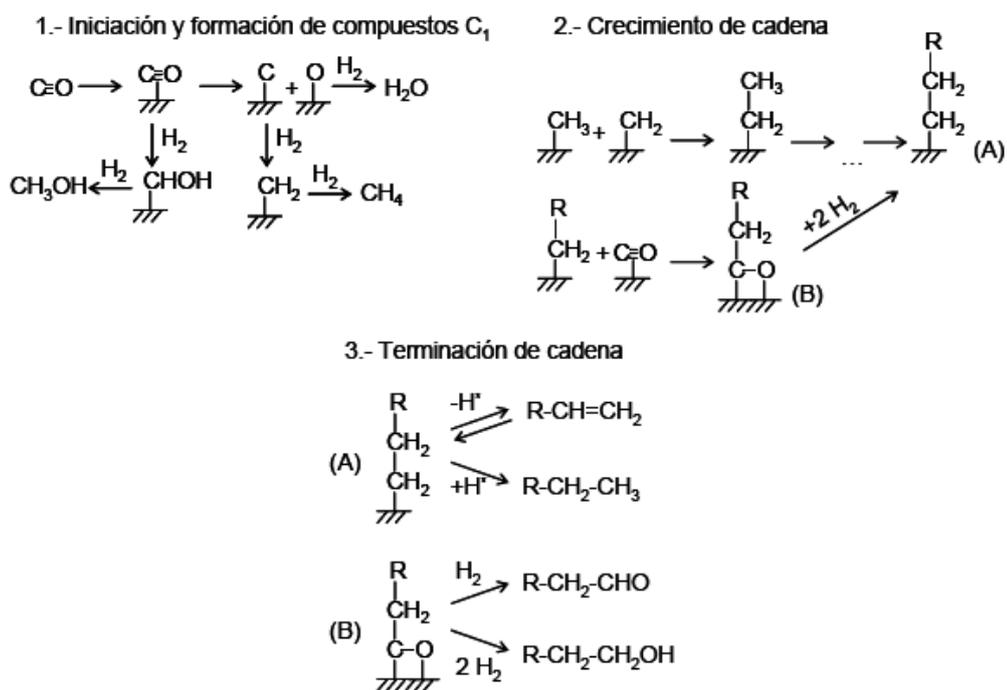
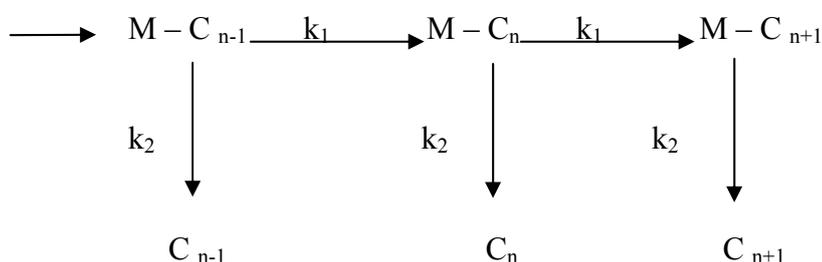


Figura 1.3. Mecanismo propuesto por Dry, para la SFT.

1.1.4 Distribución de Productos (distribución de Anderson-Shulz-Flory)

En el año 1950, Friedel y Anderson [Friedel, 1950] introdujeron un modelo que trata de explicar la distribución de productos que se obtiene en la SFT. Este modelo se basa en los mecanismos propuestos por Schulz y Flory para reacciones de polimerización [Schulz, 1935, Schulz, 1936, Flory, 1936]. Se lo conoce como modelo de Anderson-Shulz-Flory (ASF) y ajusta la SFT a una reacción de polimerización simple, donde la distribución de productos depende de un único parámetro α , denominado probabilidad de crecimiento de cadena. Además, este modelo se basa en suponer que el conjunto de reacciones que dan lugar a la SFT son independientes unas de otras y se encuentran en estado estacionario.

Podemos esquematizar la serie de reacciones que propone este modelo de la siguiente manera:



Esencialmente se propone que después de cada incorporación de un monómero de carbono, derivado del CO, puede continuar la propagación de la cadena con una constante de velocidad k_1 o que la cadena termine con una constante de velocidad k_2 . Este simple método 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" mayores no pueden ser insertados en la cadena. El parámetro α queda definido como:

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

Y la fracción másica del hidrocarburo de n átomos de carbono (W_n) como:

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

De este modo, graficando $\log (W_n/n)$ vs el número de carbonos, se obtiene una recta de cuya pendiente se extrae $\log \alpha$ y de allí la relación k_1/k_2 . Analizando las ecuaciones anteriores, podemos inferir que si $k_1 \ll k_2$, esencialmente se formarán productos de bajo peso molecular como metano o compuestos C_2 - C_4 , si $k_1 \cong k_2$ la reacción podría producir hidrocarburos en un amplio rango C_1 - C_{15} y si $k_1 \gg k_2$, la reacción permitirá obtener productos de alto peso molecular tales como ceras. La máxima fracción en peso de hidrocarburos, $W_{n,m\acute{a}x}$, donde $n \geq 2$ es determinada por la ecuación:

$$W_{n, m\acute{a}x.} = \frac{4n (n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}}$$

Esta ecuación limita la selectividad de la SFT, como se muestra en la Figura 1.4, en la cual puede verse claramente que es imposible obtener un catalizador con una selectividad tal que sólo produzca un componente, excepto metano y metanol.

La desviación de la idealidad que se observa respecto del modelo de ASF, puede explicarse si se tiene en cuenta lo siguiente. En primera instancia el monómero participante en la SFT debe formarse “in situ” sobre la superficie del catalizador a partir de las moléculas de los reactivos H_2 y CO (a diferencia de una polimerización tradicional donde el monómero es alimentado como un reactivo). Además, los productos de reacción pueden sufrir las reacciones secundarias mencionadas anteriormente con lo que se altera la cantidad y por lo tanto la distribución de los mismos y las velocidades de reacción superficiales pueden depender del tamaño de cadena.

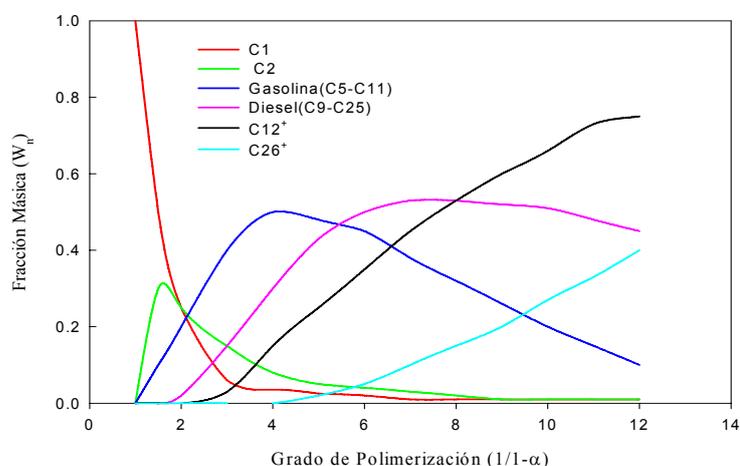


Figura 1.4. Fracción másica vs. Grado de polimerización en la síntesis de Fischer-Tropsch

Por otro lado, teniendo en cuenta que la distribución real de productos en la SFT difiere significativamente de aquella estimada por la termodinámica, se puede concluir que estas reacciones son controladas cinéticamente y por lo tanto, la distribución de los productos puede estar influenciada por las propiedades estructurales de los catalizadores utilizados, como así también por las condiciones de reacción. En la Tabla 1.3 se muestra como pueden influir las variables operativas 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 (reacción de Boudouard).

Tabla 1.3. Influencia de las variables operativas en la síntesis de Fischer-Tropsch

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	>	<	>	>	<

>: aumenta con el aumento del parámetro ~: relación compleja

<: disminuye con el aumento del parámetro.

1.1.5 Sistemas Catalíticos

En sus comienzos, los catalizadores utilizados en la SFT contenían a los metales Co y Fe o algún óxido de estos [Pichler, 1957, Fischer, 1939]. Posteriormente, se incorporó el uso de otros elementos como Ru, Ni, Rh y promotores, generalmente metales alcalinos o alcalino térreos y distintos soportes para conseguir un mejor desempeño de los materiales catalíticos.

Vannice [Vannice, 1975] determinó la actividad de los metales del grupo VIII soportados en Al₂O₃ y reportó el siguiente orden de actividad decreciente: Ru, Fe, Co, Rh, Pd, Pt e Ir. Teniendo en cuenta los costos relativos mostrados en la Tabla 1.4, y considerando que el Ni resulta muy hidrogenante, se desprende que el Fe y el Co son los únicos metales que pueden ser utilizados en escala comercial.

Tabla 1.4: Costos relativos de los metales usados en la SFT.

Metal	Costo Relativo
Hierro	1
Cobalto	230
Niquel	250
Rutenio	31.000
Rodio	570.000

Actualmente, el Co se utiliza para la producción de diésel a partir de gas natural a través de la SFT. Esto se debe a que el Co brinda una alta selectividad hacia hidrocarburos lineales pesados (ceras) [Iglesia, 1993, Schulz, 1999a], los cuales posteriormente a su obtención son sometidos a un proceso de hidrocraqueo. La selectividad hacia olefinas livianas es muy baja debido a que estas se reabsorben sobre la superficie del Co, dando lugar a reacciones secundarias como crecimiento de la cadena o hidrogenación a parafinas. Además, el Co brinda altas conversiones y muy buena vida útil, pero debe ser utilizado soportado debido a su alto costo.

Por su parte, el hierro fue el primero en ser utilizado en la SFT. Actualmente se destina para la obtención de olefinas de bajo peso molecular, atendiendo a la importancia de estos productos como materias primas de un sinnúmero de procesos de la industria química. Típicamente para este fin, el hierro es utilizado a temperaturas elevadas, entre los 600 a 623 K, con el objetivo de reducir de esta manera la probabilidad de crecimiento de cadena. Los catalizadores de Fe utilizados con este propósito, tienen la característica general de poseer un tamaño de poro muy estrecho, de manera de impedir la formación de largas cadenas carbonosas [Schulz, 1999b, Schulz, 1999c].

La preparación de los catalizadores a utilizar en la SFT sigue generalmente un camino que comienza por la obtención de un precursor en forma de óxido del elemento seleccionado, el cual posteriormente debe ser sometido a un proceso de activación. Las características de este proceso dependen del catalizador que se haya seleccionado. El

Co, por ejemplo, es reducido en H_2 a temperaturas entre los 473 y 723 K y suele permanecer en estado metálico durante su utilización [Davies, 1999, Girardon, 2005]. El caso del Fe es más complejo. Al utilizar este metal en la SFT son posibles tres tipos de activaciones una vez obtenido el precursor óxido. El hierro puede ser transformado químicamente a su forma activa ya sea reduciéndolo en H_2 , tratándolo con una corriente de CO puro o simplemente con gas de síntesis [O'Brien, 1996, Bukur, 1999]. Varios autores afirman que la elección del método de activación del precursor de Fe es de vital importancia para el futuro desempeño de éste como catalizador en la SFT [O'Brien, 1996, Shroff, 1995, Ning, 2006].

En estos años la comunidad científica dedicada al estudio del comportamiento del Fe en la SFT, no ha llegado a un acuerdo final sobre cuál sería realmente la fase activa cuando se utiliza este metal: el Fe^0 , alguno de sus óxidos o sus carburos. Así, estudios recientes han concluido que la hematita no es activa en la SFT [Li, 2002] y que serían los carburos los responsables de la actividad. Shroff y col. [Shroff, 1995] estudiaron las distintas formas de activación para un sistema de Fe no soportado y afirman que si bien la magnetita no es activa, esta es necesaria como punto de partida para la obtención de carburos de Fe, los cuales serían los responsables de la actividad. También proponen que el método más efectivo para obtener un Fe activo en la SFT es su tratamiento en CO puro. A esta misma conclusión arriban Bukur y col. [Bukur, 1995]. Ning [Ning, 2006] también propone a los carburos de Fe como los responsables de la actividad y asocia la descomposición de éstos producida por el agua, producto de la reacción, como causa probable de la desactivación del catalizador. Respecto de cómo afectan los distintos tratamientos de activación al precursor inicial, el cual es generalmente hematita, se puede decir que: durante la activación en una atmósfera de hidrógeno el precursor se reduce en una primera etapa a magnetita (Fe_3O_4) y finalmente esta se reduce a Fe metálico. Cabe aclarar que según la metodología usada para la obtención del precursor, la reducción a Fe metálico puede no ser completa [Dry, 1981]. Cuando el tratamiento de la hematita se lleva a cabo en una atmósfera de CO o de gas de síntesis se obtienen una o varias fases de carburo de hierro. Las fases de carburos de hierro pueden corresponderse con carburos de tipo O, que consisten en fases en las que los átomos de

carbono ocupan sitios octaédricos de la red del α -Fe (ϵ -Fe₂C, ϵ' -Fe_{2.2}C y Fe_xC) y carburos de tipo TP que se corresponden con carburos donde los átomos de carbono ocupan posiciones intersticiales prismáticas trigonales (χ -Fe_{2.5}C, carburo de Hägg y Fe₃C, cementita).

Otra diferencia que posee el hierro con respecto al cobalto al ser utilizado en la SFT, es que el hierro puede presentar elevada actividad en la reacción del gas de agua, lo que permite modificar la relación H₂/CO alimentada al reactor.

Para finalizar, debemos tener en cuenta que el hierro es el único que presenta actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂, debido también a su actividad en WGS. Esta capacidad del hierro de hidrogenar dióxido de carbono no debe ser dejada de lado, si se tienen en cuenta los esfuerzos que se vienen realizando para disminuir la cantidad de CO₂ atmosférico, debido a su relación con el llamado calentamiento global [Riedel, 2001, Krishnamoorthy, 2002].

1.1.6 Catalizadores de Fe soportados

Con el propósito de aumentar la selectividad hacia determinados productos de interés, se han modificado ciertas propiedades estructurales de la fase activa de Fe, tales como el tamaño de cristal, utilizando distintos tipos de soportes: tradicionales tales como, SiO₂, Al₂O₃ y C amorfos, otros menos convencionales tales como MgO, TiO₂, Nb₂O₅, etc [Mc Donald, 1986]. El presente trabajo de Tesis se enfoca en la utilización de soportes mesoporosos de la familia M41S, los cuales se describen en detalle en la siguiente sección.

1.1.6.1 Materiales Mesoporosos Ordenados.

Entre los años 1990 y 1992 científicos de Mobil Research and Development Corporation publicaron sus descubrimientos sobre una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados la cual denominaron M41S [Kresge, 1992, Beck, 1992]. A

partir de aquí fueron numerosos los esfuerzos realizados para tratar de entender los mecanismos químicos que conducían a estos materiales, como así también profundizar en su caracterización y posibles usos. De la síntesis propuesta originalmente por estos investigadores y de las variantes introducidas en la misma se destacan dos materiales dentro de esta nueva familia, la MCM-41 (Mobil Crystalline Material N° 41) y la MCM-48 (Mobil Crystalline Material N° 48). La característica sobresaliente de estos materiales es que sus paredes están enteramente compuestas de sílica amorfa y aún así presentan picos de difracción de rayos X característicos. Esto es consecuencia de la repetibilidad y el ordenamiento a largo alcance que poseen sus poros. Estos, generan un sistema de largos canales, regularmente ordenados y con una distribución de tamaño muy estrecha, que puede abarcar desde los 1.5 hasta los 10 nm. También poseen elevados valores de área superficial y es posible modificar post-síntesis las paredes internas de los poros, confiriéndole así distintas propiedades químicas. La diferencia entre estos dos materiales de la familia M41S, es que en el caso de la MCM-41 se observa un arreglo hexagonal de mesoporos y en la MCM-48 un arreglo cúbico de mesoporos [Kresge, 1992, Beck, 1992].

Otra novedad que introdujeron estos materiales, fue el hecho de que para su síntesis se utilizan moléculas de surfactante. En las primeras síntesis se utilizaron sales orgánicas de amonio cuaternario, con largo de cadena variable, cuya fórmula general es $C_nH_{2n}(CH_3)_3N^{+1} X^{-1}$, donde X puede ser Cl^{-1} , Br^{-1} u OH^{-1} . La característica común de todos los surfactantes utilizados es que poseen una cabeza hidrofóbica, dada por el N cuaternario y una cola carbonada hidrofílica cuyo largo varía entre $n=8$ a $n=18$.

El procedimiento general para la síntesis de estos materiales consiste en un proceso hidrotérmico, en donde los reactivos se introducen en un reactor hermético y se los deja envejecer a una temperatura que varía entre 373 y 393 K durante 48 a 96 horas. Los reactivos utilizados son: una fuente de silicio, silicato de sodio o tetraetil orto silicato, un agente surfactante, NaOH o NH_4OH como base y agua. Una vez obtenido el sólido, se lo filtra y seca y se procede a remover el surfactante mediante calcinación [Beck,1992]. La capacidad de controlar el tamaño de los poros se relaciona con la posibilidad de usar surfactantes de largo de cadena variable. Al incrementar el largo de

cadena se obtienen sólidos con poros de mayor diámetro. En la Tabla 1.5 se detallan las relaciones entre el número de átomos de carbono del surfactante utilizado en la síntesis y el radio de poro obtenido.

Tabla 1.5. Relación entre largo de cadena y surfactante utilizado

Valor de n en $C_nH_{2n}(CH_3)_3N^{+1}$	Radio de poro obtenido por BET (nm)
8	1.8
9	2.1
10	2.2
12	2.2
14	3.0
16	3.7

Posteriormente, surgieron numerosas variantes de la síntesis original. Entre ellas, se incorporaron a la mezcla moléculas orgánicas auxiliares para conseguir un aumento en el tamaño de poro sin cambiar el surfactante. Estas moléculas orgánicas utilizadas son siempre no polares, ya que esto les permite introducirse en el interior de las micelas formadas. Las mas utilizadas son benceno y 1,3,6-trimetilbenceno. En la Figura 1.6 se representa la acción de estos auxiliares sobre una micela de surfactante.

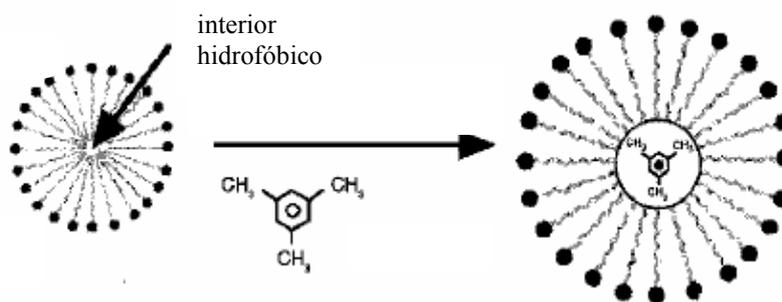


Figura 1.6. Aumento del tamaño de poro utilizando una molécula orgánica auxiliar

Desde su descubrimiento en los años 90 hasta hoy, aún sigue en discusión el mecanismo preciso a través del cual se llega a la estructura de estos materiales. Los mecanismos propuestos son dos y la discusión o diferencia entre ellos radica en el orden en que se van sucediendo los pasos de la síntesis y la función de cada uno de los reactivos. Según el mecanismo original, propuesto por los investigadores de la Mobil Research and Development Corporation, las moléculas de surfactante tienen la capacidad de agregarse formando micelas las cuales posteriormente se agrupan para dar lugar a un arreglo hexagonal, sobre el cual se van depositando las especies de silicio. En la Figura 1.7 se esquematiza esta propuesta de mecanismo, el cual se conoce como mecanismo del cristal líquido.

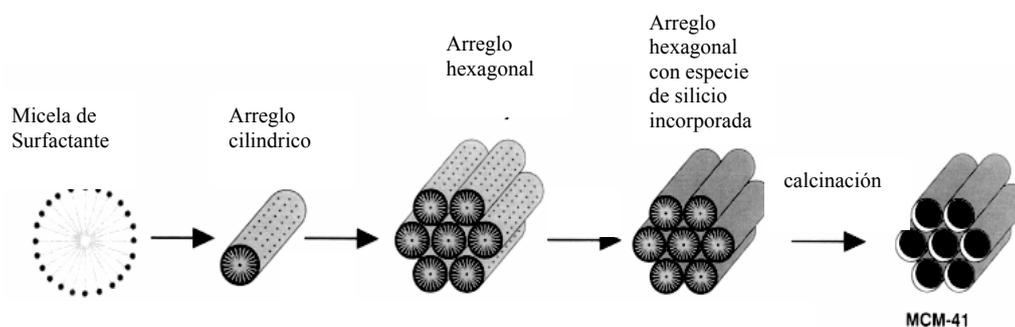


Figura 1.7. Mecanismo del cristal líquido.

En concordancia con esta propuesta, Cheng y col. [Cheng, 1995] postulan que el surfactante no solo juega el papel fundamental de almacén de la sílica, sino que además actúa como catalizador en la polimerización de los silicatos en los alrededores de las micelas tubulares individuales que se formaron en primer lugar, creando de esta forma las paredes inorgánicas de la MCM-41. El segundo mecanismo propone que el silicato juega un importante papel en la dirección de la síntesis, debido a que son las interacciones entre las especies de silicio y el surfactante las responsables de dirigir el proceso de ensamble. Esta suposición se fundamenta en el hecho experimental de que

no se ha podido hallar una estructura en la mezcla de reacción antes del agregado de la fuente de silicio [Firouzzi, 1995].

Si bien los dos mecanismos propuestos no coinciden plenamente, en lo que sí existe acuerdo entre los distintos autores es en que la determinación y el control preciso de los distintos parámetros durante la síntesis es fundamental para la obtención de un material de buena calidad [Corma, 1997, Kruk, 1997]. Los parámetros a fijar durante la síntesis de un sólido MCM son:

- tipo de surfactante
- relación surfactante/ fuente de silicio
- pH
- Temperatura

Cualquier variación de estos parámetros para una síntesis determinada conducirá indefectiblemente a la obtención de materiales con distinta estructura o incluso materiales amorfos. En la Figura 1.8 se indica como afecta la modificación de la composición del gel de síntesis al tipo de estructura obtenida.

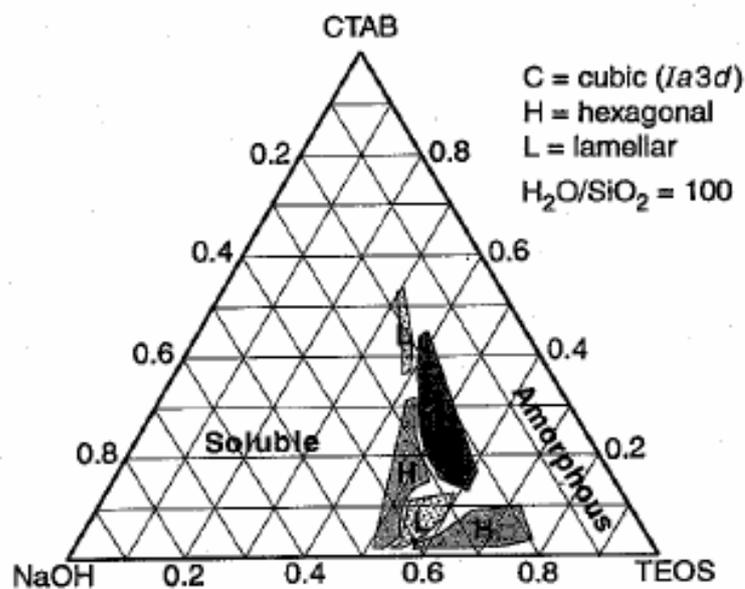


Figura 1.8. Composición del gel de síntesis y tipo de fase obtenida. Extraído de Firouzzi (1995).

Voegtlin y col. [Voegtlin, 1997] llevaron a cabo distintas síntesis variando el pH de la reacción y concluyeron que pH muy elevados, superiores a 12, conducen a materiales amorfos luego de la remoción del surfactante. Cuando el valor de pH se fija entre 8.5 y 11 se obtiene un sólido que se ajusta a las características de MCM-41. A su vez Kruk [Kruk, 1997] concluyó que para obtener un material tipo MCM-41 de estructura estable, el pH juega un rol fundamental, al punto que debe ser ajustado al valor deseado a lo largo de todo el tratamiento hidrotérmico. Estas afirmaciones fueron corroboradas por Park [Park, 1997] quien encontró que el espesor de la pared de los mesoporos puede aumentarse y así la estabilidad de la estructura final, disminuyendo la alcalinidad de la mezcla de síntesis, ya que a medida que el pH disminuye la solubilidad de la sílica disminuye y así mas especies de silicato son capaces de condensar alrededor de las micelas de surfactante. La variación de la relación molar surfactante/fuente de silicio, denominada comúnmente R, también fue estudiada por otros autores. Esta variación lleva fundamentalmente a la obtención de una fase cúbica (MCM-48) para valores de R entre 1.0-1.5 o una fase hexagonal (MCM-41) cuando la relación utilizada es menor que 1 [Park, 1997]. Otros trabajos demostraron que la fase que finalmente se obtiene y la calidad estructural de la misma depende de muchos otros factores además de esta relación, por ejemplo: concentración del surfactante, temperatura de síntesis, tipo de fuente de silicio, presencia de cationes extraños y el tratamiento hidrotérmico post-síntesis [Cai, 1999, Park, 1997].

Como ya se mencionó anteriormente, la MCM-41 es un sólido mesoporoso de arreglo hexagonal que posee una muy estrecha distribución de tamaño de poros. En la Figura 1.9 se muestra un esquema típico de MCM-41, donde puede verse la disposición de las paredes y como éstas dan lugar a la formación de los mesoporos con arreglo hexagonal.

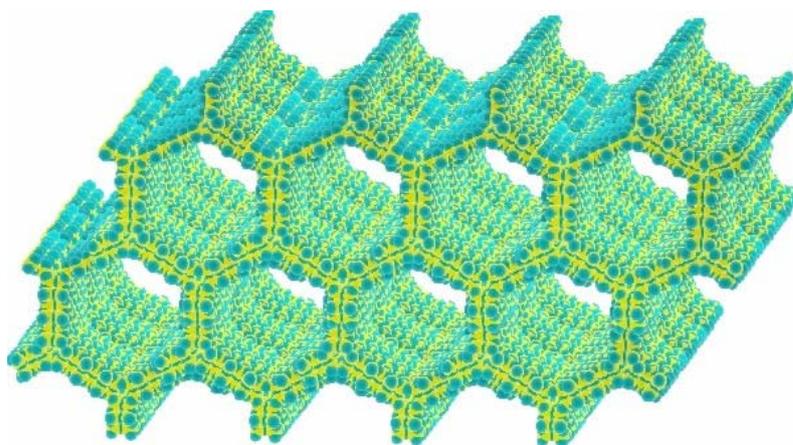


Figura 1.9. Esquema de MCM-41

Estudios realizados sobre la naturaleza del interior de estos poros o canales han revelado la existencia de dos especies principales. Dependiendo en gran medida de las condiciones de síntesis se pueden encontrar en distintas proporciones grupos silanoles: Si-OH y puentes siloxano: Si-O-Si, siendo estos últimos consecuencia de la condensación de dos silanoles vecinos [Zhao, 1998, Ek, 2001]. La primera de estas especies es la responsable de la adsorción de agua confiriéndole cierto carácter hidrofílico a la MCM-41. Grünberg y col. reportaron que todas las moléculas de agua que se encuentran en el interior de los canales de la MCM-41 se encuentran formando puentes de hidrógeno con los grupos -OH superficiales [Grünberg, 2004].

Son numerosos los trabajos que se han publicado en donde la superficie interior de los mesoporos ha sido modificada obteniéndose de esta manera distintas relaciones silanol/siloxano y por ende distinta capacidad de adsorción de agua. Como consecuencia de la alteración superficial y la variación en la capacidad de interactuar con el agua, también se modifica la capacidad de adsorber otras moléculas [Shi, 2008]. Una modificación superficial utilizada consiste en la sililación de los silanoles. En este proceso los grupos -OH superficiales son reemplazados por la especie -Si(CH₃)₃. En la Figura 1.10 se esquematiza la reacción de sililación sobre un grupo silanol superficial y la superficie de la MCM-41 antes y después del proceso de sililación:

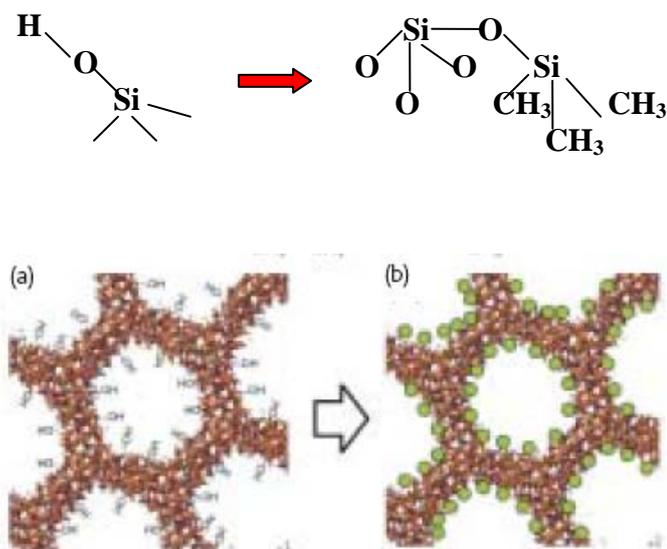


Figura 1.10. Proceso de sililación, (a) silanoles superficiales de MCM-41 (b) después de la sililación, donde los círculos verdes representan los grupos metilos

Los agentes sililantes mas comunes son hexametildisilazano (HMDS) y $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ [Sever, 2003]. Este procedimiento, a la vez que genera un cambio químico sobre la superficie también altera el diámetro de los poros como consecuencia del mayor tamaño de $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ respecto a los OH- . La disminución del diámetro de poro utilizando a $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ como especie sililante es del orden del 20 al 25 % [Corma, 1998].

1.1.6.2 Localización de especies de Fe en el interior de los canales de la MCM-41.

En el campo de la catálisis es de uso frecuente mejorar el desempeño de la fase activa seleccionada a través de la incorporación de promotores del catalizador y/o soportando a la fase activa sobre algún soporte inerte. El objetivo de esta última modificación es conseguir un aumento de la superficie específica y así incrementar la actividad del sistema.

Por otro lado, la SFT pertenece al grupo de reacciones que son sensibles a la estructura [Mabaso, 2006], esto quiere decir que tanto la actividad como la selectividad dependen en esos casos del tamaño de cristal de fase activa. En estos sistemas una amplia distribución de tamaños de cristal de fase activa trae aparejado una amplia distribución de productos. En el caso puntual de la SFT, la consecuencia de tener un sistema catalítico con una amplia distribución de tamaños de partículas de fase activa, es la obtención final de una amplia gama de hidrocarburos.

Con la intención de resolver este problema que presenta la SFT, en un pasado reciente se intentó soportar el Fe en sistemas zeolíticos. Las zeolitas, a diferencia de los soportes amorfos más comunes como la alúmina o sílica amorfa, ofrecen un tamaño de poro muy pequeño y uniforme. Sin embargo, se encontró que o bien el Fe no penetraba en los poros o en caso de hacerlo migraba hacia la superficie externa de la zeolita luego de tratamientos térmicos o de ser sometido a las condiciones de reacción [Telviz, 1994, Cagnoli, 2007]. También se buscó una solución a este planteo por la vía de la química organometálica y de complejos del Fe, pero tampoco se han conseguido resultados alentadores, pues los sistemas resultan de muy difícil manejo, en especial cuando se intenta trabajar con compuestos de Fe⁰, debido a su elevada capacidad de reoxidación [Brenner, 1979, Ballivet-Tkatchenko, 1979, Suib, 1983, Iton, 1983]. Por lo tanto, la obtención de un compuesto Fe/soporte que muestre una distribución estrecha de tamaños de cristal de óxidos de Fe, manteniendo estas características luego del proceso de activación, constituiría un catalizador con una importante selectividad cuando es utilizado en la SFT. Sin embargo, aún hoy este objetivo sigue constituyendo un desafío.

Como se mencionó recientemente, la regularidad de la estructura porosa en las zeolitas ofrece un sitio que actúa como molde y a su vez como recipiente limitante en el crecimiento cristalino del huésped, controlando de esta forma el tamaño final de los cristales. Sin embargo, debido al pequeño tamaño de los poros zeolíticos se han encontrado limitaciones en su aplicación. Con el descubrimiento de los sólidos mesoporosos de la familia M41S surgió la posibilidad de sortear este problema, debido a la estrecha distribución de tamaños de poros que poseen los mismos. Así, la

incorporación de la fase activa dentro de esos poros traería como resultado la obtención de partículas con una distribución de tamaños muy estrecha.

Con el objetivo de obtener estos materiales a través de métodos sencillos y reproducibles se han probado distintas metodologías en donde se utiliza principalmente a la MCM-41 como molde de las especies que se quieren obtener en forma de nanocristales. Así, Eliseev y col. encapsularon Fe dentro de la matriz silícea de la MCM-41 utilizando pentacarbonilo de hierro, el cual se depositó en la parte hidrofóbica de los canales y posteriormente fue sometido a un tratamiento térmico en una atmósfera reductora [Eliseev, 2004]. Otras técnicas utilizadas, aunque menos difundidas, son: ablación láser, electrodeposición e inclusión de fluidos supercríticos [Morales, 1998]. Otros autores utilizan el método de impregnación de la matriz mesoporosa a humedad incipiente, utilizando alguna sal de hierro, dado que esta técnica puede llevarse a cabo con facilidad y reporta los mejores resultados [Abe, 1995, Dapurkar, 2001, Fröba, 1999, Schüth, 2001]. La sal de hierro más comúnmente usada es el nitrato férrico. La concentración de la solución de esta sal debe ser controlada y no superar el valor de 0.01M ya que la utilización de soluciones de concentraciones mayores genera que la especie de hierro comience depositarse por fuera de los canales [Schüth, 2001] perdiendo así la capacidad de controlar el crecimiento de los cristales de Fe. También el pH de la solución debe ser controlado por debajo de 2 para evitar la polimerización de la especie $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, proceso que también impediría la incorporación del Fe dentro de los canales del soporte. Además es necesario controlar el pH de la solución impregnante para evitar la destrucción de la matriz mesoporosa de la MCM-41 por hidrólisis de uniones Si-O-Si.

Esta descripción nos indica que no resulta sencillo cargar la totalidad de las especies de Fe en el interior de los canales de la MCM-41 conservando su estructura intacta. En el presente trabajo se adoptó el método de impregnación a humedad incipiente con un estricto control de las variables mencionadas.

Referencias

- Abe, T., Tachibana, Y., Uematsu, T., Iwamoto, M., Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 1617.
- Anderson, R.B., in “Catalysis”, IV (P.H. Emmett Ed.), Reinhold, New York, (1956).
- Ballivet-Tkatchenko, D., Coudurier, G., Mozzanega, H., Tkatchenko, I., Kiennemann, A., J. Mol. Catal., 6, 293 (1979).
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834.
- Boerrigter, H., “Green Diesel production with Fischer-Tropsch Synthesis”. Business Meeting Bio-Energy, Platform Bio-Energie, ECN Biomass: The Netherlands, 2002. (a)
- Boerrigter, H.; den Uil, H., Proceedings of the 12th European Biomass Conference, 1152. ETA-Florence and WIP-Munich: 2002. (b)
- Brenner, A., Hucul, D. A., Inorganic Chemistry, 18, 10 (1979) 2836.
- British Petroleum, Statistical Review of World Energy 2003, London
- Bukur, D.B., Nowicki, L., Manne, R.K., Lang, X.S., J. Catal., 155 (1995) 366-375.
- Bukur, D.B., Lang, X., Ding, Y., Appl. Catal. A: General 186 (1999) 255–275
- Cai, Q., Lin, W.-Y., Xiao, F.-S., Pang, W.-Q., Chen, X.-H., Zou, B.-S., Micro. Meso. Mat. 32 (1999) 1-15.
- Cagnoli, M.V., “Obtención de olefinas livianas por hidrogenación de CO utilizando catalizadores de Fe sobre Zeolita-L”. Tesis Doctoral, Fac. Ingeniería, UNLP, 2007.
- Cheng, C-F, Luan, Z., Klinowski, J., Langmuir, 11 (1995) 2815-2819.
- Corma, A., Chem. Rev. 97 (1997) 2373-2419

- Corma, A., Domine, M., Gaona, J.A., Jordá, J.L., Navarro, M.T., Rey, F., Pérez-Pariente, J., Tsuji, J., McCulloch, B., Nemeth, L.T., *Chem. Comm.*, (1998) 2211.
- Dapurkar, S.E., Badalami, S.K., Selvam, P., *Catal.Today* 68 (2001) 63-68.
- Davis, B.H., Iglesia, E., (UC/B Subcontract). January 30, 1999
- Davies, P., *British Petroleum Statistical Review of World Energy* 2005. 14-6-2005.
- Dry, M.E., in: J.R.A. Anderson, M. Boudart (Eds.), “Catalysis Science and Technology”, Springer, Berlin (1981) 159.
- Dry, M. E., *J. Chem. Tech. Biotech.*, 77 (2001) 43-50.
- Dry, M.E., “The Fischer-Tropsch process: 1950-2000”, *Cat. Today* 71 (2002) 227-241.
- Dry, M.E., “Present and future applications of the Fischer-Tropsch process”. *Appl. Catal. A: General* 276 (2004) 1-3
- Ek, S., Root, A., Peussa, M., Niinistö, L. *Termochimica Acta*, 379 (2001) 201-212.
- Eliseev, A.A., Napolskii, K.S., Lukashin, A.V., Tretyakov, Y.D., *J. Mag. Mag. Mat.*, 272-276 (2004) 1609-1611.
- Firouzi, A., Kumar, D., Bull, L.M., Besier, T., Sieger, P., Huo, Q., Walker, S.A., Zasadzinski, J.A., Glinka, C., Nicol, J., *Science* 267(1995)1138-1143
- Fischer, F.; Tropsch, H., *Brenn. Chem.* 7 (1926) 97
- Fischer, F., Pichler, H., *Brennstoff-Chem.* 20 (1939) 41.
- Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1877-1885.
- *Foc. Catal.* 2005, 2005(10), 3.
- Friedel, R. A.; Anderson, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 72(5) (1950) 2307.
- Fröba, M., Khon, R., Bouffard, G., Richard, O., van Tendeloo, G., *Chem. Mater.* 11 (1999) 2858.
- Girardon, J.S., Lermontov, A.S., Gengembre, L., Chernavskii, P.A., Griboval-Constant, A., Khodakov, A.Y., *J. Catal.* 230 (2005) 339–352.

-
- Grünberg, B., Emmler, Th., Gedat, E., Findenegg, G., Limbach, H. H., Buntkowsky, G., Chem. Eur. J. 10 (2004) 5689-5696.
 - Ho Park, Bull. Korean Chem. Soc. 1997, Vol. 18, No. 4.
 - Iglesia, E., Reyes, S. C.; Madon, R. J., Adv. Catal.9 (1993) 221.
 - Iton, L.E., Beal, R.B., Hodul, D.T., J. Mol. Catal., 21 (1983) 151.
 - Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., Nature 359(1992) 710.
 - Krishnamoorthy, S.; Li, A.; Iglesia, E., Catal. Lett.,80(1-2) (2002) 77-86.
 - Kroschwitz, I.; Howe-Grant, M.; Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley & Sons: 4th Ed., New York, 1996.
 - Kruk, M., Jaroniec, M., Ryoo, R., Ji, M.K., Microporous materials 12 (1997) 93-106.
 - Kummer, J. T.; Dewitt, T. W.; Emmett, P. H. J. Am. Chem. Soc.,70(11) (1948) 3632-3643.
 - Li, S., Ding, W., Meitzner, G. D., Iglesia, E., J. Phys. Chem. B 106 (2002) 85-91.
 - E. I. Mabaso, E. van Steen, M. Caléis. DGMK/SCI-Conference “Synthesis Gas Chemistry”, October 4-6, 2006, Dresden, Germany
 - Mc Donald, M. A., Storm, D. A., Boudart, M., Journal of Catalysis 102 (1986) 386.
 - Morales, A.M., Lieber, C.M., Science 279 (1998) 208.
 - Ning, W., Koizumi, N., Chang, H., Mochizuki, T., Itoh, T., Yamada, M., Applied Cat A general 312 (2006) 35-44
 - O’Brien, R.J., Xu, L., Spicer, R.L., Davis, B.H., Energy & Fuels, 10 (1996)921-926.
 - Park, D.H., Cheng, C-F, Klinowski, J., Bull. Korean Chem. Soc. 18 (1997) No. 4
 - Peña, M. A.; Gómez, J. P.; Garcia Fierro, J. L., Appl. Catal. A: General, 144(1-2) (1996) 7-57.

-
- Pichler, H., Roelen, O., Schnur, F., Rotting, W., Kölbel, H., Kohlenoxidhydrierung, in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3rd ed., vol. 9, Urban a. Schwarzenberg München-Berlin,, p. 685, 1957.
 - Pichler, H.; Schulz, H. Chem. Ing. Tech., 12 (1970) 1160-1174.
 - Riedel, T., Schaub, G.; Jun, K. W., Lee, K. W., Ind.Eng. Chem. Res. 40(5) (2001) 1355-1363.
 - Rostrup-Nielsen, J.R., Catalytic Steam Reforming. 1984(a), Berlin: Springer-Verlag.
 - Rostrup-Nielsen, J. R., Catal. Today, 71(3-4) (2002) 243-247. (b)
 - Sarup, B., Wojciechowski, B., Can, W., J. Chem. Eng., 66(5) (1988) 831-842.
 - Schulz, G. V. Z. Phys. Chem., B30 (1935) 379.
 - Schulz, G. V. Z. Phys. Chem., B32 (1936) 27.
 - Schulz, H., Appl. Catal. A: Gen.,186(1-2) (1999) 3-12.(a)
 - Schulz, H.; Claeys, M. Appl. Catal. A: Gen.,186(1-2) (1999) 71-90. (b)
 - Schulz, H.; Claeys, M. Appl. Catal. A: Gen.,186(1-2) (1999) 91-107. (c)
 - Schüth, F., Wingen, A., Sauer, J., Micro .Meso. Mat. 44-45 (2001) 465-476.
 - Sever, R.R., Alcalá, R., Dumesic, J.A., Root, T.W., Micro. Meso. Mat. 66 (2003) 53–67.
 - Shi, L., Chen, J., Fang, K., Sun, Y., Fuel 87 (2008) 521-526
 - Shroff, M.D., Kalakkad, D.S., Coulter, K.E., Kohler, S.D., Harrington, M.S., Jackson, N.B., Sault, A.G., Datye, A.K., J of Catal., 156 (1995) 185-207 .
 - Steynberg A., and Dry, M., editores. Fischer-Tropsch Technology, ISBN: 044451354X, 2004.
 - Steynberg, A. P.; Espinoza, R. L.; Jager, B.; Vosloo, A. C. Appl. Catal. A:General, 186(1-2) (1999) 41-54.
 - Suib, S.L., McMahon, K.C., Psaras, D., Intrazeolite Chemistry, ACS Symposium Series, 218 (1983) 301.
 - Thackeray, F., “Fischer-Tropsch GTL Approaches Threshold”. In World Petroleum Congress 2003, pp 150-154.

- Technology Development for Iron and Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts, Quarterly Report, October 1, 1998 to December 31, 1998
- Telviz, G. Shewts, A., Gunko, V., Stoch, J., Tamulajtis, G., Kukhterov, N., Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 1099.
- Van der Laan, G.P., Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch Synthesis. Tesis Doctoral, Universidad de Groningen .1999
- Vannice, M.A., *J. Catal.* 37 (1975) 449.
- Voegtlin, A.C., Matijasic, A., Patarin, J., Sauerland, C., Grillet, Y., Huve, L., *Microporous materials* 10 (1997) 137-147.
- Vosloo, A. C., *Fuel Proc. Tech.*, 71(1-3) (2001) 149-155.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., *J.Phys.Chem.B* 102 (1998) 1556-1561.

Capítulo 2.

Preparación y Caracterización de los Soportes.

2.1 Introducción

Como se ha mencionado anteriormente, la síntesis de Fischer- Tropsch posee una fuerte dependencia con la estructura del catalizador empleado. Así, algunas de las reacciones involucradas dependen del tamaño de cristal de la fase activa (“sensibilidad a la estructura”). La estrategia para el control de dicho tamaño comienza con la obtención de un soporte que posea una estrecha distribución de tamaños de poro. En este Capítulo se desarrollarán los pasos experimentales que conducen a la obtención de los soportes de los catalizadores: sólidos mesoporosos denominados MCM-41 los cuales poseen arreglo hexagonal. Además, para confirmar que la estructura de los soportes obtenidos cumple con los requerimientos planteados, se discuten los resultados de las caracterizaciones realizadas sobre los mismos.

2.2 Obtención del sólido MCM-41

La obtención de los soportes MCM-41 utilizados para este trabajo de Tesis se efectuó siguiendo la metodología propuesta por Ryoo y Kim [Ryoo, 1995]. La misma es una mejora de la síntesis original desarrollada por los científicos de Mobil Research and Development Corporation [Kresge, 1992, Beck, 1992], ya que el sólido obtenido posee mayor espesor de pared, lo cual conduce a una mayor estabilidad hidrotérmica.

Como se mencionó detalladamente en el Capítulo anterior, una síntesis típica del sólido MCM-41 consiste en un proceso hidrotérmico donde se produce un autoensamblado entre un compuesto de silicio (que formará las paredes del sólido) y un surfactante que servirá como “template” o agente director de la estructura. Para la síntesis aquí descrita se utilizó una solución acuosa de silicato de sodio soluble comercial al 26 % como fuente de sílica, cloruro de cetiltrimetilamonio (CTMA^+Cl^-) 25

% (Aldrich) como surfactante, NH_4OH (Merk) pro-análisis, ácido acético (Merk) pro-análisis para realizar los ajustes de pH y agua destilada.

Se preparó una solución mezclando 40 gr de silicato de sodio soluble con 74 ml de agua destilada en un vaso de precipitado de vidrio a temperatura ambiente utilizando un agitador magnético hasta obtener una mezcla homogénea (solución 1). Una segunda solución (solución 2) se preparó mezclando 38 ml de CTMA^+Cl^- con 0.65 ml de NH_4OH a temperatura ambiente bajo agitación magnética.

Una vez preparadas las soluciones se las mezcló adicionando la solución 1 sobre la solución 2 en pequeñas porciones siempre bajo agitación magnética y a temperatura ambiente. El gel final obtenido, de composición molar SiO_2 : 12.45 H_2O : 0.09 CTMA: 0.014 NH_3 , se trasvasó a un recipiente de polipropileno con tapa a rosca para obtener un cierre hermético y se lo colocó en estufa a $T=373$ K. Pasadas 24 hs se sacó de la estufa y se dejó enfriar hasta que alcanzó la temperatura ambiente, en ese momento se hizo el primer ajuste de pH adicionando ácido acético, gota a gota, hasta alcanzar un valor de pH igual a 11. El ajuste del pH, como se mencionó en la sección 1.1.6.1, tiene como objetivo aumentar el espesor de pared del sólido mesoporoso y así la calidad de su estructura, pretendiendo de esta manera mejorar la estabilidad hidrotérmica del mismo [Ryoo, 1995, Biz, 1998, Kruk, 1997]. Este procedimiento se realizó tres veces, a las 24, 48 y 72 hs. Pasadas las 72 hs y finalizado el último control de pH se dejó el gel de síntesis fuera de la estufa hasta que alcanzó la temperatura ambiente. Posteriormente se filtró utilizando un filtro Butchner con papel de filtro de poro medio. El precipitado obtenido se lavó con 1 lt de agua destilada y finalmente se lo trasvasó a una cápsula de porcelana para secarlo en estufa a 373 K.

La síntesis se llevó a cabo por duplicado, obteniéndose de esta manera dos partidas, las cuales se denominaron MCM-41(1B)/sin calcinar y MCM-41(2B)/sin calcinar. Como paso final de la síntesis y con el objetivo de remover el surfactante orgánico del interior de los poros, se sometió a las dos muestras al siguiente programa de calcinación: se llevó desde temperatura ambiente hasta 783 K en corriente de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 8 K/min y se mantuvo a esa temperatura en corriente de nitrógeno durante 60 minutos. Posteriormente, el N_2 fue reemplazado

por una corriente de aire medicinal, permaneciendo bajo estas condiciones durante 360 minutos. Pasado este tiempo se cortó el calentamiento y se dejó enfriar en corriente de aire. Los caudales utilizados para ambos gases fueron de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, obteniéndose de esta manera una velocidad espacial WHSV de 108 min^{-1} . Estas calcinaciones se realizaron en un reactor de cuarzo cuyo esquema puede verse en la Figura 2.1. El diseño permite colocar la muestra de manera tal que los gases atraviesen el lecho. El sistema calefactor utilizado consiste en un horno eléctrico controlado a través de un programador de temperatura con una termocupla de chromel-alumel la cual se ubica dentro de una vaina que está en contacto con el lecho del sólido a calcinar.

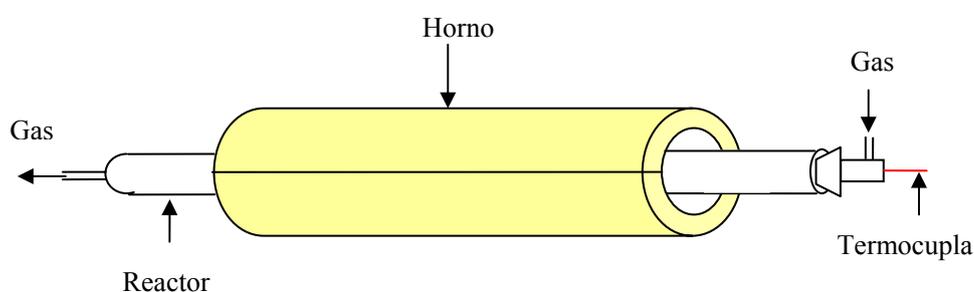


Figura 2.1. Sistema de calcinación

Finalizado el proceso de calcinación, se realizó un control por pesada de la masa perdida. En ambos casos la remoción del surfactante condujo a una pérdida de peso del orden del 35%. De esta manera se completó la síntesis de los soportes utilizados en este trabajo. Los sólidos obtenidos fueron denominados MCM-41(1B) y MCM-41(2B).

2.3 Caracterización de los Soportes. Resultados y Discusión.

2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el objetivo de verificar la existencia de la estructura de arreglo hexagonal típica de los materiales MCM-41 en los soportes obtenidos, se adquirieron los

difractogramas de rayos X a bajos ángulos. Todos los diagramas de DRX fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW170 con radiación Cu K α de $\lambda=1.54056$ Å, con un rango de barrido 2θ entre 1.5 y 8° , con pasos de 0.02° y tiempo de conteo de 10 s/paso.

En la Figura 2.2 se muestran los diagramas de DRX obtenidos para MCM-41(1B) y MCM-41(2B). En estos difractogramas se observan tres picos a bajos ángulos los cuales son característicos de los materiales MCM-41 [Corma, 1997, Chen-Yang 2005]. Estos tres picos de difracción, el más intenso a $2\theta = 2.1^\circ$ (d_{100}) y los dos más débiles a ángulos más altos, $2\theta = 3.8$ y 4.3° (d_{110} y d_{200} respectivamente) pueden indexarse en una celda hexagonal con:

$$a_0 = \frac{2d}{\sqrt{3}}$$

donde a_0 se define como la distancia promedio entre los centros de poros vecinos y d es el espaciado interplanar como se expresa en la ecuación de Bragg [Biz, 1998, Koyano, 1997, Rhee, 1997, Kruk 1997, Cai, 1999].

Cai y col. [Cai, 1999] reportaron que la relación de las intensidades de las líneas d_{200} y d_{110} representa la relación proporcional entre las dos direcciones de crecimiento del cristal de MCM-41. Valores diferentes a la unidad en estas relaciones indicarían que el cristal se ha desarrollado en distinta medida sobre alguno de los ejes de crecimiento. El cálculo de estas relaciones para las muestras sintetizadas se presenta en la Tabla 2.1. Puede observarse que los valores son similares entre sí para ambos sólidos, esto indicaría que el crecimiento cristalino se produjo de igual manera en ambas muestras. Además, el valor cercano a uno de este parámetro indicaría que los cristales poseen similar crecimiento en ambas direcciones, lo cual implica la ausencia de anisotropía estructural.

También en la Tabla 2.1 se muestran los FWHH (“full width half-height”, ancho de pico a mitad de la altura), los valores de a_0 y la distancia interplanar deducida de la ecuación de Bragg para el pico d_{100} . El parámetro FWHH se relaciona con el grado de

ordenamiento alcanzado por la MCM-41: una determinada muestra posee un mayor ordenamiento a medida que FWHH se hace mas estrecho [Cai, 1999]. Valores típicos reportados para este parámetro en la literatura, para sólidos MCM-41 con excelente ordenamiento a largo alcance, varían entre 0.13 y 0.20° [Cai, 1999, Huo, 1996]. Por lo tanto, los valores aquí determinados indican un muy buen grado de ordenamiento.

Este resultado se encuentra corroborado por el hecho que en ambos difractogramas se detectan los tres picos indexados con los planos d_{100} , d_{110} y d_{200} .

Finalmente, la gran semejanza entre los difractogramas de ambas muestras y la similitud de parámetros mostrados en la Tabla 2.1 indican la buena reproducibilidad de la metodología de síntesis empleada.

Tabla 2.1. Cálculos realizados sobre los difractogramas.

Muestra	FWHH de d_{100} (°)	a_0 (Å)	d_{100} (Å)	$R_{d_{200}/d_{110}}$
MCM-41(1B)	0.29	48	41	0.8
MCM-41(2B)	0.25	47	41	0.9

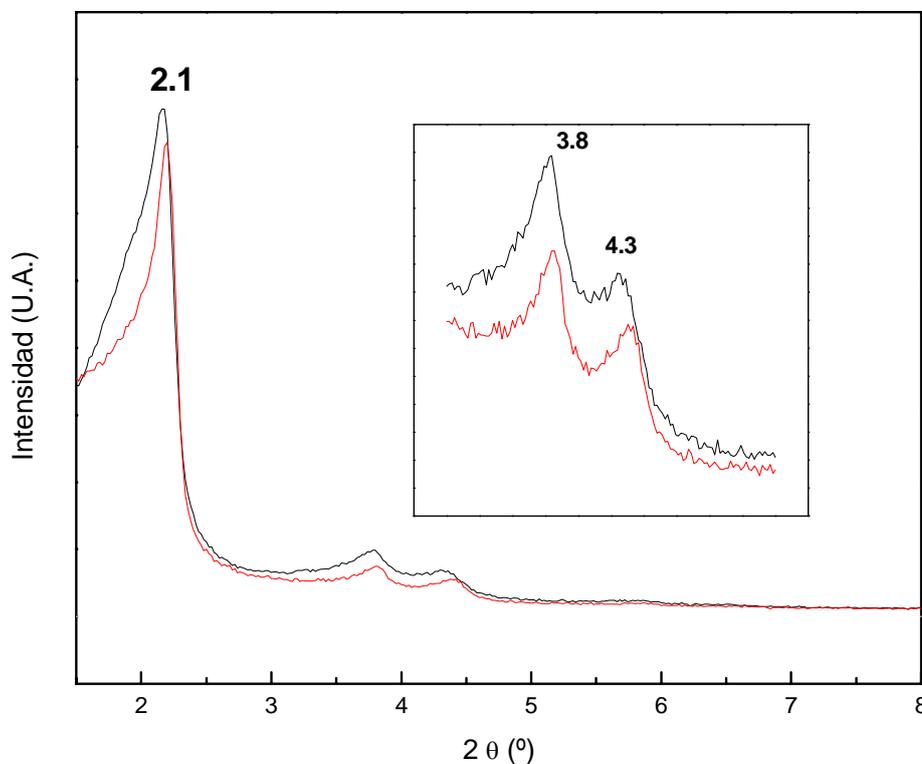


Figura 2.2. Patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos. MCM-41(1B) (negro) y MCM-41(2B) (rojo). El inserto corresponde a una ampliación de la zona de 2θ entre 3 y 6.

2.3.2 Adsorción de N_2 a 77 K.

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. El equipo permite registrar los cambios de presión que ocurren cuando a una muestra previamente pesada y a la cual se le ha limpiado su superficie mediante evacuación en vacío y calentamiento, se le admiten incrementos de N_2 a una temperatura de trabajo de 77 K (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido). De esta manera, se obtienen

las isothermas de adsorción-desorción y a partir de éstas, utilizando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), se calculan los valores de las propiedades texturales mencionadas [Brunauer, 1938]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato, posteriormente a partir de este valor se puede deducir fácilmente la superficie específica BET (S_{BET}) según la ecuación 2.1.

$$S_{BET} = (V_m/22414).N_A.\sigma \quad (\text{ec. 2.1})$$

Donde V_m : volumen de monocapa, N_A : número de Avogadro (6.022×10^{23} átomos/mol) y σ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. Para el caso del N_2 líquido, el valor de σ es de 0.162 nm^2 según la IUPAC. El valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET según la ecuación 2.2.

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_{ads}\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (\text{ec. 2.2})$$

Donde P : presión parcial del gas que se adsorbe, P_0 : presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_m : volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C : constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato, V_{ads} : volumen de gas adsorbido a la presión P . En referencia al valor del parámetro C de la ecuación de BET, es importante destacar que cuanto más elevado sea el mismo, mayor es la interacción adsorbente-adsorbato.

En las Figuras 2.3 y 2.4 se muestran las isothermas de adsorción-desorción obtenidas en estos ensayos para MCM-41(1B) y MCM-41(2B). En primera instancia podemos decir que las isothermas son de tipo IV, lo que es característico de un material mesoporoso como la MCM-41 [Grünberg, 2004, Voegtlin, 1997]. De acuerdo con la clasificación IUPAC, las isothermas tipo IV poseen una región inicial muy semejante a las isothermas tipo II, es decir que para bajas presiones relativas, P/P_0 , la isoterma es

cóncava hacia el eje de las presiones, luego aumenta casi linealmente y finalmente, cuando P/P_0 tiende a uno, es convexa hacia el eje de las presiones. Además, este tipo de isothermas exhibe un “loop” de histéresis donde la rama inferior representa las medidas obtenidas por el agregado progresivo del gas adsorbente (rama de adsorción) y la rama superior por la remoción progresiva del mismo (rama de desorción). Dicho “loop” de histéresis usualmente está asociado con el llenado y el vaciado de los mesoporos por condensación capilar y evaporación respectivamente. La forma exacta del “loop” de histéresis varía de un sistema a otro [Kruk, 1997, Rouquerol, 1999]. De acuerdo con la clasificación IUPAC el “loop” de histéresis obtenido con los sólidos MCM-41(1B) y MCM-41(2B) es denominado tipo H_1 (originalmente se lo conoció como tipo A) ya que es muy estrecho, con un salto muy agudo y las ramas de adsorción y desorción son casi paralelas entre sí. Este tipo de “loop” es característico de sólidos con una distribución estrecha de poros uniformes, los cuales en general son tubulares con sus extremos abiertos.

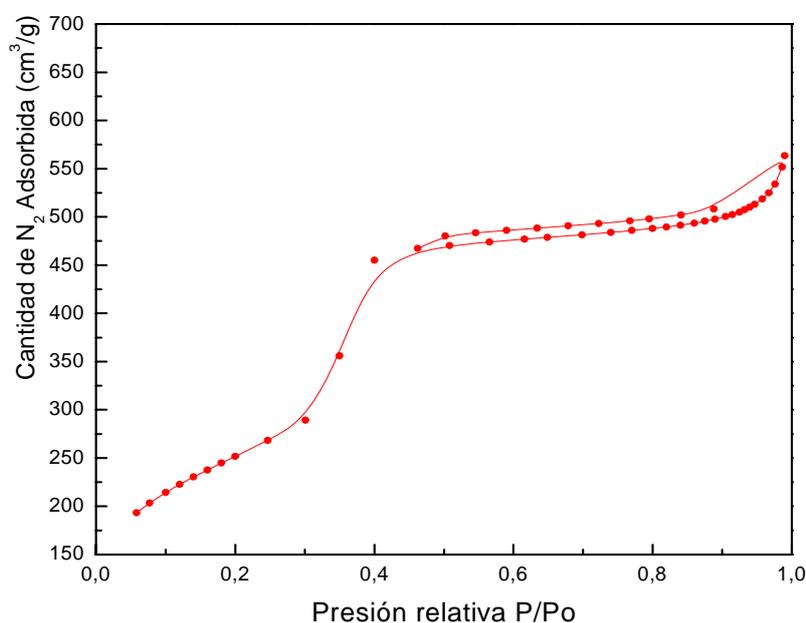


Figura 2.3. Isotherma de Adsorción-Desorción para MCM-41(1B)

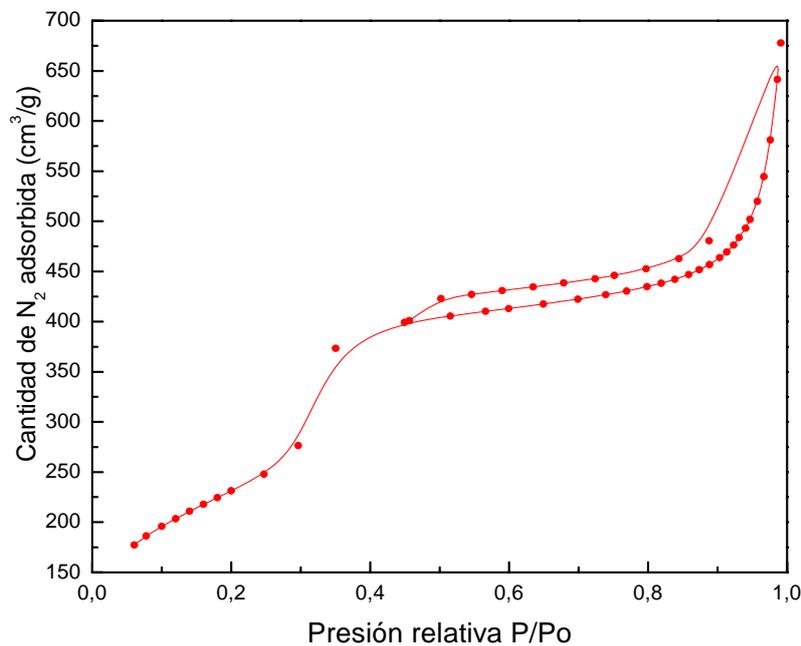


Figura 2.4. Isotherma de Adsorción-Desorción para MCM-41(2B)

También con los datos obtenidos del reporte del ensayo de adsorción de N₂ a 77 K se calculó el radio medio de poro (r_p) y la distribución de tamaños de poro, para lo cual se utilizó el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda [Barret, 1951] conocido como método BJH, el cual se describe brevemente a continuación.

Utilizando la ecuación de Kelvin para nitrógeno como adsorbato a 77 K, se calcula r_k , ecuación 2.3.

$$r_k = \frac{-4.14}{\log \frac{P}{P_0}} \quad (\text{ec. 2.3})$$

Si se supone que los poros son todos cilíndricos e iguales es posible considerar que el condensado posee un menisco de forma esférica y radio r_k . Ahora bien, como algo de fisisorción ya ha ocurrido sobre las paredes del mesoporo, entonces r_k y r_p no son iguales. Si el espesor promedio de la multicapa adsorbida (“ t ”) se estima utilizando el modelo de Harkins-Jura [Harkins, 1944] (ecuación 2.4) y se supone que el ángulo de

contacto es cero, entonces r_p se calcula según indica la ecuación 2.5. En la Figura 2.5 se esquematiza la situación durante el llenado de los poros.

$$t = \frac{13.99}{\sqrt{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \quad (\text{ec. 2.4})$$

$$r_p = r_k + t \quad (\text{ec. 2.5})$$

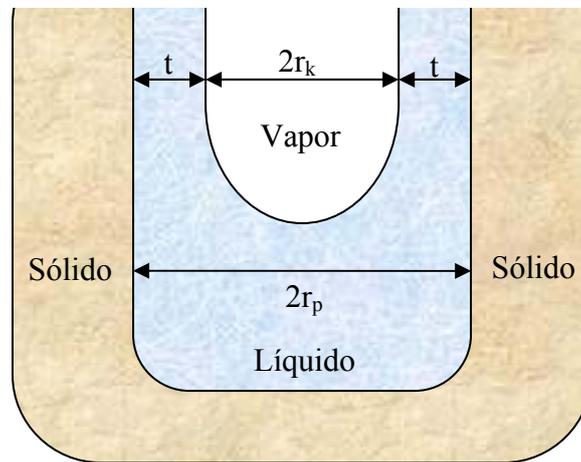


Figura 2.5. Representación de los parámetros r_k , r_p y t .

Luego de estos cálculos se cuenta con una relación entre volumen de gas adsorbido y radio de poro. Esta puede representarse como un gráfico acumulativo de V_{ads} vs. r_p . A partir de la derivada de esta curva (dV_{ads}/dr_p vs. r_p) se obtiene la distribución de radios de poro y el valor medio de los mismos.

En la Figura 2.6 se muestran las curvas de distribución obtenidas siguiendo este procedimiento para las muestras MCM-41(1B) y MCM-41(2B) y los correspondientes valores medios de radio de poro.

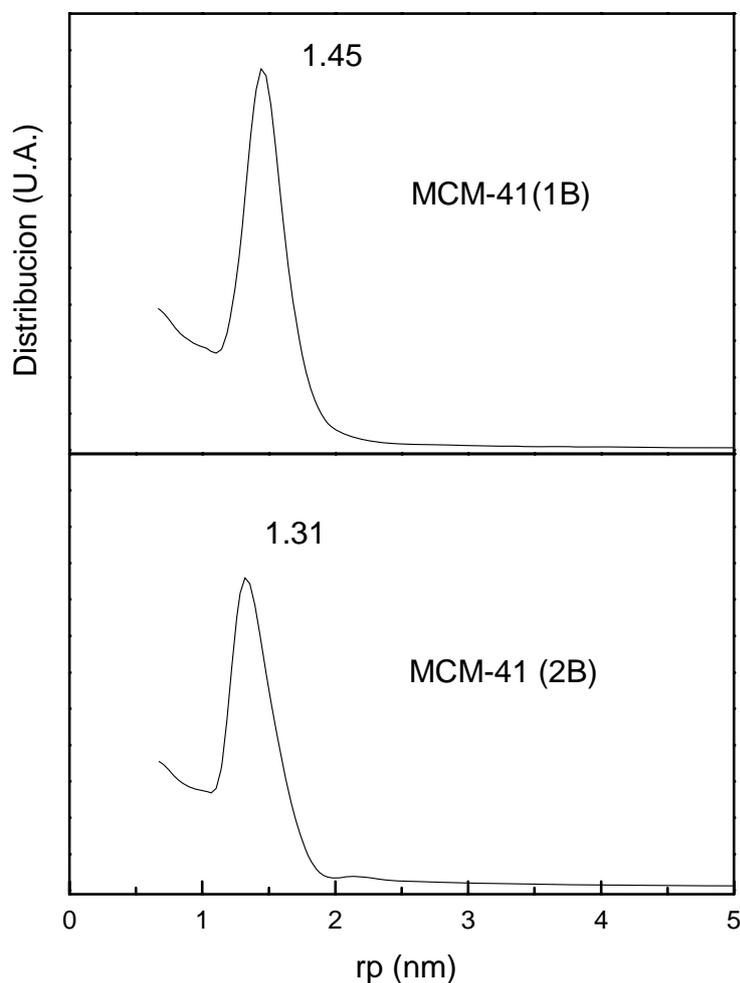


Figura 2.6. Distribución de radios de poro de los soportes.

Puede observarse que ambas curvas poseen una distribución estrecha y monomodal, lo que nos indica que en ambos soportes existe una distribución estrecha de tamaño de poros como se anticipó anteriormente por la forma de las curvas de adsorción-desorción. Por otra parte, el cálculo de los radios promedio, 1.45 nm para MCM-41(1B) y 1.31 nm para MCM-41(2B), nos indica que no solamente se trata de sólidos con una distribución estrecha de tamaños de poros, sino que también estos poros pertenecen al rango de los mesoporos, confirmando de esta manera lo mencionado en el análisis de las curvas de adsorción-desorción.

Distribuciones de tamaños de poro estrechas constituyen una gran ventaja al momento de emplear estos sólidos como soportes catalíticos. La distribución uniforme de poros permitiría, en principio, controlar el tamaño de cristal de fase activa si la totalidad de la carga metálica se introduce en su interior, evitando de esta manera tener una amplia distribución de productos de reacción en la síntesis de Fischer-Tropsch, pudiéndose lograr así una buena selectividad hacia determinado producto [McDonald, 1986].

En la Tabla 2.2 se muestran los parámetros de propiedades texturales obtenidos utilizando el modelo BET. Si consideramos que la constante C obtenida a partir de este modelo, es indicativa de la entalpía de interacción entre el adsorbato (N_2) y la superficie del sólido, los valores similares de C en ambas muestras, indicarían que las propiedades superficiales de ambos soportes son muy similares.

Tabla 2.2: propiedades texturales

	S_g (m^2/g)	D_p (nm)	V_p (cm^3/g)	C
MCM-41(1B)	910	2.9	0.9	107
MCM-41(2B)	839	2.6	1.1	98

S_g : superficie específica

D_p : diámetro medio de poro

V_p : volumen específico de poros

C: constante de la ecuación de BET

Los datos obtenidos se encuentran en concordancia con los reportados en la literatura para materiales mesoporos tipo MCM-41 [Ryoo, 1995, Biz, 1998] e indican que los sólidos obtenidos poseen alta superficie específica y además propiedades texturales muy semejantes, lo que refleja la reproducibilidad del método de síntesis utilizado. Estos resultados son coincidentes con lo reportado en la caracterización por DRX.

Considerando que estos sólidos pueden indexarse en una celda hexagonal, es posible calcular la distancia promedio entre los centros de poros vecinos utilizando el

dato de espaciamento interplanar obtenido de DRX [Koyano, 1997, Rhee, 1997]. Además, cuando este valor se combina con el dato de diámetro de poro (D_p) obtenido de los ensayos de adsorción de N_2 a 77 K, es posible calcular el espesor de pared de los sólidos. A continuación se detalla con ecuaciones el cálculo mencionado:

Según Koyano y col. y Rhee y col. para MCM-41 [Koyano, 1997, Rhee, 1997]:

$$a_0 = \frac{2d}{\sqrt{3}} \quad (\text{ec. 2.6})$$

Calculando el espaciamento interplanar de la Ecuación de Bragg:

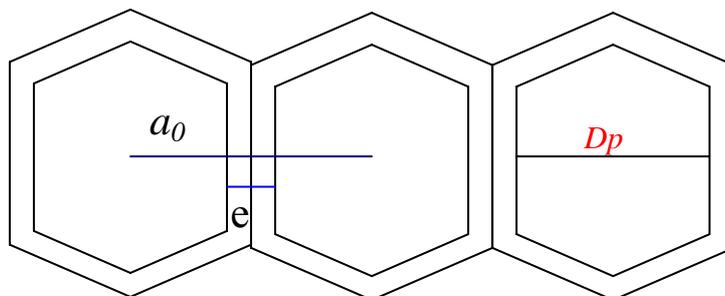
$$d = n \lambda / 2 \text{ sen } \theta \quad (\text{ec. 2.7})$$

Donde:

- $n = 1$
- λ radiación K_α Cu = 1.54056 Å
- θ = posición del pico mas intenso del difractograma ($^\circ$)

Finalmente, según el esquema siguiente y la ecuación 2.8 se puede calcular el espesor de pared e :

$$e = a_0 - D_p \quad (\text{ec. 2.8})$$



Los valores obtenidos utilizando el procedimiento anterior para los sólidos sintetizados se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3.

	$D_p(nm)$	$a_0(nm)$	$e(nm)$
MCM-41(1B)	2.9	4.8	2.0
MCM-41(2B)	2.6	4.7	2.1

D_p : diámetro medio de poro.

a_0 : distancia entre poros vecinos.

e : espesor de pared.

Los datos de espesor de pared obtenidos son notablemente mayores a los reportados en las primeras síntesis de MCM-41 [Beck, 1992] cuyos valores típicos eran de 0.8 nm. Como se mencionó en la sección 1.1.6.1, el espesor de pared está directamente relacionado con la estabilidad hidrotérmica. Valores pequeños de espesor de pared conducen a materiales con pobre estabilidad hidrotérmica [Igarashi, 2003]. Esto se puede entender si se tiene en cuenta que las moléculas de agua son capaces de hidrolizar las uniones Si-O-Si que conforman las paredes de la MCM-41 [Beck, 2001, Igarashi, 2003]. El aumento mencionado en el espesor de pared y la consecuente mejora en la estabilidad hidrotérmica son consecuencia de los ajustes de pH realizados durante la síntesis [Ryoo, 1995, Kruk 1997] y resulta de gran importancia en el presente trabajo de Tesis si se tiene en cuenta que el agua es uno de los productos en la reacción de Fischer-Tropsch [Dry, 2002].

Del análisis de los datos obtenidos a través de esta técnica junto con la discusión realizada en los análisis de los difractogramas de rayos X, podemos concluir que los dos soportes sintetizados poseen propiedades texturales y estructurales muy semejantes. Esto nos indica que la metodología empleada para la síntesis es reproducible y conduce a materiales con un alto ordenamiento estructural y propiedades texturales óptimas para los objetivos planteados en este trabajo de Tesis.

2.3.3 Caracterización por Imágenes

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) permiten verificar la existencia de la estructura mesoporosa. Los mismos fueron realizados en dependencias de la Comisión Nacional de Energía Atómica con un equipo marca Philips CM200 UT operado a 200 kV a temperatura ambiente. Las muestras fueron dispersadas utilizando ultrasonido y colocadas en un film de carbono amorfo

Algunas imágenes de HRTEM representativas de los soportes, con vistas a lo largo y perpendicular al eje de los poros, se muestran en la Figura 2.7. Un arreglo hexagonal y regular de canales uniformes puede ser observado, con cada poro rodeado por seis poros vecinos. Esto indica, de forma concluyente, la existencia de un arreglo de mesoporos con ordenamiento de largo alcance típico del material MCM-41. Por otro lado, con el propósito de determinar la confiabilidad de los resultados de diámetro medio de poro y forma de la distribución de los mismos obtenidos a partir de las medidas texturales, se realizó una evaluación estadística de los tamaños de los poros a partir de las imágenes así obtenidas. Se contabilizaron 50 medidas y el histograma fue ajustado con una distribución Gaussiana. La comparación de los resultados obtenidos por ambas técnicas se muestra en la Figura 2.8 y puede observarse que la coincidencia es excelente.

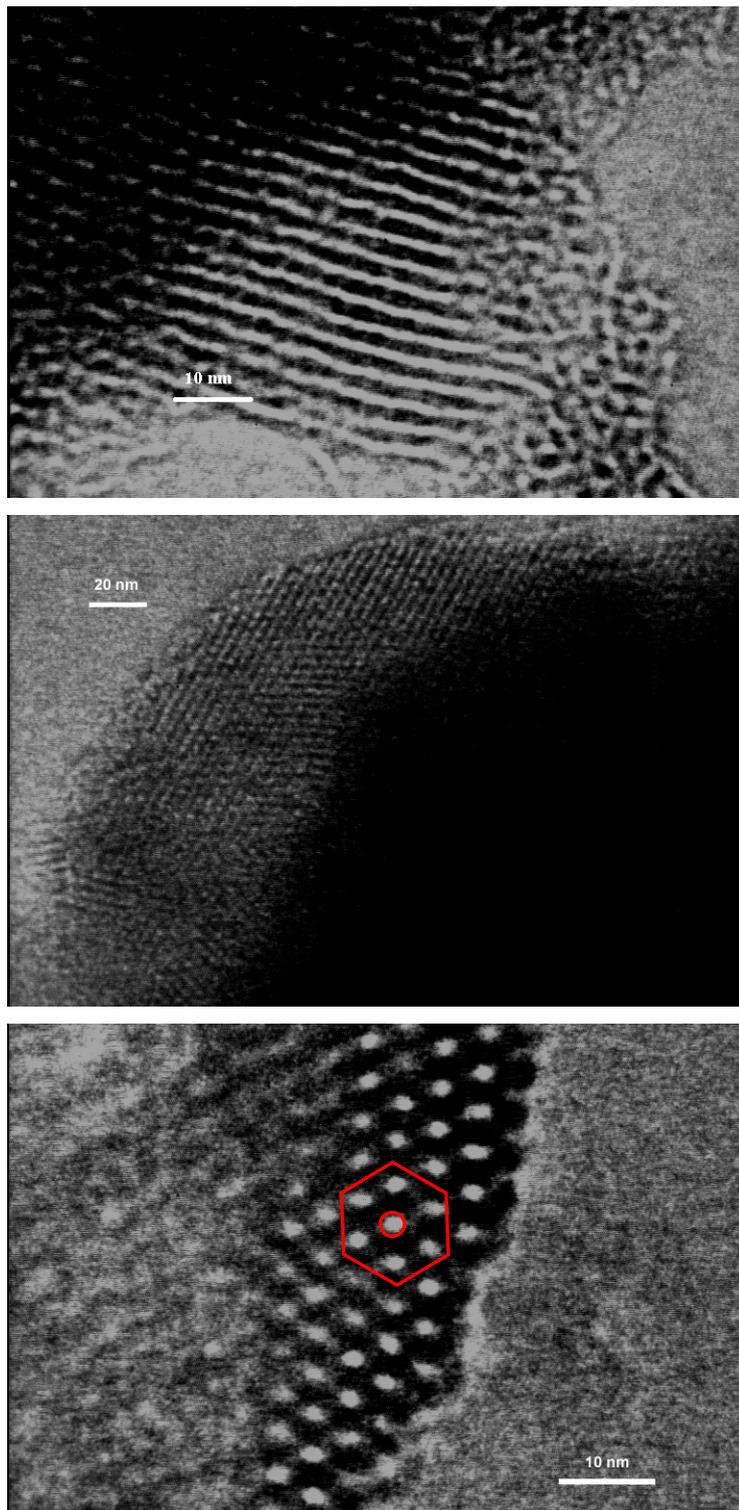


Figura 2.7. Imágenes HRTEM de los soportes.

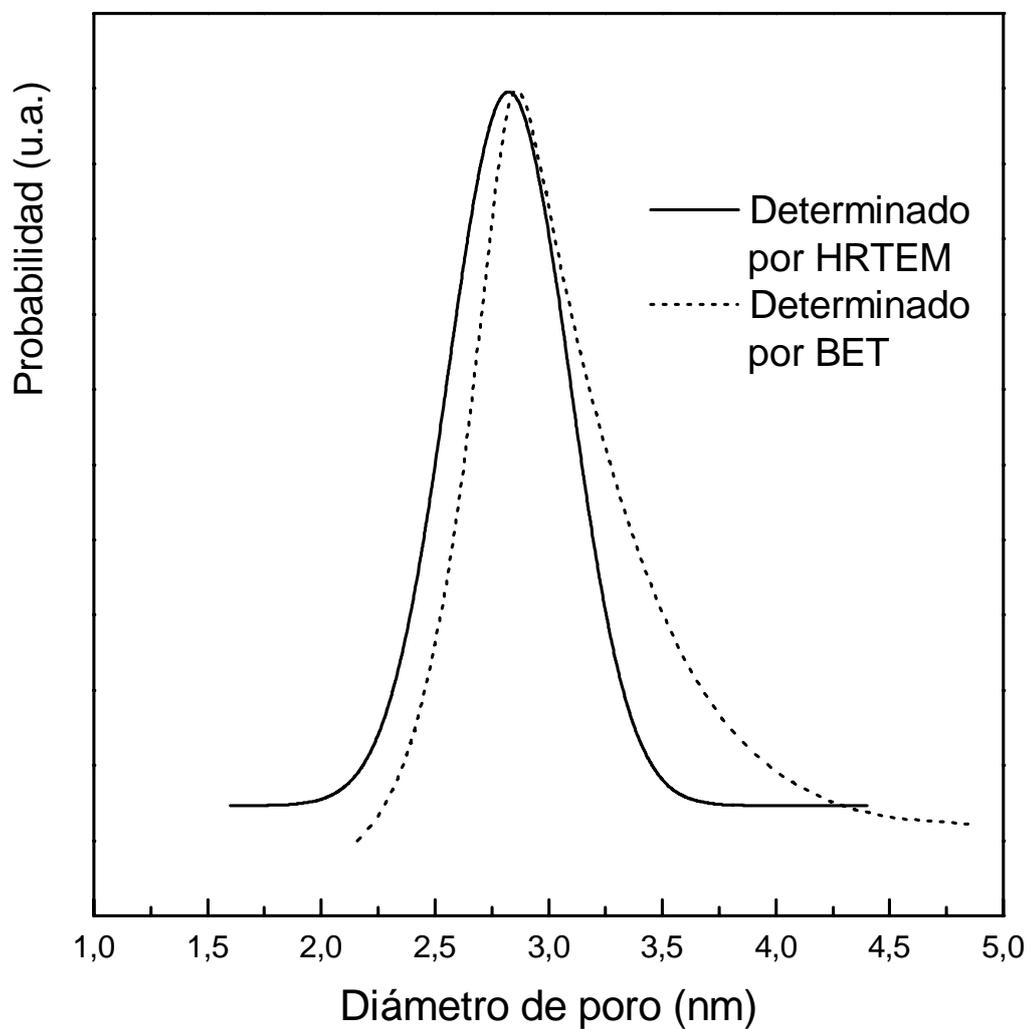


Figura 2.8. Comparación de medidas de tamaño de poro. Por HRTEM (línea llena) y adsorción de N₂ a 77 K (línea punteada).

2.4 Conclusiones

Las técnicas de DRX, adsorción de N₂ a 77 K y HRTEM permiten concluir que los soportes sintetizados poseen características estructurales típicas de un sólido

mesoporoso MCM-41: diámetros de poro del orden de 3 nm con distribuciones unimodales estrechas, superficies específicas del orden de 900 m²/g, volúmenes específicos de aproximadamente 1 cm³/g, con un ordenamiento hexagonal de poros de largo alcance y un espesor de pared de aproximadamente 2 nm.

Además, ha sido comprobada la buena reproducibilidad del método de síntesis empleado.

Estos soportes reúnen las características estructurales necesarias para obtener catalizadores con un tamaño determinado de cristal de fase activa (inferior a los 3 nm de diámetro) y con una distribución estrecha de los mismos, dos características de gran importancia para conseguir mejorar la selectividad en la SFT impidiendo la producción de hidrocarburos mas pesados.

Referencias

- Barret E. P., Joyner L. S., Halenda P. P., J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- Beck, C., Mallat, T., Bürgi, T., Barker, A., J. Catal, 204 (2001) 428.
- Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C.T. W., Olson D. H., Sheppard E. W., J.Am.Cem.Soc.,114(1992) 10834.
- Biz, S., Occelli, M.L., Catalysis reviews. Science and engineering, 40(3) (1998) 329-407.
- Brunauer S., Emmett H., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- Cai, Q., Lin, W.-Y., Xiao, F.-S., Pang, W.-Q., Chen, X.-H., Zou, B.-S., Micro. Meso. Mat. 32 (1999)1-15.
- Chen-Yang, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 -1, F1-F4, 2005.
- Corma, Chem. Rev. 1997, 97, 2373-2419.
- Delhez, R., de Keijser, Th. H., Mittemeijer, E.J., Fresenius, Z., Anal. Chem. 312 (1982) 1.
- Dry, M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. Catálisis Today 71 (2002) 227-241

- Grünberg, B., Emmler, Th., Gedat, E., Findenegg, G., Limbach, H. H., Buntkowsky, G., Chem. Eur. J. 10 (2004) 5689-5696.
- Harkins, W. D.; Jura, G., J. Amer. Chem. Soc., 66 (1944), 1366-1373.
- Huo, Q.S., D.I.Margolese, G.D.Stucky, Chem.Mater., 8 (1996) 1147.
- Igarashi, N., Koyano, K.A., Tanaka, Y., Nakata, S., Hashimoto, K, Tatsumi, T., Microporous and Mesoporous Materials 59 (2003) 43–52
- Koyano, K.A., Tatsumi, T., Micro. Meso. Mat., 10 (1997) 259.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., Nature 359(1992) 710.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ryoo, R., Ji, M.K., Microporous materials 12 (1997) 93-106.
- Mc Donald, M. A., Storm, D. A., Boudart, M., Journal of Catalysis 102 (1986) 386.
- Rhee, C.H., Lee. J.S., Cat. Today, 38 (1997) 213-219.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W. in “Adsorption by Powder and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications”, Academic Press, London, 1999.
- Ryoo, R., Kim, J.M., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 711.
- Tatsumi, T., Koyano, K.A., Igarashi, N., Chem Commun., (1998) 325.
- Voegtlin, A.C., Matijasic, A., Patarin, J., Sauerland, C., Grillet, Y., Huve, L., Microporous materials 10 (1997) 137-147.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., J.Phys.Chem.B 102 (1998) 1556-1561.

Capítulo 3.

Preparación y Caracterización de los Precursores.

3.1 Introducción

En este capítulo se desarrollan los pasos experimentales que conducen a la obtención de los dos precursores de los catalizadores utilizados en este trabajo de Tesis. Estos materiales se obtuvieron utilizando como soporte el material mesoporoso MCM-41 cuya síntesis y caracterización se detalló en el Capítulo 2. La estrategia elegida fue la de obtener precursores en los cuales la fase óxido de hierro esté depositada dentro de los canales mesoporosos del soporte. Posteriormente, a uno de estos sistemas hierro-soporte se lo sometió a un proceso de modificación superficial, denominado sililación, con el objetivo de variar el grado de hidrofobicidad de las paredes de los mesoporos.

Finalizada la síntesis, ambos precursores fueron caracterizados utilizando las siguientes técnicas: Absorción Atómica (AA), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Mössbauer (EM) a 298 y 25 K, Adsorción de N₂ a 77 K, Ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si (²⁹Si-RMN).

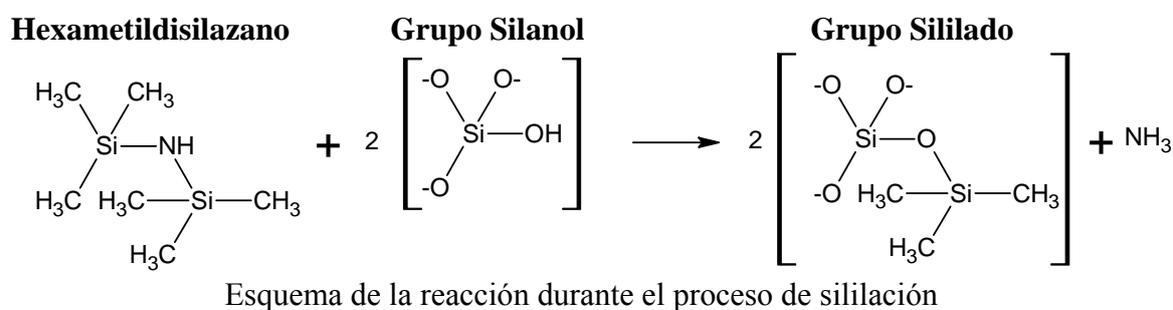
3.2 Preparación de los precursores de Fe/MCM-41

Ambos precursores se obtuvieron por el método de impregnación a humedad incipiente. La impregnación se realizó sobre los soportes MCM-41(1B) y MCM-41(2B) previo secado de las muestras en estufa durante 48 h a 373 K. Se utilizó una solución de Fe(NO₃)₂·9H₂O Merck de calidad analítica (pH=0.5), en agua bidestilada con una concentración adecuada para que la cantidad de Fe presente en el precursor sea de 10% p/p en ambos casos; para esto se tuvo en cuenta que el volumen de solución impregnante debe ser equivalente al volumen de poros del soporte a impregnar. Como se mencionó en 1.1.6.1, el pH de la solución utilizada para la impregnación debe ser

cuidadosamente controlado para evitar las reacciones de polimerización del $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ las cuales conducirían a la formación de verdaderas redes de polioxoaniones que impedirían la entrada del Fe en los canales del soporte. La solución impregnante se agregó desde una bureta sobre los soportes previamente secados, gota a gota y con una adecuada agitación. Los sólidos resultantes de color blanco-amarillento se dejaron secar en aire durante 24 h en rotavapor a 313 K y 30 RPM. Finalmente, con el objetivo de descomponer la sal férrica, los sólidos resultantes se calcinaron en corriente de N_2 seco, con un caudal $Q = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$, con una velocidad espacial WHGS = 0.70 min^{-1} , llevándolos desde temperatura ambiente hasta 603 K con una velocidad de calentamiento de 0.2 K/min, permaneciendo a esta temperatura durante 60 min. Luego se enfriaron hasta temperatura ambiente en corriente de N_2 . Uno de los sólidos así obtenidos se denominó p-Fe/MCM-41(1B) y constituye uno de los precursores. El restante, p-Fe/MCM-41(2B), fue modificado superficialmente como se describe a continuación.

3.3 Modificación de la superficie del sistema Fe/MCM-41

Luego de la calcinación en N_2 el sólido p-Fe/MCM-41(2B) fue sometido a un tratamiento de sililación, utilizando como agente sililante hexametildisilazano (HMDS), con el propósito de reemplazar los silanoles superficiales por grupos trimetilsililos y obtener así una superficie hidrofóbica. Un esquema de las reacciones del proceso de sililación ocurrido en la superficie interna de los canales se muestra a continuación [Zhao, 1998, Hatton, 2006, Chiarakorn, 2007]:



El proceso de sililación se llevó a cabo como se detalla a continuación: se colocó la muestra en el equipo de sililación (Figura 3.1), el cual fue tapado con la ampolla de decantación, colocando grasa de vacío marca Apiezon (M) en la parte superior del esmeril. La desgasificación se hizo con bomba mecánica colocando el balón con la muestra en un horno eléctrico calentado a una temperatura de 573 K durante 3 hs, con una rampa de calentamiento de 10 K/min desde temperatura ambiente a la temperatura mencionada. El vacío alcanzó un valor de 7.6×10^{-2} Torr a 573 K.

Una vez finalizada la desgasificación se esperó a que se enfríe el equipo en vacío y se lo colocó en una caja de guantes, junto con todos los materiales y drogas necesarias para preparar la solución sililante de concentración 0.048 M de HMDS en tolueno. La caja de guantes fue cerrada y se dejó circulando Ar durante 84 h con un caudal $Q = 120 \text{ cm}^3/\text{min}$, de manera de asegurarse que todo el aire y la humedad del ambiente fueran barridos del interior de la misma. Este paso es necesario debido a que el reactivo HMDS es fácilmente hidrolizable por la humedad del aire [Levinson, 2005]. Una vez preparada la solución, la misma se agregó en la ampolla de decantación ubicada en la parte superior del equipo de sililación (Figura 3.1), se procedió a tapar la ampolla y a retirar el equipo de la caja de guantes para llevar a cabo la reacción de sililación. El equipo fue ubicado sobre un manto calefactor provisto de agitación magnética. Adosada por fuera del mismo se ubicó una termocupla para medir la temperatura. Cuando se alcanzó un valor de 393 K se agregó desde la ampolla la solución sililante bajo agitación vigorosa, con una relación de 10 ml de solución por cada 0.5 g de p-Fe/MCM-41(2B). Las proporciones óptimas entre agente sililante y muestra fueron establecidas en un trabajo previo [Cagnoli, 2005]. La agitación se mantuvo por 90 minutos mas a 393 K, transcurrido ese lapso de tiempo se sacó el equipo de la manta calefactora. La suspensión amarilla resultante se trasvasó a un vaso de precipitado para facilitar su manipulación, se filtró bajo campana con un embudo de vidrio usando papel de filtro de poro medio. El sólido resultante se lavó con 80 ml de tolueno. Finalmente, se secó a 333 K durante toda la noche en aire. El sólido final obtenido se denominó p-sil-Fe/MCM-41(2B).

En la Figura 3.2 se presenta un esquema con todos pasos de síntesis seguidos para la obtención de los dos precursores que se utilizaron en este trabajo de Tesis.



Figura 3.1. Equipo de sililación. 1-Conexión para vacío, 2-Balón donde se coloca la muestra, 3-Alojamiento del buzo magnético durante la desgasificación, 4-Ampolla de decantación desde donde se agrega la solución sililante.

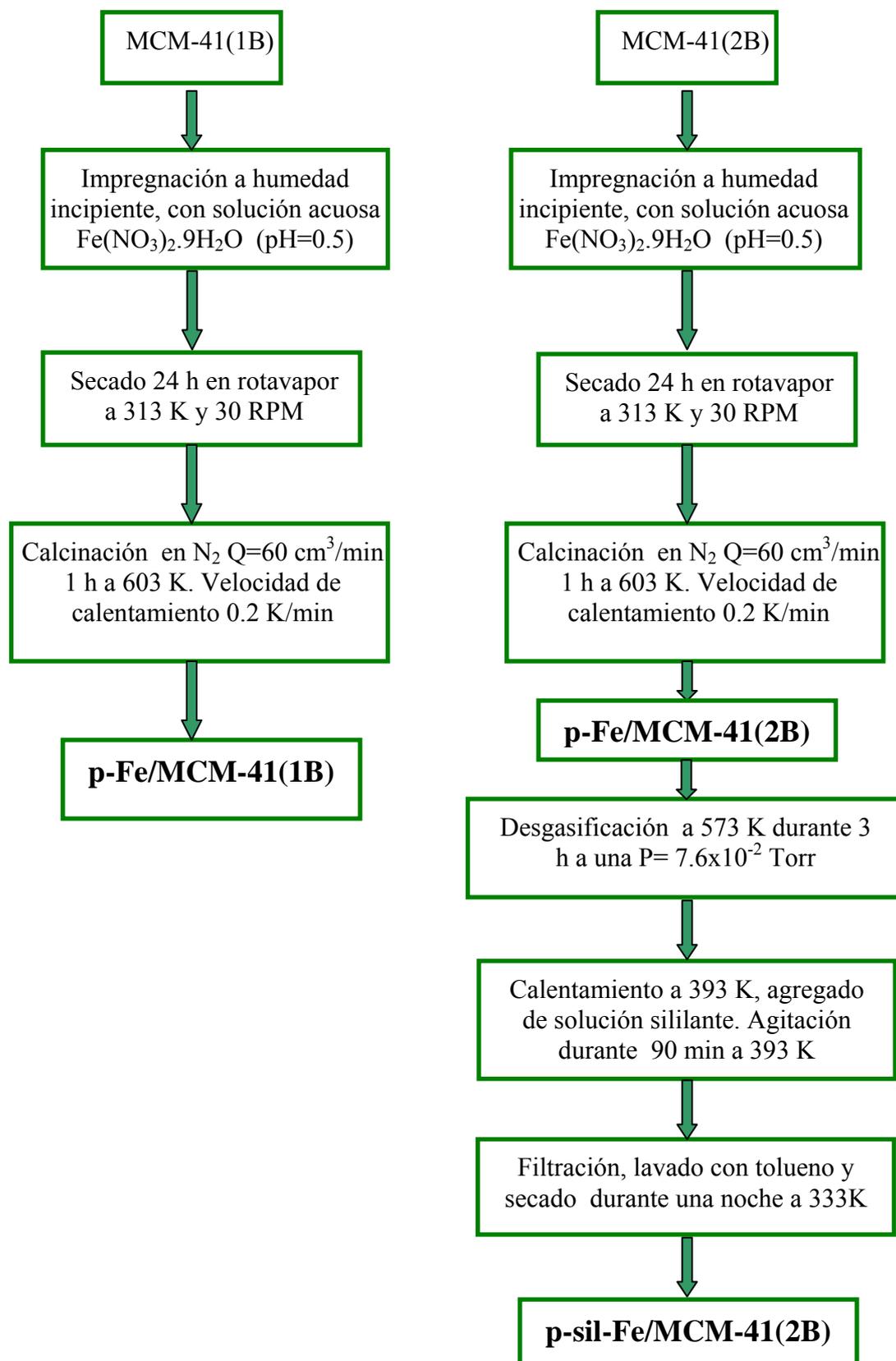


Figura 3.2. Representación esquemática de la obtención de los precursores

3.4 Caracterización de los Precursores. Resultados y Discusión

3.4.1 Medidas de Absorción Atómica (AA)

Con el objetivo de determinar los contenidos de Fe de los precursores se sometió a las muestras a un ataque por vía húmeda con HNO_3 -HF- HClO_4 a los efectos de eliminar el SiO_2 de la matriz. Posteriormente, las medidas se realizaron utilizando un equipo de absorción atómica Metrolab RC 250 AA. Como fuente emisora se utilizó una lámpara de Fe, monocatódica, Hamamatsu. La atomización se realizó en llama de aire- C_2H_2 .

Los contenidos de hierro determinados por AA para cada uno de los precursores se muestran en la Tabla 3.1. Teniendo en cuenta que el valor buscado de carga de hierro es de 10% p/p, se puede concluir que la carga real obtenida se encuentra cerca del valor nominal para ambos precursores. Además se obtuvo una carga en hierro prácticamente igual en ambos casos.

Tabla 3.1. Porcentaje de hierro en los precursores medido por AA

Muestra	%Fe p/p
p-Fe/MCM-41(1B)	8.9
p-sil-Fe/MCM-41(2B)	8.6

3.4.2 Adsorción de N_2 a 77 K.

Para determinar las propiedades texturales de los precursores se realizaron medidas de adsorción de N_2 utilizando las mismas condiciones que con los soportes. Las isotermas de adsorción-desorción obtenidas en estos ensayos se muestran en las Figuras 3.3 y 3.4. En la Tabla 3.2 se muestran las propiedades texturales de estos

sólidos. Para facilitar la comparación también se muestran los datos de las propiedades texturales de los soportes sin impregnar ya reportados en el Capítulo 2.

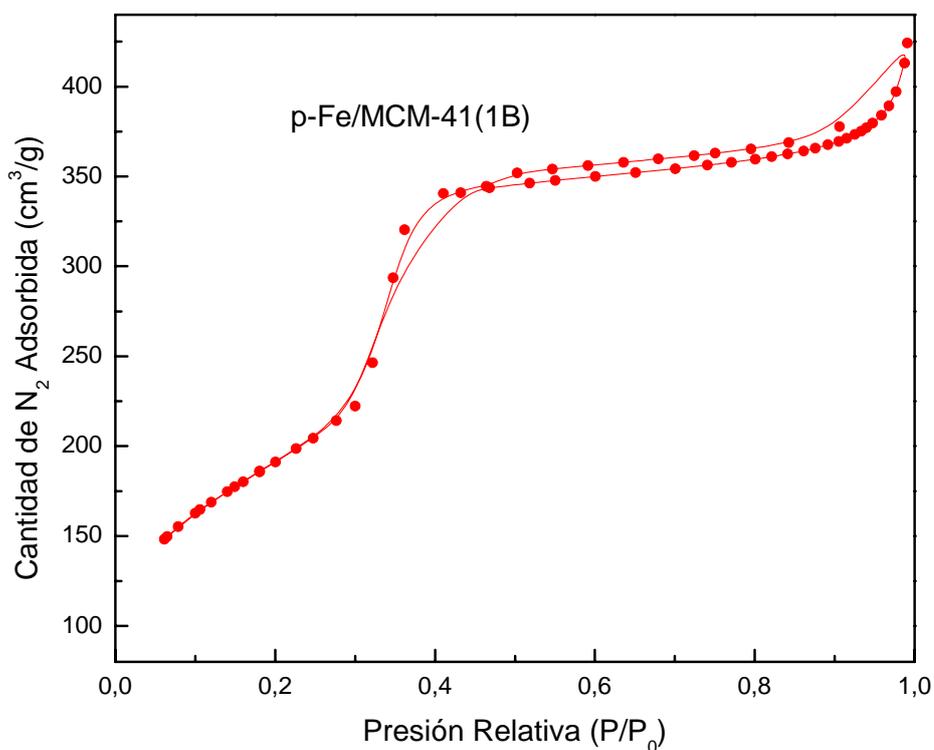


Figura 3.3. Isotherma de adsorción-desorción de p-Fe/MCM-41(1B).

Tabla 3.2. Propiedades texturales de soportes y precursores

	S_g (m ² /g)	D_p (nm)	V_p (cm ³ /g)	C
MCM-41(1B)	910	2.9	0.9	107
p-Fe/ MCM-41(1B)	691	2.8	0.6	108
MCM-41(2B)	839	2.6	1.1	98
p-sil-Fe/MCM-41(2B)	494	2.4	0.6	45

S_g : Superficie específica, D_p : Diámetro de poro

V_p : Volumen de Poro, C: constante de la ecuación de BET

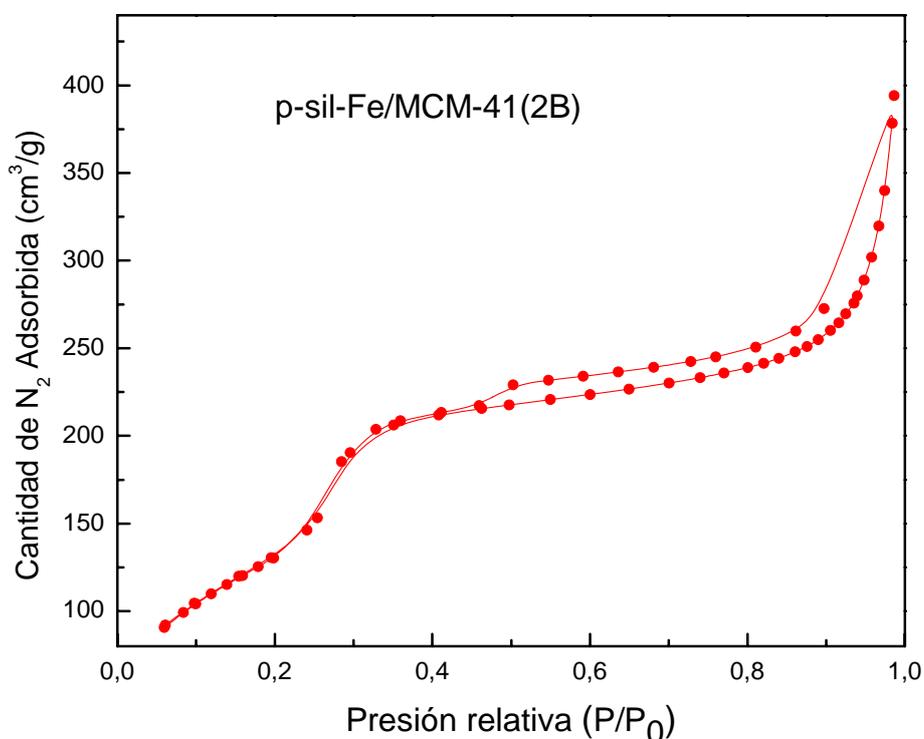


Figura 3.4. Isotherma de adsorción-desorción de p-sil-Fe/MCM-41(2B).

En la isoterma de p-Fe/MCM-41(1B), no se observa ningún cambio en cuanto a la forma y tipo al compararla con la resultante del soporte sin impregnar MCM-41(1B). Después de la impregnación y posterior calcinación se obtiene nuevamente una isoterma tipo IV la cual, como se dijo, es característica de los materiales mesoporosos. Analizando los valores reportados en la Tabla 3.2 para el caso de MCM-41(1B) y p-Fe/MCM-41(1B), se ve un descenso pronunciado de la superficie específica (24%) y del volumen de poro (33%) pero conservando una distribución monomodal e idéntico valor de tamaño medio de poros. Se ha reportado que la incorporación de átomos de metales de transición en las paredes de la MCM-41 [Kosslick, 1997] produce cambios sustanciales en los valores de superficie específica BET y en el diámetro medio de poro

como consecuencia de la ruptura parcial de las paredes tubulares que conforman los poros en la MCM-41, resultando entonces en la formación de poros de mayor tamaño al unirse mesoporos ya existentes. Como consecuencia de esto se altera la distribución monomodal de D_p [Kosslick, 1997]. En cambio, cuando el o los metales son depositados cubriendo las paredes dentro de los poros, sin alterar la composición de las mismas, se han reportado disminuciones en los valores de S_g y V_p pero manteniendo el valor de diámetro de poro original [Reddy, 2002]. Por lo tanto, en función de los resultados obtenidos en este trabajo reportados en la Tabla 3.2, se concluye que el llenado de los poros utilizando el método de impregnación a humedad incipiente no altera la morfología ni el tamaño de los mismos, aunque si la cantidad de poros disponibles al adsorbato a 77 K. Así, podría descartarse la incorporación de átomos de hierro a la matriz silícea. Una posible explicación de la disminución registrada en los valores de superficie específica y volumen de poro, es que los cristales de la especie de hierro se ubiquen en la boca de los poros y como consecuencia esos poros quedarían prácticamente inaccesibles, mientras que el resto, que quedan vacíos, siguen siendo accesibles al adsorbato.

Para ilustrar este efecto, en la Figura 3.5 se observan imágenes obtenidas utilizando la técnica de STEM-HAADF/HRTEM sobre una Fe/MCM-41 con un menor contenido de Fe que las muestras presentes. Esta técnica permite distinguir las nanopartículas de Fe del soporte debido al hecho que el contraste de la imagen está fuertemente correlacionada con el número atómico y el espesor de la muestra. Este compuesto, con un contenido de Fe del 5% p/p fue sintetizado por nuestro grupo en un trabajo previo [Moreno, 2006]. En las imágenes puede verse claramente que algunos canales se encuentran ocluidos con “nanocilindros” de Fe y una cantidad importante de los mismos se encuentran vacíos. Este fenómeno, como se mencionó, podría explicar las variaciones encontradas en los valores de las propiedades texturales como consecuencia de la impregnación.

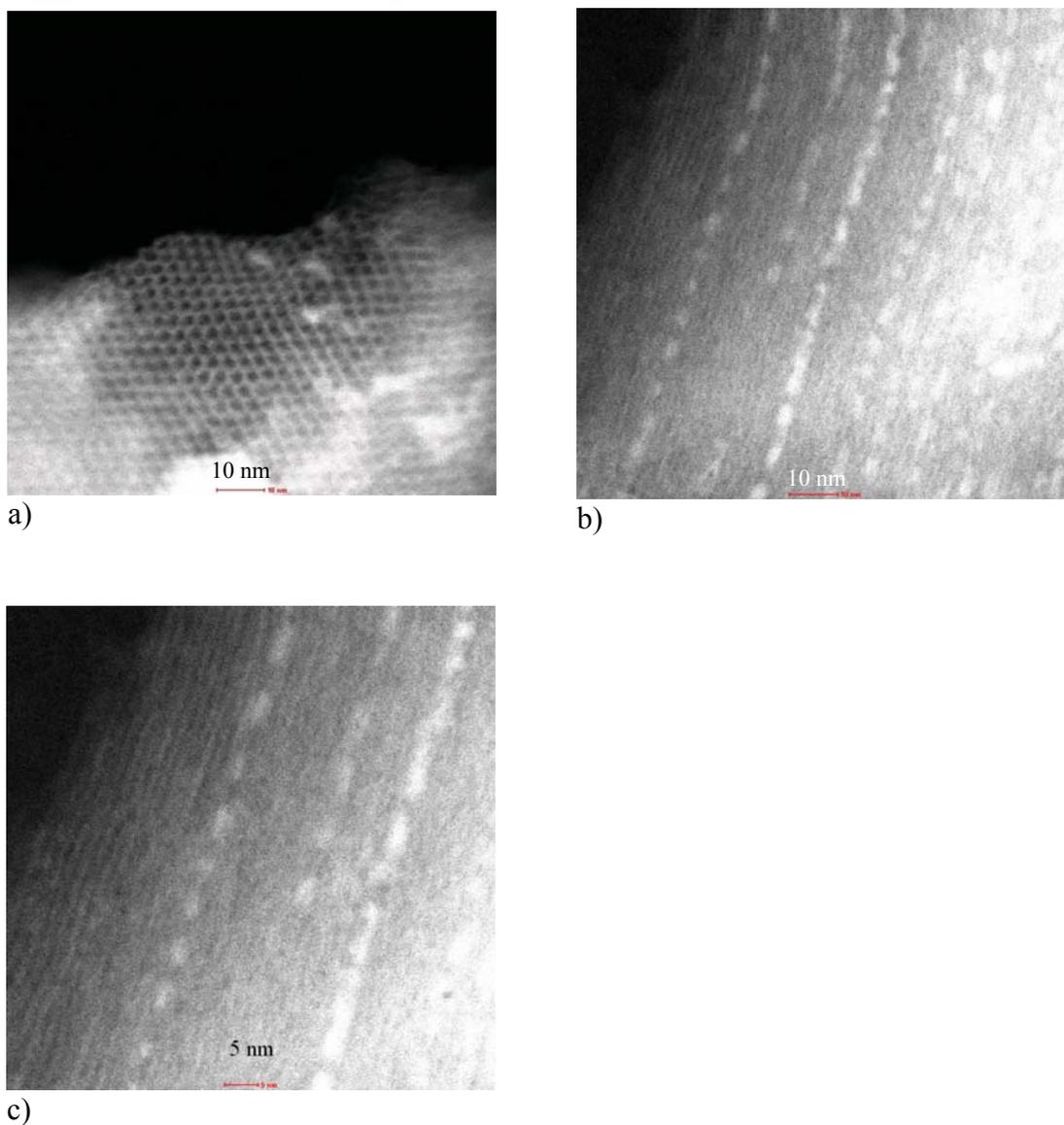


Figura 3.5. Micrografías STEM-HAADF/HRTEM realizadas sobre una Fe/MCM-41 con un contenido de Fe de 5% p/p. En a) puede verse la disposición de canales en forma frontal, (escala = 10 nm). En b) se observan los canales de manera longitudinal, (escala = 10 nm); en c) también se observan canales longitudinales (escala = 5 nm). Las zonas brillantes corresponden a los cristales que contienen el Fe.

De la comparación de los datos obtenidos para MCM-41(2B) y p-sil-Fe/ MCM-41(2B) puede verse en primer lugar que la curva de adsorción-desorción cambia

notablemente. El salto de adsorción a presiones relativas de 0.3-0.4 observado en los soportes y en p-Fe/MCM-41(1B), sufre, como consecuencia de la sililación una disminución considerable y se desplaza a valores de presiones relativas menores. Esto indica una condensación capilar más temprana del adsorbato debido a un menor radio de poro. En la Figura 3.6 puede observarse la distribución de radio de poros de ambos precursores

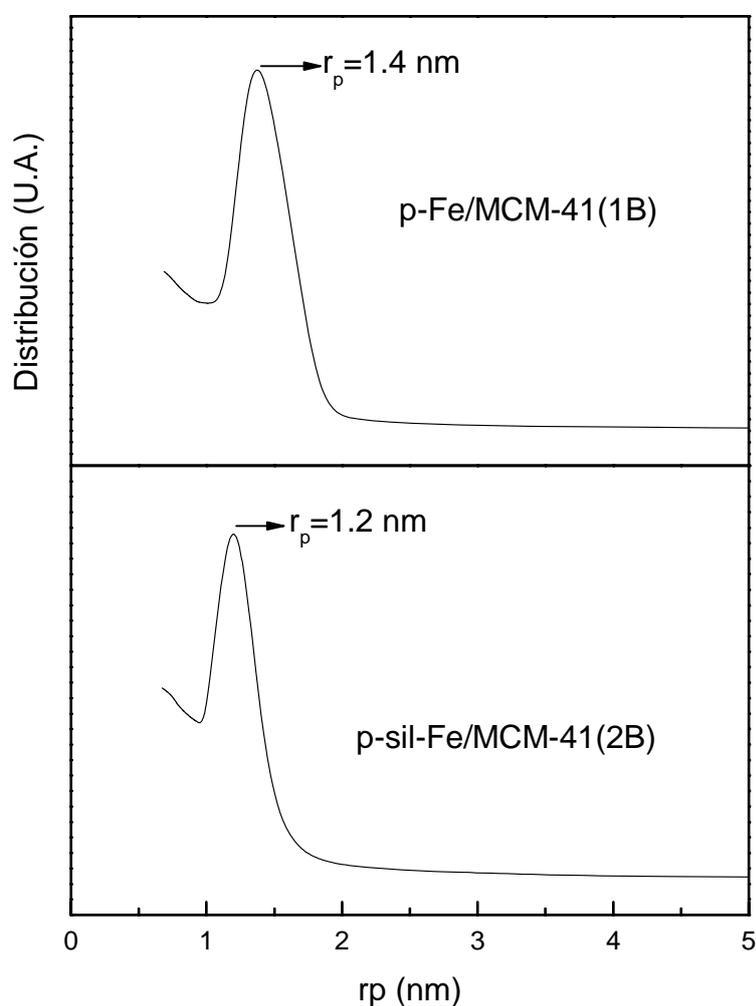


Figura 3.6. Distribución de radio de poros de los precursores

Del análisis de los datos reportados en la Tabla 3.2, se observa que la disminución de la superficie específica BET y el volumen de poros para p-sil-Fe/MCM-41(2B) es de 41 y 45% respectivamente con respecto a MCM-41(2B). Estas variaciones son más marcadas que en la muestra que no fue sililada. Además, en p-sil-Fe/MCM-41(2B) se observó una caída en el valor del diámetro de poro del orden de 0.2 nm. Una probable explicación de la diferencia observada puede darse si se tiene en cuenta que las moléculas del agente sililante poseen un tamaño mayor que la especie a la cual reemplaza, OH. Es esperable, entonces, que la sililación provoque una disminución en el diámetro de los poros y por lo tanto contribuya a acentuar la disminución de las demás propiedades texturales, volumen de poro y superficie específica. Estos cambios se han reportado anteriormente en muestras cuya superficie ha sido modificada a través de un proceso de sililación [Zhao, 1998]. Otro cambio importante que genera la sililación es la caída en el valor de la constante C de la ecuación de BET. La magnitud de C es indicativa del grado de interacción entre el adsorbato y la superficie del sólido. Una disminución de C indica una interacción más débil entre las moléculas del adsorbato y la superficie del sólido adsorbente como así también valores menores de C indican la presencia de superficies hidrofóbicas [Ojeda, 2006]. Por lo tanto, la disminución observada en este parámetro sería un primer indicio de la efectividad del proceso de sililación llevado adelante.

3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el objetivo de verificar que la metodología empleada para la obtención de los precursores no altera la estructura típica de arreglo hexagonal del soporte mesoporoso MCM-41, se obtuvieron los difractogramas de rayos X a bajos ángulos de los precursores. Estas medidas se hicieron empleando las mismas condiciones experimentales que las utilizadas con los soportes.

Los difractogramas obtenidos para las muestras impregnadas y calcinadas se muestran en la Figura 3.7. En una primera comparación con los difractogramas de los soportes puede verse que se mantienen los picos de difracción en ambos casos, esto

indicaría que se preserva la estructura de arreglo hexagonal típica de MCM-41 aún después de haber realizado los procedimientos de impregnación y calcinación. Para analizar la calidad de estas estructuras se calcularon los parámetros a_0 (distancia entre centros de poros vecinos) y d_{100} (espaciamiento interplanar calculado sobre el pico más intenso). En la Tabla 3.3 se muestran estos valores junto con los de los soportes ya reportados en el Capítulo 2 para facilitar las comparaciones.

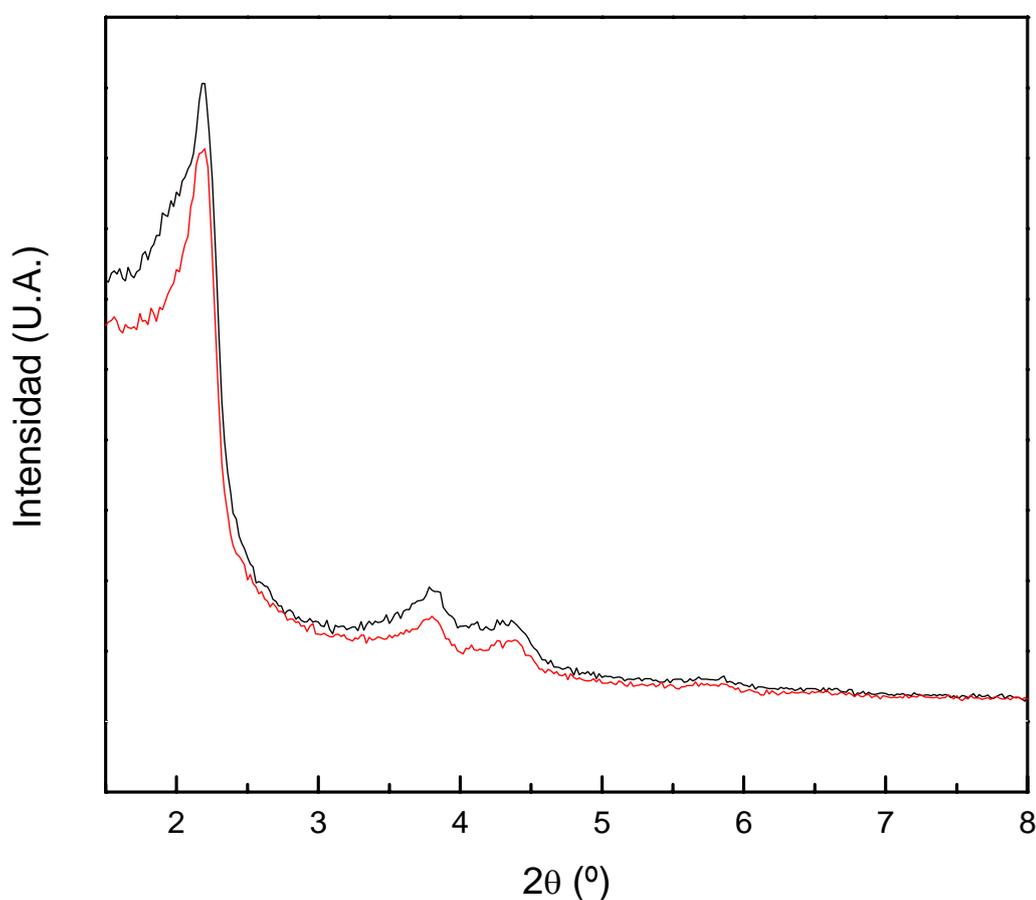


Figura 3.7. Diffractogramas de rayos X a bajos ángulos de los precursores.
p-Fe/MCM-41(1B) (negro), p-Fe/ MCM-41(2B) (rojo)

Tabla 3.3. Valores de a_0 y d_{100}

Muestra	a_0 (Å)	d_{100} (Å)
MCM-41(1B)	48	41
p-Fe/MCM-41(1B)	47	40
MCM-41(2B)	47	41
p-Fe/MCM-41(2B)	46	40

Para los dos sistemas ambos parámetros se mantienen prácticamente sin variación. Esto indica que el hierro incorporado a través del proceso de impregnación a humedad incipiente y la posterior calcinación para transformarlo en óxido no provoca modificaciones estructurales. De esta manera, puede descartarse que haya ocurrido sustitución isomórfica de átomos de hierro en la red silícea de las paredes del soporte. Este comportamiento, en el cual átomos de hierro se introducen en la red silícea se ha reportado anteriormente en la síntesis de sistemas Fe/MCM-41 [Selvam, 2001, Bourlinos, 2000]. Cuando el hierro se incorpora a las paredes de la MCM-41 a través de la sustitución de átomos de silicio, se generan cambios en los parámetros mencionados, a_0 y d_{100} , debido a los distintos radios iónicos del hierro trivalente y el silicio tetravalente, 0.63 y 0.40 Å respectivamente. A medida que más átomos de Si^{4+} son sustituidos por átomos de Fe^{3+} se observa un aumento de d_{100} y de a_0 . Hasta aquí, el análisis de los datos obtenidos por DRX es coincidente con lo establecido utilizando los resultados de las medidas de propiedades texturales.

Finalmente, para verificar si el proceso de sililación genera algún cambio en las características estructurales del soporte se obtuvo el difractograma de p-sil-Fe/MCM-41(2B). El patrón de difracción obtenido se muestra en la Figura 3.8. La forma y calidad de los picos se mantiene respecto de la muestra sin sililar. En la Tabla 3.4 se muestran los valores de distancia entre centros de poros vecinos (a_0) y espaciamiento interplanar calculado sobre el pico más intenso para esta muestra (d_{100}) y se los compara con los obtenidos antes del proceso de sililación. Puede observarse que no se registra variación alguna, indicando que el proceso de sililación no altera la estructura originalmente obtenida del soporte mesoporoso MCM-41.

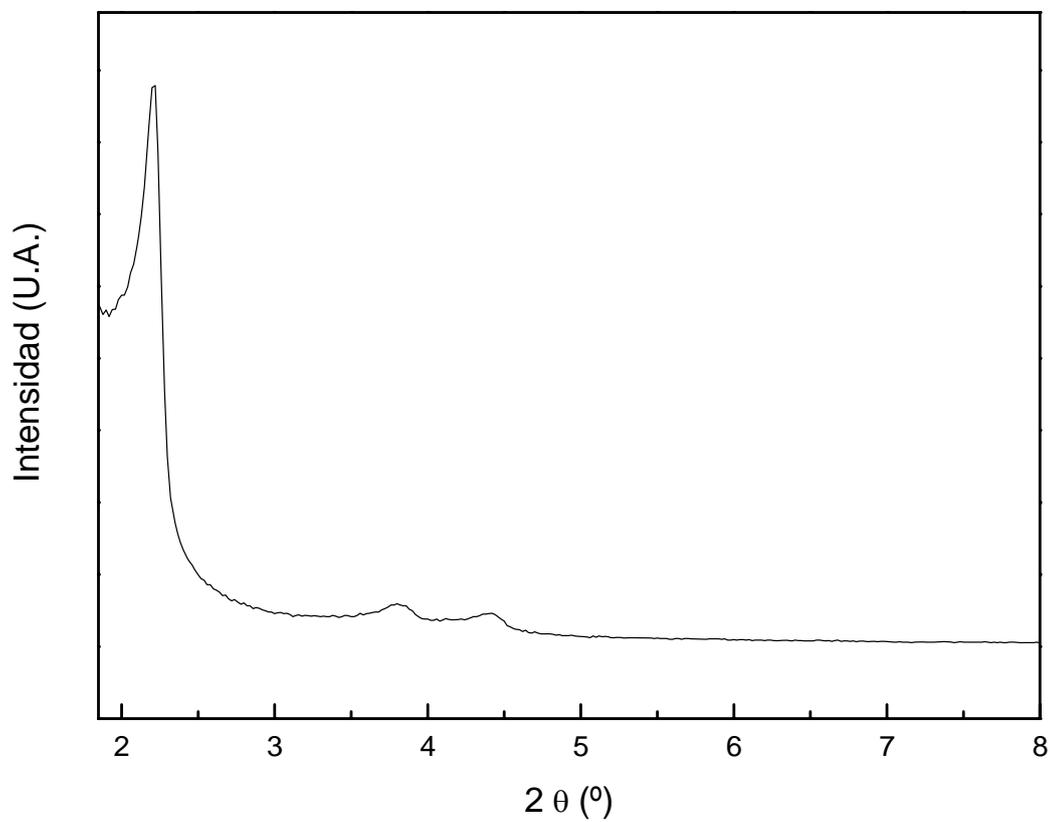


Figura 3.8. Difractograma de rayos X a bajos ángulos de p-sil-Fe/MCM-41 (2B).

Tabla 3.4. Valores de a_0 y d_{100}

Muestra	a_0 (Å)	d_{100} (Å)
p- Fe/MCM-41 (2B)	46	40
p-sil-Fe/MCM-41 (2B)	46	40

Finalmente, se adquirieron los patrones de difracción en el rango de $2\theta = 30-50^\circ$ con la finalidad de establecer si se formaron partículas de óxido de hierro con tamaño suficiente para ser detectadas por esta técnica. Las condiciones de conteo utilizadas para la realización de esta medida fueron idénticas a las empleadas para las medidas a bajos ángulos. Los difractogramas resultantes se muestran en la Figura 3.9.

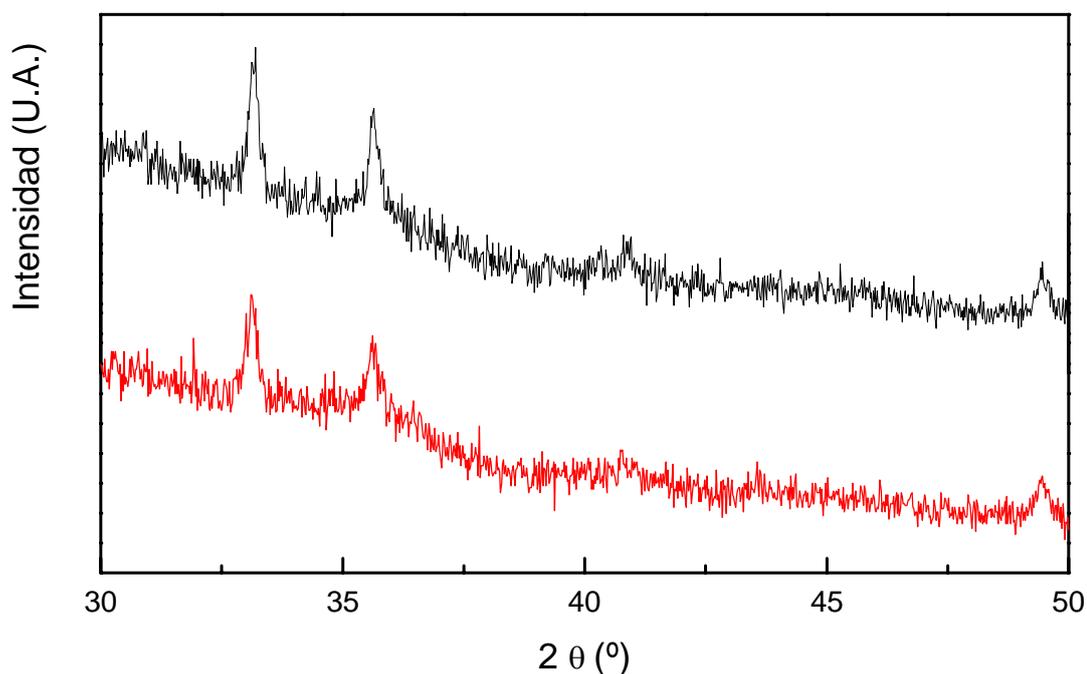


Figura 3.9 . Difractogramas de rayos X en el rango $2\theta = 30-50^\circ$.
p-Fe/MCM-41(1B) (negro), p-Fe/ MCM-41(2B) (rojo)

Los picos que se observan en los difractogramas de la figura anterior pueden ser indexados en la red correspondiente a la especie óxido de hierro hematita (α - Fe_2O_3 , PDF-33-0664). En un primer análisis de estos diagramas se puede concluir que las líneas de difracción se encuentran ensanchadas, por lo tanto las partículas deben poseer un tamaño comprendido entre 10 y 100 nm aproximadamente [Klug, 1974].

Con el objetivo de determinar el tamaño medio de cristalita de la especie óxido de hierro, se realizó sobre estos difractogramas un análisis del perfil de línea usando una función de Voight para ajustar los picos y así obtener el ancho medio integrado. Posteriormente, se utilizó una modificación de la ecuación de Scherrer. Los ajustes se realizaron empleando el programa WinFit 1.0 [Krumm, 1994].

El método de análisis elegido se fundamenta en asignar el origen del ensanchamiento de los picos de difracción únicamente a dos efectos:

- 1) el instrumental
- 2) el tamaño medio de cristalita

Cabe aclarar que un modelo mas avanzado considera también el efecto de las tensiones de la cristalita (“strain”) de la especie en cuestión. En el presente caso no fue posible considerar este efecto por separado ya que no se detectan familias de planos paralelos en los difractogramas obtenidos, requisito necesario para aplicar este método [Klug, 1974]. Por lo tanto, en los cálculos realizados, el efecto del “strain” estará incluido en el efecto que causa el tamaño medio de cristalita sobre el ensanchamiento, lo cual conducirá a una sub-estimación del tamaño real.

Así es que, determinando el ancho medio integrado de los picos de difracción de una muestra problema y descontándole el ensanchamiento instrumental, es posible obtener el ensanchamiento que es consecuencia del tamaño medio de cristalita y posteriormente con ese valor, determinar el tamaño medio de la misma.

Para evaluar el ancho instrumental se utilizó una hematita ultra pura comercial (Cerac) a la cual se le efectuaron sucesivas calcinaciones en aire obteniéndose los correspondientes difractogramas cada vez. Cuando se alcanzaron 24 h de calcinación a 1273 K no se registró una disminución del ancho de los picos con respecto al anterior difractograma. Por lo tanto esta muestra fue considerada libre de efectos de tamaño y de “strain”.

La corrección del ancho instrumental se realiza aplicando la siguiente ecuación:

$$\delta^T = \delta^T(\text{sc}) [1 - (\delta_{\text{pat}} / \delta^T(\text{sc}))^2]^{1/2}$$

donde δ^T es el ancho medio integrado debido al tamaño de cristalita de la muestra problema, $\delta^T(\text{sc})$ es el ancho medio integrado total de la muestra problema y δ_{pat} es el ancho medio integrado instrumental [Klug, 1974].

Posteriormente se utiliza la siguiente ecuación:

$$L = \text{tg}(\theta) \cdot K \cdot \lambda / \delta^T \cdot \text{sen}(\theta)$$

donde L es diámetro medio de cristalita en Angstrom, θ el valor del ángulo de difracción, K es una constante dependiente de la geometría de la celda unidad, cuyos valores oscilan entre 0.85 y 0.99 y λ es la longitud de onda de la radiación utilizada ($\text{CuK}\alpha$). Para el caso de la fase hematita corresponde un valor para K de 0.9 [Praserthdam, 2003].

Aplicando esta metodología se obtuvieron los valores de 30 nm para p-Fe/MCM-41(1B) y 20 nm para p-sil-Fe/MCM-41(2B). En función de estos resultados podemos concluir que existe, al menos, una fracción del óxido de Fe que se encontraría fuera de los canales mesoporosos en ambos precursores, en vista que el diámetro promedio de éstos se encuentra entre 2.5 y 3.0 nm. Un análisis mas detallado del tamaño y la inclusión o no dentro de los poros de las especies de hierro se brinda a continuación en la discusión de los datos obtenidos por espectroscopía Mössbauer.

3.4.4 Espectroscopía Mössbauer (EM)

Con el objetivo de caracterizar las especies de hierro presentes en los precursores se obtuvieron los espectros Mössbauer a 298 y 25 K. Por tratarse de una técnica de caracterización poco difundida, se agrega como Apéndice I, al final de este manuscrito, una breve descripción de los fundamentos teóricos y del equipo utilizado.

El espectro Mössbauer de p-Fe/MCM-41(1B) a 298 K muestra un doblete central muy intenso y un pequeño sextuplete (Figura 3.10). Los parámetros hiperfinos del

s sextuplete corresponden a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Murad, 1987] (Tabla 3.5). El campo magnético hiperfino (H) de esta señal es menor que el correspondiente al “bulk”, probablemente debido al pequeño tamaño de los cristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta disminución en el valor de H puede explicarse considerando el fenómeno de las excitaciones magnéticas colectivas [Mørup, 1976]. Aplicando el modelo desarrollado por estos autores es posible estimar el tamaño medio de esta fracción. Para valores de $kT/K_u V \leq 0.05$ y simetría uniaxial la expresión que surge de dicho modelo es la siguiente:

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

Donde:

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

De acuerdo con un artículo publicado por Bødker y Mørup [Bødker , 2000], las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ poseen dos constantes de anisotropía:

- K_1 : anisotropía para la rotación de la magnetización de la sub-red magnética fuera del plano basal (111)

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

En general $K_1 \gg K_{Bu}$, por lo tanto la relajación sólo ocurre dentro del plano basal (111) y $K_u \cong K_{Bu}$. Aplicando este modelo y utilizando una constante de anisotropía efectiva $K_{Bu} = 3.5 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ [Bødker, 2000], se obtuvo una estimación del valor promedio del diámetro de los cristales de óxido de aproximadamente 44 nm para esta fracción. Teniendo en cuenta que el diámetro promedio de poro del soporte es aproximadamente 3 nm, como se determinó en el Capítulo 2, es evidente que esta fracción de especies de Fe está localizada fuera de los canales de la MCM-41. Este resultado está en concordancia con lo determinado previamente cuando se estimó el

tamaño de cristal por DRX. Una comparación de los tamaños determinados por ambas técnicas se muestra en la Tabla 3.6.

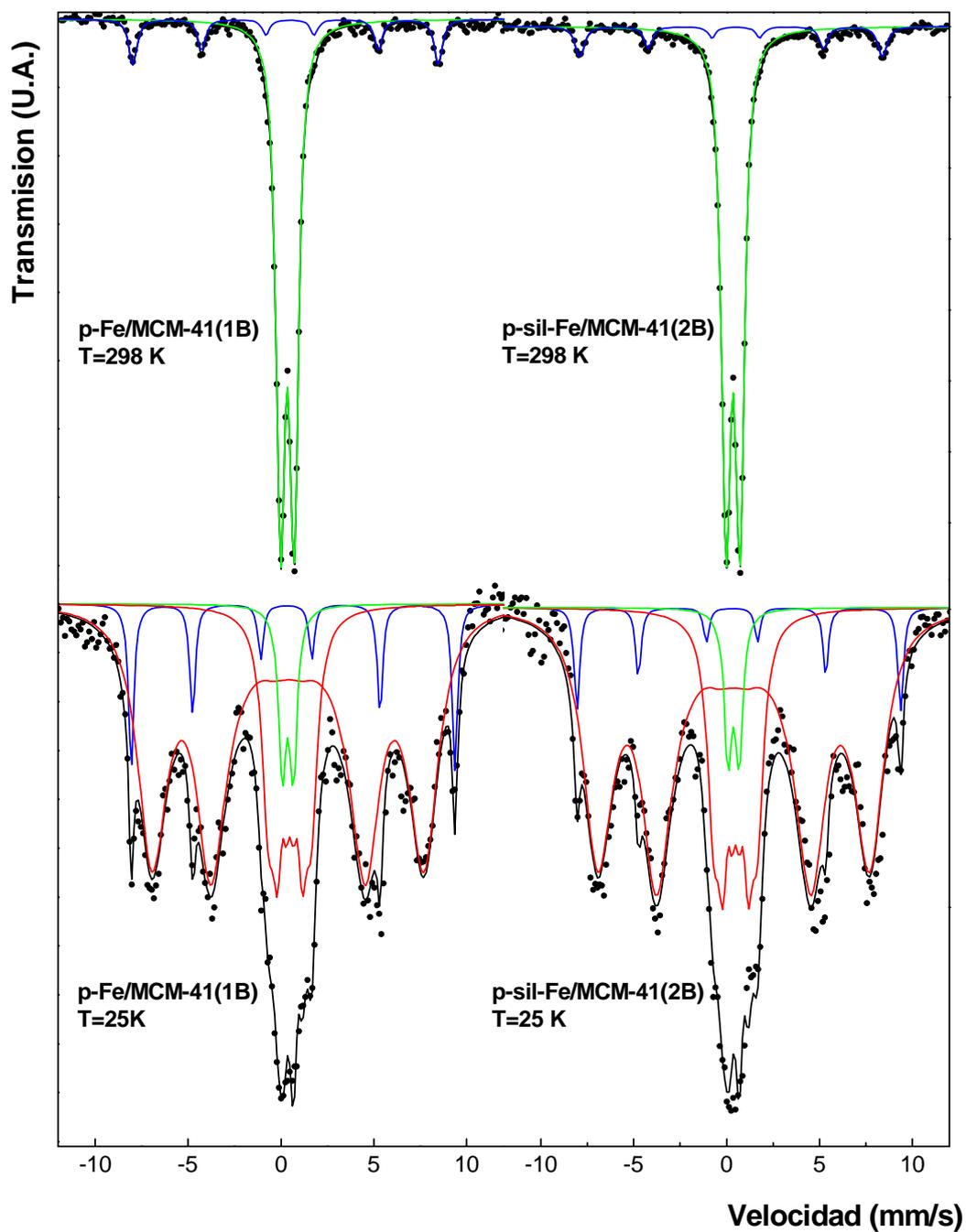


Figura 3.10. Espectros Mössbauer de p-Fe/MCM-41 y p-sil-Fe/MCM-41 a 298 y 25 K.

Tabla 3.5: parámetros hiperfinos de los precursores a 298K y 25K.

Temperatura	Especies	Parámetros	Fe/MCM-41 (1B)	p-sil-Fe/MCM-41(2B)
298K	α -Fe ₂ O ₃	H (T)	51.0 ± 0.2	50.5 ± 0.2
		δ (mm/s)	0.37 ± 0.03	0.37 ± 0.03
		2 ϵ (mm/s)	-0.24 ± 0.06	-0.26 ± 0.06
		%	15 ± 1	11 ± 1
	α -Fe ₂ O ₃ (sp) y/o Fe ³⁺ paramagnetico	Δ (mm/s)	0.73 ± 0.01	0.75 ± 0.01
		δ (mm/s)	0.35 ± 0.01	0.35 ± 0.01
25K	α -Fe ₂ O ₃	H (T)	54.1 ± 0.2	54.0 ± 0.2
		δ (mm/s)	0.47 ± 0.02	0.47 ± 0.04
		2 ϵ (mm/s)	0.37 ± 0.05	0.33 ± 0.07
		%	8 ± 1	5 ± 1
	α -Fe ₂ O ₃ parcialmente bloquedado magnéticamente	H (T)	45.8 ± 0.4	46.1 ± 0.3
		δ (mm/s)	0.38 ± 0.04	0.50 ± 0.03
		2 ϵ (mm/s)	0 (*)	0 (*)
		%	66 ± 3	66 ± 3
	α -Fe ₂ O ₃ relajante	H (T)	41.5 (*)	41.5 (*)
		δ (mm/s)	0.48 ± 0.06	0.48 ± 0.04
		2 ϵ (mm/s)	0 (*)	0 (*)
		%	21 ± 3	22 ± 2
Fe ³⁺ Paramagnético difundido en las paredes de MCM- 41	Δ (mm/s)	0.59 ± 0.07	0.59 ± 0.06	
	δ (mm/s)	0.37 ± 0.04	0.37 ± 0.04	
	%	5 ± 2	7 ± 1	

H: Campo magnético hiperfino en Tesla; δ : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos son referidos al α -Fe a 298 K); 2 ϵ : corrimiento cuadrupolar; Δ : desdoblamiento cuadrupolar. (*) Parametros fijos en el ajuste.

El doblete que presenta el espectro puede ser asignado a partículas de α -Fe₂O₃ superparamagnética (α -Fe₂O₃(sp)), mas pequeñas que aquellas que producen el sextuplete, o a iones Fe³⁺ paramagnéticos que difundieron dentro de las paredes del soporte [Cano, 2010]. Para establecer la asignación correcta de las especies se obtuvo

un espectro Mössbauer a 25 K (Figura 3.10). El espectro así obtenido muestra una línea central ancha y 3 picos a ambos lados de la misma, dos de los cuales son anchos y el tercero estrecho. Comparando este espectro con el obtenido a 298 K, es obvio que se encuentra presente el fenómeno de relajación superparamagnética; la línea de base aparece curvada, existen picos anchos y la señal central ha disminuido pero no desaparece completamente. Por consiguiente, debido a este complejo comportamiento, para realizar el ajuste fue necesario la utilización de 3 sextetes y un doblete. Dos sextupletes se encuentran en estado de relajación (interacciones rojas) y ellos fueron simulados utilizando el modelo de relajación de dos estados de Blume y Tjon [Blume, 1968] y el sextuplete restante (el de picos más delgados, interacción azul) es no relajante. Este sextuplete no relajante posee parámetros hiperfinos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la cual ha experimentado la transición de Morin y por lo tanto posee diámetros mayores a los ≈ 20 nm [Vandenberghe, 1990]. Esta especie fue denominada $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la Tabla 3.5. El segundo sextuplete que todavía no ha completado el estado de bloqueo magnético, fue denominado $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ parcialmente bloqueado magnéticamente en la Tabla 3.5. El tercer sextete se encuentra en proceso de relajación con una velocidad de fluctuación mayor que el previamente mencionado. Este tercer sextete se denominó $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ relajante en la Tabla 3.5. La evolución de estos dos sextetes anchos cuando la temperatura disminuye indicaría que a temperaturas menores a 25 K el proceso de bloqueo magnético se completaría; y los parámetros hiperfinos corresponderían a partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con tamaños extremadamente pequeños. Sin embargo, la presencia de Fe_2O_3 amorfo no puede ser descartada debido a que el valor del campo hiperfino se encuentra muy disminuido. Este complejo comportamiento magnético impide determinar el valor exacto de la temperatura de bloqueo (T_B) de la muestra, temperatura definida como aquella a la cual el 50% de la componente del sextuplete colapsa a un doblete. Sin embargo, un valor de aproximadamente 25 K para T_B puede estimarse. Aplicando el modelo de relajación de Neel-Brown [Brown, 1963], suponiendo partículas esféricas y utilizando una constante de anisotropía basal $K_{Bu} = 2.4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, determinada por Bødker y Mørup [Bødker, 2000] para partículas de hematita de un tamaño de 5.9 nm, se obtuvo una estimación del diámetro promedio de cristal óxido de 3 nm. Considerando

este resultado conjuntamente con las medidas de propiedades texturales del soporte, se puede concluir que las especies de hierro se encuentran predominantemente localizadas dentro de los canales de la MCM-41 ya que estas señales representan el 87 % del total de la carga de Fe. Finalmente, el pequeño doblete (interacción verde) ($5\pm 2\%$) que permanece aún a 25 K puede ser asignado a iones Fe^{3+} en estado paramagnético que difundieron dentro de las paredes del soporte MCM-41. Estos iones se ubicarían en los huecos octaédricos y tetraédricos de la red de SiO_2 . Nótese que este resultado no contradice a las conclusiones obtenidas a partir de las medidas texturales y de DRX, ya que estos iones no producen una sustitución isomórfica de los iones Si^{4+} . Por lo tanto, en el precursor p-Fe/MCM-41(1B) deberían existir dos fracciones de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de muy diferente tamaño: un pequeño porcentaje, $8\pm 1\%$ de cristales con un tamaño aproximado de 44 nm localizados fuera de los canales de la estructura de MCM-41 y la gran mayoría como cristales extremadamente pequeños que incluso a 25 K no logran bloquearse magnéticamente, localizados dentro de los canales de la MCM-41. En la Tabla 3.6 se comparan los tamaños de partícula obtenidos por DRX y EM para la fracción de hematita ubicada fuera de los canales de la MCM-41.

Tabla 3.6. Comparación de tamaños de partícula obtenidos por DRX y EM

	$D_{partícula\ DRX}\ (nm)$	$D_{partícula\ Excitaciones\ Magnéticas}(nm)$
p-Fe/MCM-41(1B)	30	44
p-sil-Fe/MCM-41(2B)	20	36

Los espectros Mössbauer de la muestra p-sil-Fe/MCM-41(2B) a 298 y 25 K se muestran en la Figura 3.10. Puede observarse que tanto los ajustes como los parámetros hiperfinos obtenidos para ambas temperaturas y el porcentaje de las especies presentes (Figura 3.10 y Tabla 3.5) son iguales dentro de los errores experimentales a aquellos obtenidos para el precursor sin sililar. Por lo tanto, puede concluirse que el tratamiento

de sililación no afecta ni la naturaleza ni el tamaño de las especies de hierro presentes en el precursor.

3.4.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Con el objetivo de determinar la eficiencia del proceso de sililación se realizaron medidas de espectroscopia en la región del infrarrojo a p-Fe/MCM-41(2B) y p-sil-Fe/MCM-41(2B). Las medidas se llevaron a cabo utilizando un Espectrómetro Bruker EQUINOX 55 empleando el método de las pastillas de KBr con un rango de barrido entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Los espectros FTIR de ambos precursores sin ningún tratamiento previo a la medida se muestran en la Figura 3.11. Para poder realizar también una comparación cuantitativa entre ambos espectros, se normalizaron las bandas de interés respecto a la banda de mayor intensidad de absorción. Esta banda es la que aparece a 1100 cm^{-1} y es consecuencia del “stretching” Si-O [Souza, 2008, Ojeda, 2006, Zhao, 1998]. Los valores de esta normalización, por relación de intensidades, se muestran en la Tabla 3.7.

Souza y col. [Souza, 2008] reportaron que la cantidad de agua en una muestra puede ser medida a través de la intensidad de las líneas de absorción con máximos a 3500 y 1630 cm^{-1} . Sin embargo, debido a que la banda asignable al “stretching” de los OH del agua adsorbida (3000-3700 cm^{-1}) es extremadamente ancha, la misma no puede ser utilizada con este propósito en las presentes muestras. Por lo tanto, se utilizó la banda a 1630 cm^{-1} como parámetro indicativo de la cantidad de agua adsorbida. Como lo reflejan los valores de la Tabla 3.7 las intensidades relativas de las bandas 1630/1100 son notablemente diferentes entre ambas muestras. El valor calculado para p-Fe/MCM-41(2B) es casi tres veces mayor que para p-sil-Fe/MCM-41(2B), 0.33 frente a 0.12 respectivamente. Esto indicaría que la cantidad de agua adsorbida en la superficie de cada muestra es muy distinta y por lo tanto que se generó un cambio en la hidrofobicidad al tratar la muestra p-Fe/MCM-41(2B) con el agente sililante HMDS. Otra banda característica de los materiales MCM-41 es la que aparece a 960 cm^{-1} , esta

banda corresponde al “stretching” Si-OH y es directamente una medida de la cantidad de silanoles en estos materiales. Otra vez se observa que para el caso del sistema p-Fe/MCM-41(2B) la relación de intensidades supera en tres veces a la del sistema p-sil-Fe/MCM-41(2B), 0.37 frente a 0.12, lo que también indica que la cantidad de silanoles libres es ampliamente mayor para ese sistema. Cabe aclarar que también los silanoles libres producen otras bandas de absorción a los 3740 y 3677 cm^{-1} [Ryckowski, 2005], pero en el análisis realizado aquí se decidió tomar solamente la banda a 960 cm^{-1} debido a que en la región comprendida entre los 3000 y 3700 cm^{-1} aparece la banda muy ancha del “stretching” de los O-H del agua adsorbida como ya fue mencionado. Aún así, y teniendo en cuenta que la banda a 1100 cm^{-1} , que se usó como referencia para la cuantificación, posee prácticamente igual intensidad en ambos espectros, se puede deducir que en la región comprendida entre 3000 y 3700 cm^{-1} existen diferencias que también sostienen la idea que la muestra p-Fe/MCM-41(2B) posee mas cantidad de agua adsorbida que p-sil-Fe/MCM-41(2B). Otra de las diferencias que se observan entre los espectros y que permiten concluir que el proceso de sililación se llevó a cabo con éxito es la aparición de las bandas adicionales a 759, 850, 2854, 2924 y 2964 cm^{-1} en el espectro FTIR de la muestra p-sil-Fe/MCM-41(2B). Estas bandas se asignan típicamente al “stretching” Si-C, al “rocking” de grupos -CH₃, al “stretching” simétrico de C-H, a la deformación del grupo -CH₃ y al “stretching” no simétrico de C-H, respectivamente [Ojeda, 2006, Ryckowski, 2005, Zhao, 1998, Joo, 2000].

Tabla 3.7. Relación de intensidades de algunas líneas del espectro IR características

	1630/1100	960/1100
p-Fe/ MCM-41(2B)	0.33	0.37
p-sil-Fe/ MCM-41(2B)	0.12	0.12

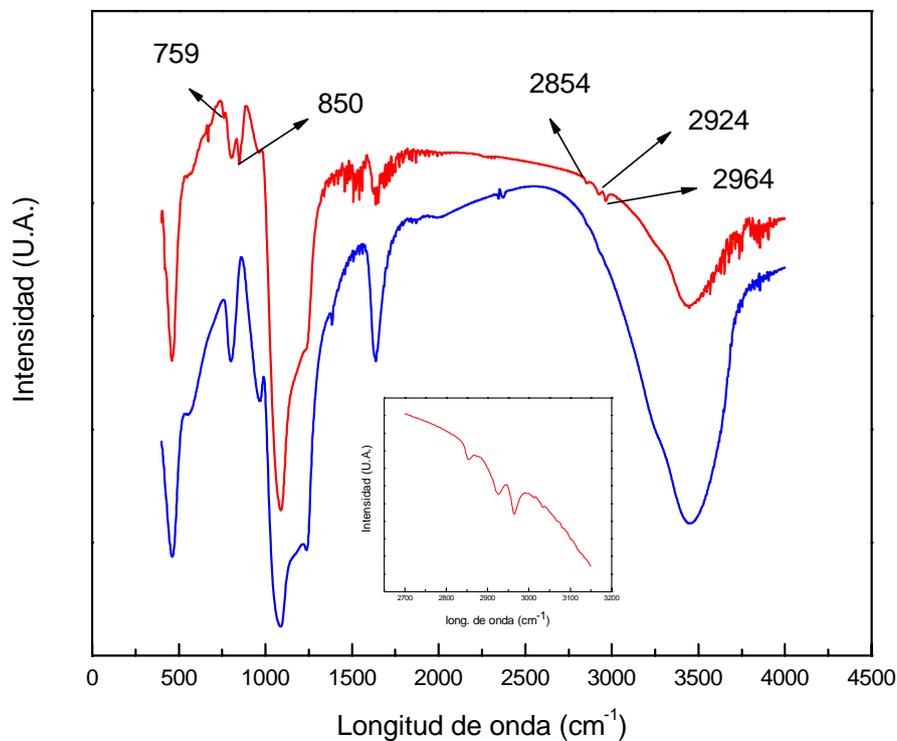


Figura 3.11. Espectros FTIR de p-Fe/MCM-41(2B) (azul), p-sil-Fe/MCM-41(2B) (rojo). En el inserto de la Figura se amplía la zona de 2700 a 3150 cm^{-1} para p-sil-Fe/MCM-41(2B)

3.4.5 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si .

Con la finalidad de obtener mas información acerca de la eficiencia del tratamiento de sililación se adquirieron los espectros de resonancia magnética nuclear de estado sólido de ^{29}Si por polarización directa (DP) y polarización cruzada (CP) ^1H - ^{29}Si con desacoplamiento de protones y ángulo mágico de “spinning”. Al igual que en el

caso de las medidas de espectroscopía Mössbauer, se detallan los fundamentos teóricos de esta técnica en el Apéndice II al final del manuscrito.

Los espectros se adquirieron utilizando un espectrómetro Broker Avance II-300 equipado con una sonda de ángulo mágico de “spinning” operada a 300.13 MHz para protones y 59.6 MHz para ^{29}Si . La velocidad del ángulo mágico de “spinning” fue de 5 kHz. Las demás condiciones experimentales fueron, desacoplamiento de protones cw a 62.5 kHz y tiempo de contacto para la polarización cruzada de 5 ms. Los corrimientos químicos son dados en ppm tomando como patrón del corrimiento a H_3PO_4 como 0 ppm.

Cabe aclarar que debido a que las muestras p-Fe/MCM-41(2B) y p-sil-Fe/MCM-41(2B) presentan un comportamiento ligeramente ferromagnético por la presencia del hierro, los espectros de NMR no pudieron ser adquiridos directamente sobre ellas. Para resolver este problema, se decidió hacer las medidas sobre una muestra de MCM-41 sin hierro antes y después del tratamiento de sililación (tratamiento realizado tal cual se describió en el apartado 3.3). Las muestras fueron denominadas MCM-41 y sil-MCM-41. Con el propósito de analizar si estas muestras son representativas de los precursores es necesario considerar que los iones Fe^{+3} dentro de los canales de la MCM-41, actúan como sitios ácidos de Lewis, confiriéndole más acidez a los grupos silanoles vecinos [Gervasini, 2009]. Entonces, se puede suponer que si el tratamiento de sililación es efectivo en ausencia de hierro, una mayor eficiencia ocurriría cuando este catión está presente [Gervasini, 2009].

Los espectros NMR obtenidos por polarización directa de las muestras MCM-41 y sil-MCM-41 se muestran en la Figura 3.12. El pico más intenso aparece en ambos sólidos a -110 ppm y está asociado con átomos de Si unidos a cuatro grupos siloxano: $(\text{SiO})_4\text{Si}$ denominados habitualmente Q_4 [Ojeda, 2006, Zhao, 1998]. También se observa un hombro a -101 ppm el cual es asignado a la presencia de un grupo silanol unido a un átomo de silicio superficial $\text{OH-Si}(\text{SiO})_3$ denominado habitualmente Q_3 [Ojeda, 2006, Zhao, 1998]. Un pico a 14 ppm es observado solo en la muestra sil-MCM-41.

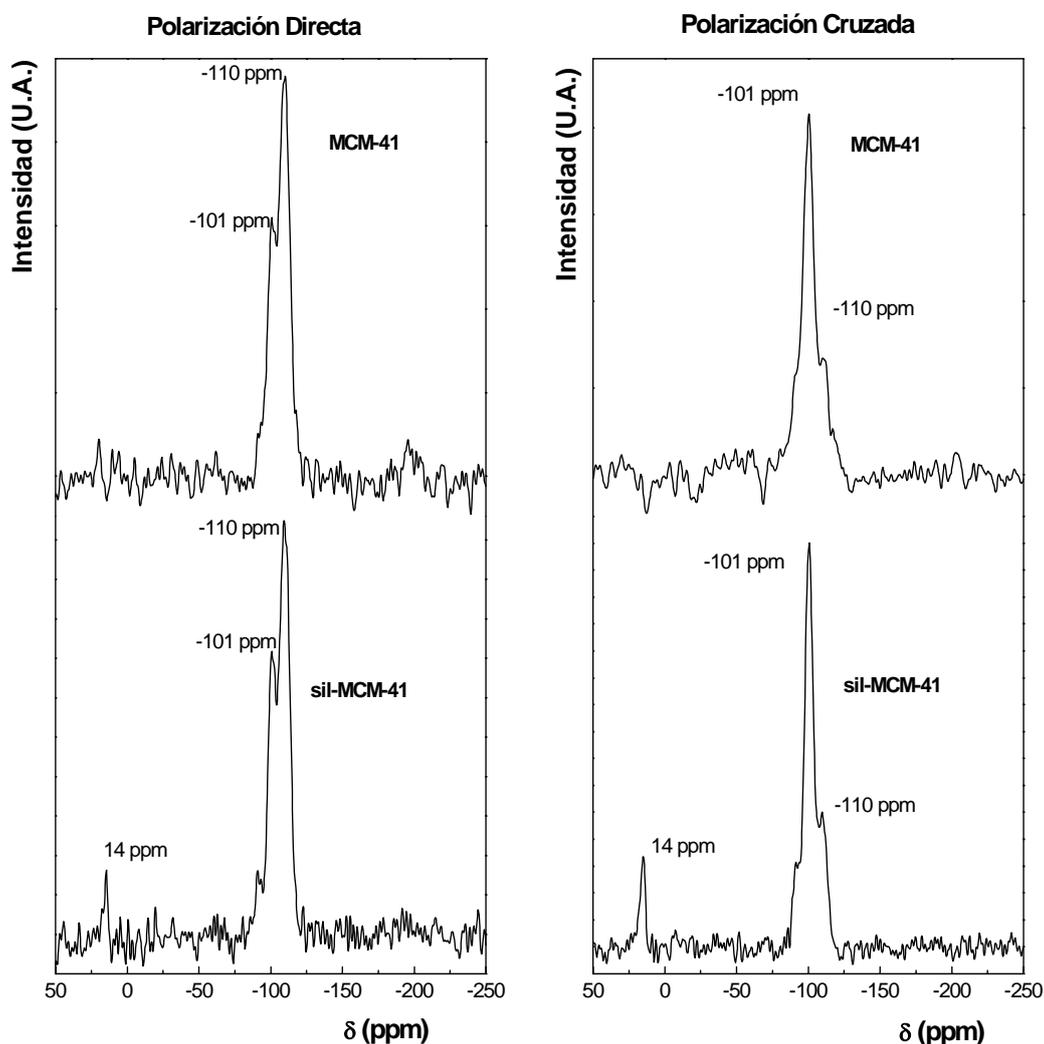


Figura 3.12. Espectros de NMR por polarización directa y cruzada de las muestras MCM-41 y sil-MCM-41.

Esta señal puede ser asignada a especies $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ [Bu, 2000, Haukka, 1994, Zhao, 1998]. El espectro de NMR por polarización cruzada ^1H - ^{29}Si con desacoplamiento de protones y ángulo mágico de "spinning" también puede ser observado en la Figura 3.12. En estos experimentos las señales de ^{29}Si unidos a protones se resaltan con respecto a

otros átomos de Si. Por lo tanto, si las asignaciones realizadas por polarización directa son correctas, debiera observarse un incremento en los picos de -101 ppm (Q_3) para ambas muestras y en el pico de 14 ppm para el caso de la muestra sil-MCM-41. Efectivamente, cuando se comparan los espectros obtenidos por ambas técnicas esta tendencia se observa con claridad. Estos resultados conjuntamente con los observados por FTIR y adsorción de N_2 a 77 K permitirían afirmar que el tratamiento de sililación se ha realizado exitosamente. Es importante destacar que este proceso no ha eliminado de manera completa todos los grupos silanoles superficiales, como puede concluirse por la presencia del pico a -101 ppm en sil-MCM-41. Sin embargo, debe recordarse que la presencia de Fe^{3+} confiere una mayor efectividad al proceso de sililación, por lo tanto, es de esperar que este pico sea mucho menos intenso en p-sil-Fe/MCM-41(2B).

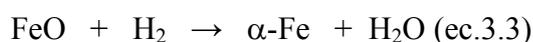
3.4.6 Ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción en una atmósfera gaseosa compuesta por una mezcla de hidrógeno y un inerte a temperatura programada (TPR) es una técnica muy empleada a la hora de evaluar la interacción entre distintas fases sólidas como así también el estado de oxidación en que estas fases se encuentran. Particularmente, en catálisis se la utiliza para censar el grado de interacción entre el soporte y la fase activa que este contiene a través de la reducibilidad de esta última. Típicamente el experimento consiste en hacer pasar a través de la muestra una corriente gaseosa de hidrógeno al 10 % en nitrógeno u otro inerte a la vez que se aumenta la temperatura con una rampa determinada. La corriente gaseosa a la salida del reactor es analizada con un detector de conductividad térmica capaz de registrar los cambios producidos en su composición. De esta manera se puede determinar a que temperatura hubo un consumo de hidrógeno como consecuencia de algún proceso de reducción dentro del reactor.

Entonces, con el objetivo de evaluar la reducibilidad del hierro en los precursores, se realizaron ensayos de TPR en un equipo comercial marca Quantachrome Modelo Quantasorb JR. Con este fin se utilizó una corriente de $H_2:N_2$ (1:9) con un caudal total

de 40 cm³/min usando un detector de conductividad térmica seteado a una temperatura de 423 K, con una intensidad de corriente $I = 40$ mA. La velocidad de calentamiento del reactor que contiene la muestra fue de 10 K/min desde 298 a 1173K.

Para el caso de la fase hematita del óxido de hierro el proceso de reducción completo puede esquematizarse según el siguiente sistema de ecuaciones consecutivas:

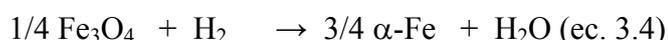


Las temperaturas a las que ocurren estas etapas dependen si esta fase se encuentra soportada o no. Cuando se trata del óxido másico la primera etapa de reducción, ecuación 3.1, ocurre a ≈ 700 K. En una segunda etapa la magnetita es reducida a wüstita, ecuación 3.2, a partir de los ≈ 860 K. Finalmente, se produce la reducción a hierro metálico a una temperatura de alrededor de 950 K [Garric (1979), Lobree (1999)]. Estas temperaturas varían considerablemente con el tamaño de la partícula de óxido sobre la que se realizan las medidas [Gervasini, 2009, Hayashi, 2002]. Cuando los estudios de reducibilidad se realizan con hematita soportada sobre sílica se registran corrimientos en los máximos de consumo de hidrógeno. La magnitud de estos corrimientos depende tanto del grado de interacción entre la fase de hierro y el soporte así como del tamaño de las partículas de hematita [Gervasini, 2009, Hayashi, 2002].

En el caso particular de un sistema Fe/MCM-41 se ha registrado que las dos primeras etapas de reducción ocurren a 766 y 854 K [Reddy, 2002]. Además, Stockenhuber y col. [Stockenhuber, 2001] han reportado que cuando el hierro es incorporado a la red silíceas de las paredes de la MCM-41 gana estabilidad frente a la reducción pudiendo alcanzarse el estado metálico solo a temperaturas tan elevadas como 1300 K. Este mismo comportamiento fue observado por otros autores [Nesterenko, 2003, Szegedi, 2004].

En la Figura 3.13 se muestran las curvas de consumo de hidrógeno en función de la temperatura obtenidas en los ensayos realizados sobre las muestras p-Fe/MCM-

41(1B) y p-sil-Fe/MCM-41(2B). Ambas curvas fueron ajustadas usando picos Gaussianos cuyos máximos se muestran en la Tabla 3.8. En el caso de p-Fe/MCM-41(1B) fue necesario agregar un pequeño pico extra centrado a 493 K asignable al desprendimiento de una pequeña cantidad de agua que por algún inconveniente experimental no fue totalmente retenida por el tamiz molecular, ya que ninguna especie de Fe es reducible a esa temperatura. En la Tabla 3.8 también se muestran los consumos de H₂ obtenidos experimentalmente (utilizando una curva de calibración generada con diferentes masas de CuO) para cada una de las etapas y los valores de consumo de H₂ que se obtendrían si el esquema de reacciones mostrado anteriormente se cumpliera estrictamente. Sin embargo, como puede observarse, la primera etapa de reducción (que es la menos sensible al consumo de H₂ ya que seis átomos-gr de Fe solo consumen un mol de H₂) registra un consumo experimental aproximadamente igual al doble del requerido. Por este motivo, es posible deducir que alguna otra etapa de reducción debe estar ocurriendo en paralelo con la ec. 3.1. Otros autores [Gallegos, 1988] han propuesto que en esa primera etapa ocurren de manera simultánea las siguientes reacciones:



Esto explicaría las diferencias entre los consumos medidos experimentalmente y los calculados si se siguiera el esquema simple de reducción planteado inicialmente.

Por otro lado, es un fenómeno bien conocido que cuando se forma Fe²⁺ (como producto intermedio de la reducción) existe una marcada tendencia a su difusión hacia los huecos octaédricos y tetraédricos de las paredes de SiO₂, formándose silicatos superficiales del tipo de la fayalita muy estables para ser reducidos [Cano, 2011]. Este proceso explicaría los bajos consumos experimentales de las etapas dos y tres y la aparición de un pico a altas temperaturas que se encontraría centrado en aproximadamente 1100-1130 K, en concordancia con lo encontrado con otros autores [Nesterenko, 2003, Szegedi, 2004]. La posición y el consumo de H₂ correspondiente a estos picos no se incluyen en la Tabla 3.8, ya que el equipo utilizado no permite alcanzar las elevadas temperaturas necesarias para completar esta etapa final de reducción.

Si se suman los consumos experimentales totales correspondientes a las tres primeras etapas, se encuentra que en p-Fe/MCM-41(1B) se logra un porcentaje de reducción a α -Fe de aproximadamente 25 %, mientras que en el caso de p-sil-Fe/MCM-41(2B) ese porcentaje alcanza al 30 %. El mayor porcentaje de reducibilidad en la muestra sililada puede atribuirse a la rápida y fácil eliminación del agua, producto de la reducción, desde la superficie hidrofóbica facilitándose la llegada del H_2 .

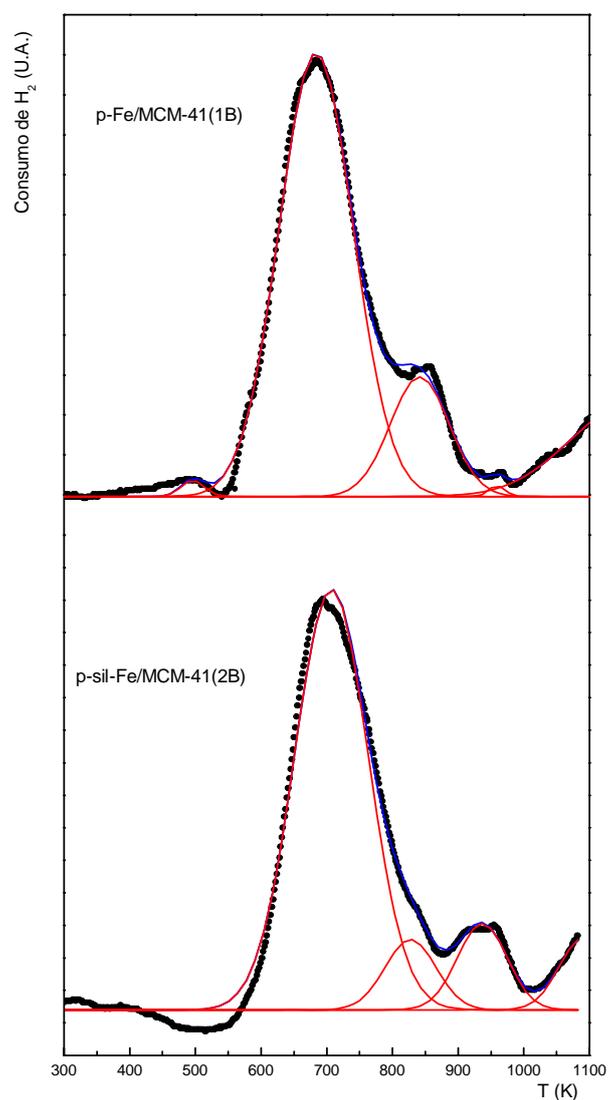


Figura 3.13:TPR de p-Fe/MCM-41(1B) y p-sil-Fe/MCM-41(2B)

Estos ensayos han permitido demostrar que, si bien los “nanocilindros” de óxido de Fe prácticamente ocupan la totalidad del diámetro del canal, resultan accesibles al gas reactivo y son susceptibles de ser reducidos. Es interesante destacar que cuando se realizan las medidas de adsorción de N₂, este gas no logra ingresar en los canales que están ocupados por “nanocilindros” de óxidos de Fe (por este motivo se observó la disminución de superficie específica y volumen de poro), mientras que el H₂ si puede ingresar y por ello es posible que ocurra la reducción. Si bien existe una pequeña diferencia en los diámetros cinéticos de ambas moléculas (2.90 Å para el H₂ vs 3.68 Å para el N₂), esta no es tan importante como para justificar que la reducción (al menos en la primera etapa) ocurra tan fácilmente como en la hematita “bulk”. Una probable explicación para estos resultados surge si se supone que las paredes del soporte y las especies de hierro poseen diferentes comportamientos vibracionales en función de la temperatura. Por lo tanto, al aumentar la temperatura de la muestra, una expansión de la boca de los poros permitiría el libre acceso del H₂ al interior de los mismos cuando se supera el valor de aproximadamente 673 K. En cambio esto no es posible en las condiciones de medida de adsorción de N₂ ya que la temperatura utilizada es de 77 K. Similares resultados han sido reportados en el sistema Fe/SBA-15 [Cano, 2011].

Tabla 3.8: Temperaturas de los máximos de reducción y consumos teóricos y experimentales de H₂

	Primera etapa			Segunda etapa			Tercera etapa			
	T _{1Max} (K)	C _{Teor}	C _{Exp}	T _{2Max} (K)	C _{Teor}	C _{Exp}	T _{3Max} (K)	C _{Teor}	C _{Exp}	C _T
p-Fe/MCM-41(1B)	684	13.6	25.0	841	27.1	5.4	958	81.0	0.2	30.6
p-sil-Fe/MCM-41(1B)	705	13.6	29.0	819	27.1	3.7	937	81.0	4.2	36.9

C_{Teor}: consumo de H₂ calculado para cada etapa de reducción suponiendo válido el esquema de reacciones 3.1 a 3.3 en μmol/g cat.

C_{Exp}: consumo de H₂ experimental obtenido utilizando el área de cada pico del TPR y la calibración a partir de los consumos de CuO en μmol/g cat.

C_T: consumo total de H₂ obtenido experimentalmente para las tres primeras etapas de reducción en μmol/g cat.

3.5 Conclusiones

En el presente Capítulo se ha demostrado que fue posible obtener dos precursores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ soportados sobre un sólido mesoporoso MCM-41, uno de ellos modificado superficialmente por medio de un tratamiento de sililación. Las técnicas de adsorción de N_2 a 77 K y de DRX permitieron confirmar que los soportes han conservado sus propiedades estructurales luego de todas las etapas preparativas.

La DRX y la espectroscopia Mössbauer permitieron verificar que en ambos precursores se detectan las mismas especies de Fe: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y un muy pequeño porcentaje de Fe^{3+} difundido en huecos octaédricos y tetraédricos de las paredes de SiO_2 . La $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentra bajo la forma de dos fracciones de diferentes diámetros promedio: una mayoritaria ($\approx 87\%$) ubicada dentro de los canales del soporte con un tamaño promedio del orden de 3 nm y otra de alrededor del 8 % de cristales de mayor tamaño (entre 20 y 40 nm) ubicados en la superficie externa del soporte.

La eficiencia del tratamiento de sililación para conseguir una superficie hidrofóbica en el precursor modificado fue verificada a través de la disminución de la constante C de la ecuación de BET, de la aparición de nuevas bandas en el espectro de FT-IR asignables a especies provenientes del agente sililante y la disminución en la intensidad de las bandas de absorción correspondientes al agua y la aparición de una nueva banda correspondiente a Si enlazados a grupos metilos en los espectros de RMN de ^{29}Si .

La reducibilidad de las especies de Fe fue demostrada en ambos precursores utilizando la técnica de TPR, lo cual indica que por encima de aproximadamente 673 K el gas reactivo puede ingresar libremente aún en los canales llenos con los “nanocilindros” de especies de Fe. Además, en coincidencia con los resultados anteriores el precursor sililado registró una mayor reducibilidad producto de la hidrofobicidad de la superficie, capaz de repeler mas fácilmente el agua producto de la reducción y facilitar la llegada del H_2 .

Referencias

- Blume, M., Tjon, J.A., Phys. Rev. 165 (1968) 446.
- Bourlinos, A.B., Karakassides, M.A., Petridis, D., J. Phys. Chem., 104 (2000), 4375-4380.
- Bødker, F., Mørup, S., Europhys. Lett. 52 (2000) 217.
- Brown, W.F. Jr., Phys. Rev. 130 (1963) 1677.
- Bu, J., Rhee, H.K., Catal. Letters 66 (2000) 245.
- Cagnoli, M.V., Casuscelli, S.G., Alvarez, A.M., Bengoa, J.F., Gallegos, N.G., Crivello, M.E., Herrero, E.R., Marchetti, S.G., Catalysis Today, 107-108 (2005) 397-403.
- Cano, L.A., Cagnoli, M.V., Fellenz, N.A., Bengoa, J.F., Gallegos, N.G., Alvarez, A.M., Marchetti, S.G., Appl. Catal. A: General, 379 (2010) 105.
- Cano, L.A., Cagnoli, M.V., Bengoa, J.F., Alvarez, A.M., Marchetti, S.G., J Cata. 278 (2011) 310–320.
- Chiarakorn, S., Areerob, T., Grisdanurak, N., Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 110–115.
- Gallegos, N.G., Apecetche, M.A., J. Mat. Sci., 23 (1988) 451-458.
- Garric, M., Química Gral, ed. Reverté (1979).
- Gervasini, A., Messi, C., Carniti, P., Ponti, A., Ravasio, N., Zaccheria, F., J. Catal., 262 (2009) 224.
- Hatton, B.D., Landskron, K., Hunks, W.J., Bennett, M.R. Shukaris, D., Perovic, D.D., Ozin, G.A., Materials Today, Vol 9, N° 3 (2006)
- Haukka, S., Root, A., J. Phys. Chem. 98 (1994) 1695.
- Hayashi, H., Chen, L.Z., Tago, T., Kishida, M., Wakabayashi, K., Appl. Catal. A:General 231 (2002) 81-89.
- Joo, J., Hyeon, T. and Hyeon-Lee, J., Chem. Commun. (2000) 1487–1488
- Klug, Harold P. and Alexander Leroy E. in “X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials”, 2nd Edition. 2da edición Wiley, 1974.

-
- Kosslick, H., Lischke, G., Walther, G., Storek, W., Martin, A., Fricke, R., *Microporous Materials* 9 (1997) 13-33.
 - Krumm S., *Acta Universitatis Carolinae Geologica*, 38(1994):253-261.
 - Levinson, H. J., “Principles of Lithography” 2da Ed. “Spie Press”, cap. 3 (2005) 58.
 - Lobree, L.J., Hwang, I., Reimer, J.A., Bell, A.T., *J. Catal.* 186 (1999) 242-253.
 - Moreno, M.S., Weyland, M., Midgley, P.A., Bengoa, J.F., Cagnoli, M.V., Gallegos, N.G., Alvarez, A.M., Marchetti, S.G., *Micron*, 37, 52-56 (2006).
 - Mørup, S., Topsøe, H., *Appl. Phys.* 11 (1976) 63.
 - Murad, E., Johnston, J.H. in: G.J. Long (Ed.), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 2, Plenum Publishing Corporation, 1987.
 - Nesterenko, N.S., Ponomoreva, O.A., Yuschenko, V.V., Ivanova, I.I., Testa, F., Direnzo, F., Fajula, F., *Appl. Catal. A :General* 254 (2003) 261-272.
 - Ojeda, M., Pérez-Alonso, F.J., Terreros, P., Rojas, S., Herranz, T., López Granados, M., García Fierro, J.L. *Langmuir* 22 (2006) 3131.
 - Prasertdam P., Mekasuwandumrong O., Phungphadung J., Kanyanucharat, A., *Crystal Growth and Design* Vol. 3, No. 2 (2003) 215-219.
 - Reddy, E.P. , Davydov, L., Smiorniotis, P.G., *J.Phys.Chem. B* 106 (2002) 3394-3401.
 - Ryczkowski, J., Goworek, J., Gac, W., Pasieczna, S., Borowiecki, T., *Thermochimica Acta* 434 (2005) 2-8.
 - Selvam, P., Dapurkar, S.E., Badamali, S.K., Murugasan, M., Kuwano, H, *Catal.Today* 68 (2001) 69-74.
 - Souza, K.C. , Salazar-Alvarez, G, Ardisson, J.D, Macedo, WA. A, Sousa E.M.B. *Nanotechnology* 19 (2008) 185603.
 - Stockenhuber, M., Joyner, R.W., Dixon, J.M., Grubert, G., Hudson, M.J., *Microporous Mesoporous Materials*, 44-45 (2001) 367-375.
 - Szegedi, A., Kónya, Z., Méhn, D., Solymar, E., Pál-Borbély, G., Horváth, Z.E., Biró, L.P. , Kiricsi, I., *Appl. Catal. A :General* 272 (2004) 257-266.

- Vandenberghe, R.E., De Grave, E., Landuydt, C., Bowen, L.H., *Hyp. Int.* 53 (1990)175.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., *J.Phys.Chem.B* 102 (1998) 1556-1561.

Capítulo 4.

Determinación de las condiciones operativas óptimas para la activación y para la reacción de Fischer-Tropsch. Caracterización de los catalizadores activados.

4.1 Introducción

La activación de los precursores para la SFT consiste en la reducción de las fases de Fe presentes en el precursor, es por esto que comúnmente se suele decir que el catalizador se obtiene a través de un proceso de reducción. Las variables más importantes de este tratamiento son la rampa y temperatura final de calentamiento, como así también la corriente de gas en la cual se lo trata: H₂ puro, H₂:CO o CO puro.

En este Capítulo se darán los detalles de cómo se determinaron las condiciones óptimas para la activación y para las medidas de actividad y selectividad en la SFT. Con este fin se estudiaron dos parámetros determinantes: la atmósfera de activación y la temperatura de reacción. Es importante aclarar que dado que el objetivo fundamental es determinar el efecto de la sililación sobre las propiedades catalíticas se utilizarán medidas realizadas en condiciones de reactor diferencial. Para ello se fijaron valores de tiempo de residencia muy bajos. De esta manera se evitan complicaciones adicionales en la interpretación de los resultados que pudieran surgir con conversiones elevadas, ya que la gran exotermicidad de la SFT genera puntos calientes que pueden provocar crecimiento descontrolado de la cadena de hidrocarburos. Además, se mostrarán y discutirán los resultados de la caracterización de los sólidos previo a su utilización en la reacción de Fischer-Tropsch, denominados catalizadores frescos. Para esto último se emplearon las siguientes técnicas: Espectroscopía Mössbauer en atmósfera controlada a 298 y 25 K, difracción de Rayos X, espectroscopía Infraroja por transformada de Fourier, Resonancia magnética de estado sólido de ²⁹Si y Adsorción de N₂ a 77K.

4.2 Descripción del equipo utilizado para la realización de los tests catalíticos a presión atmosférica

Para la realización de las medidas de actividad catalítica a presión atmosférica en la SFT se utilizó un equipo montado por nuestro 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 4.1 se muestra un diagrama de flujo del equipo utilizado.

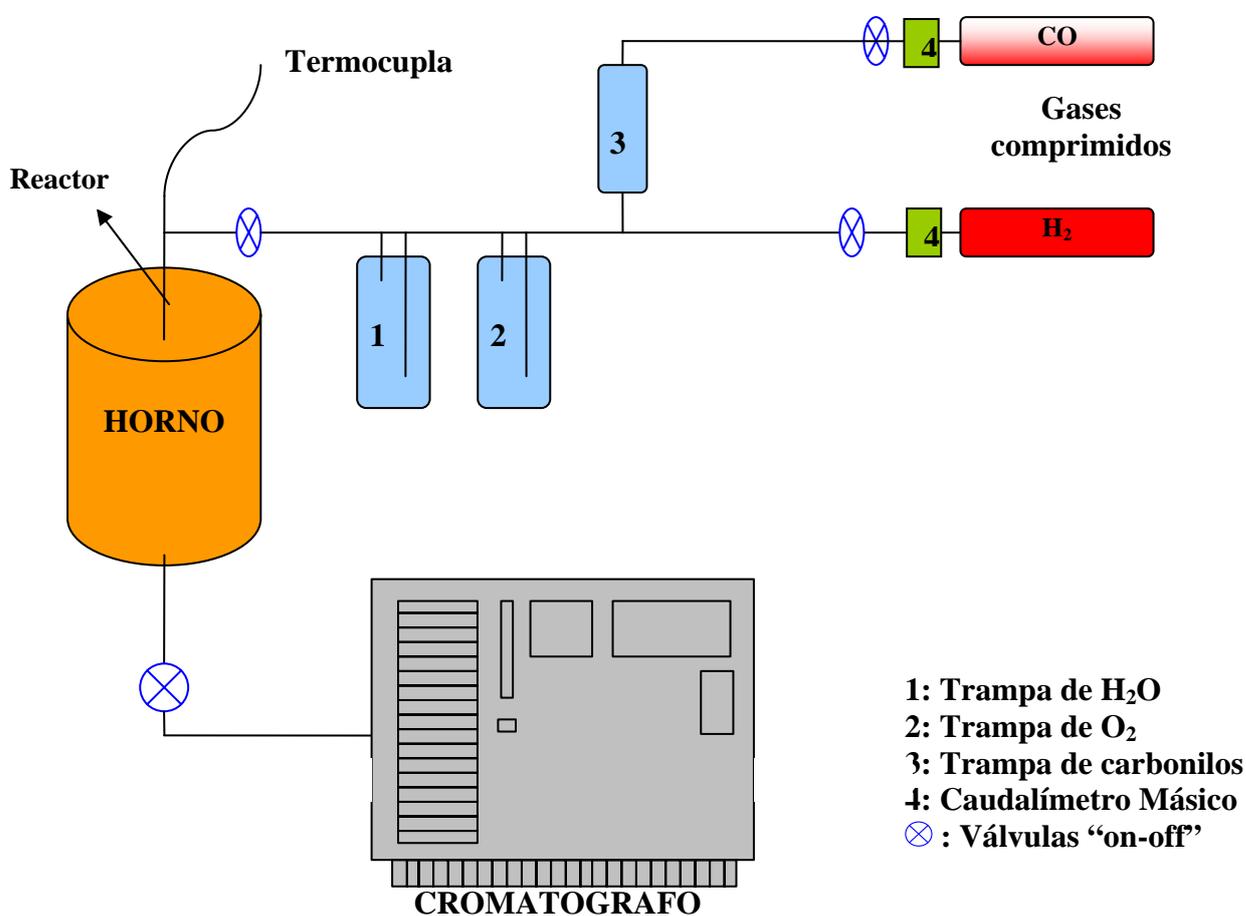


Figura 4.1. Diagrama del equipo utilizado para las medidas catalíticas.

El control de flujo de los gases utilizados, H₂ y CO, se realiza mediante caudalímetros másicos Smart-Trak Series 100 de SIERRA Instruments.

La línea de flujo de CO atraviesa tres trampas antes de llegar al reactor. La primera es una trampa de carbonilos cuyo fin es descomponer el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ y/o $\text{Fe}(\text{CO})_5$ que pudo haberse formado entre el CO 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 473 K, temperatura a la cual el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se descompone por completo formando un espejo de Ni sobre las esferas.

Por las trampas restantes pasa tanto la corriente de CO como la de H_2 . La línea de flujo del H_2 puro sólo pasa por las dos últimas trampas siendo innecesario el paso por la trampa de carbonilos.

La segunda trampa es para eliminar trazas de oxígeno que puede estar como contaminante en los gases comprimidos y que puede producir oxidaciones indeseadas de la superficie activa del catalizador dentro del reactor. Para esto se usa un recipiente de acrílico relleno de negro de Pd, el cual cataliza la reacción del O_2 para formar H_2O en presencia de H_2 . El H_2O formada en esta trampa es absorbida en la siguiente y última trampa. Esta consta de un recipiente idéntico al anterior pero relleno con Zeolita comercial 5A. El H_2O 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 “water gas shift reaction” con lo que se obtendría un dato sobrevaluado de la conversión.

Para la realización de los tests catalíticos el precursor se coloca en un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente que 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 el mismo de modo que el extremo de medida de ésta se encuentra a la altura del lecho catalítico. Un esquema de este reactor puede verse en la Figura 4.2

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 programador 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 de material particulado para evitar que un posible desprendimiento de catalizador 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 400 mg, la relación de alimentación fue de 2:1 ($\text{H}_2:\text{CO}$), el caudal total fue de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, con una velocidad espacial volumétrica de 1176 h^{-1} .

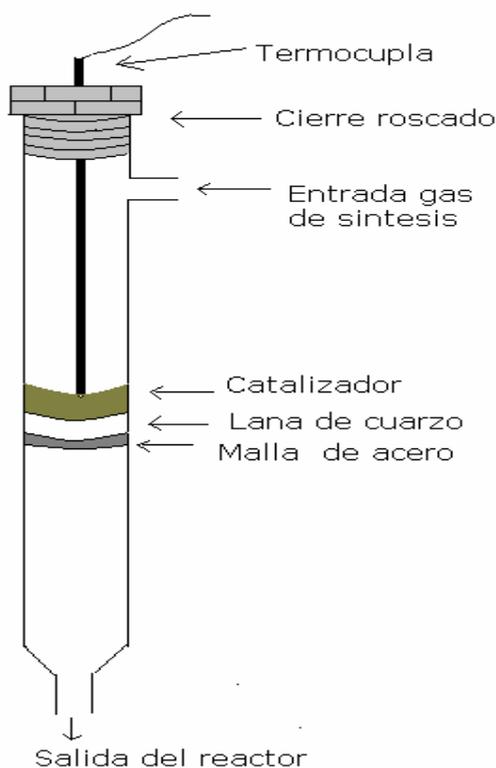


Figura 4.2. Reactor utilizado en los tests catalíticos y en las caracterizaciones de los catalizadores usados

Los catalizadores se activaron en el mismo reactor previo a la SFT. En la Figura 4.3 se muestra una foto del equipo utilizado.

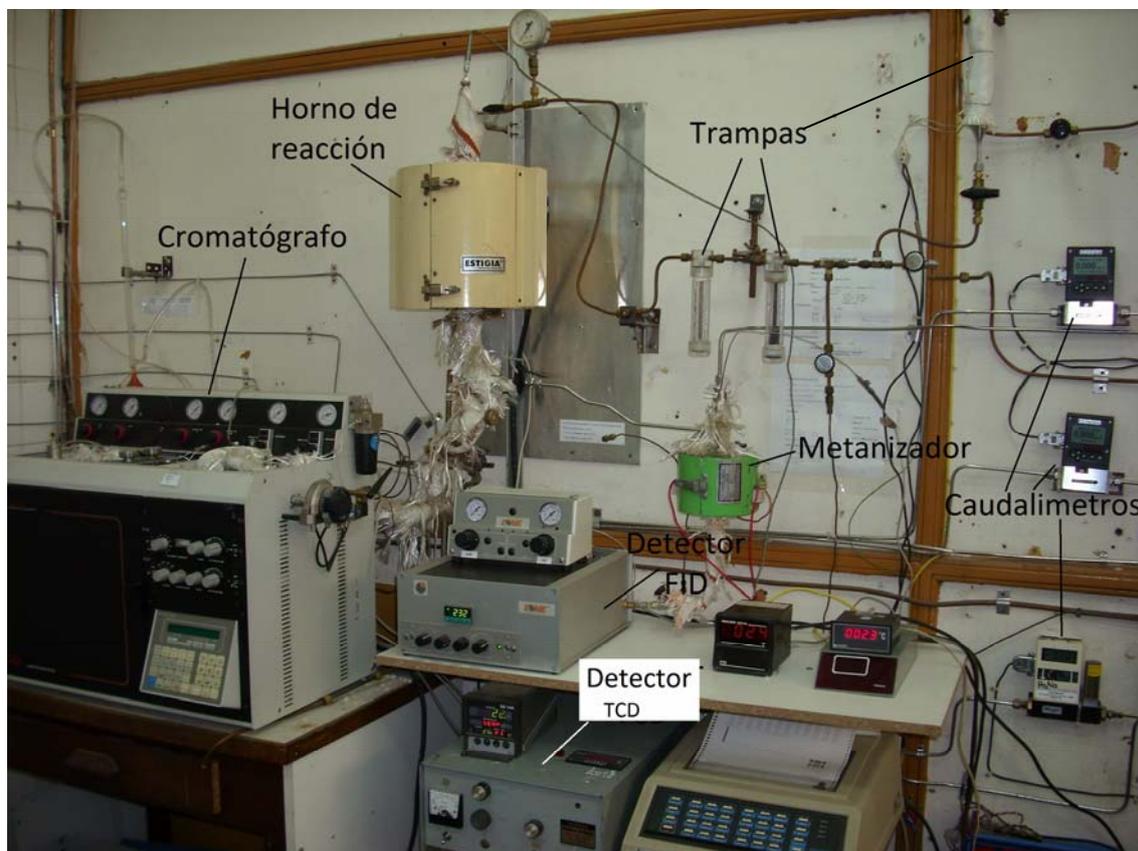


Figura 4.3. Foto del equipo de reacción en nuestro laboratorio.

4.3 Análisis de los productos de reacción

Para el análisis de los productos de reacción 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 interno 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 , la cuantificación de estos compuestos permitirá calcular de forma directa la conversión de los reactivos. La inyección de muestra para el análisis FID se realizó en forma

automática mediante una válvula de 6 vías cada 2 horas mientras transcurre la reacción. Las inyecciones en TCD se realizaron con una válvula manual de 6 vías, cuando la reacción alcanza su estado pseudo-estacionario.

Las condiciones para el análisis cromatográfico son mostradas en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1 - Condiciones para los análisis por cromatografía.

Parámetro	FID	TCD
Temperaturas	Válvula 6 vías: 433 K	Válvula 6 vías: 433 K
	Inyector: 523 K	Inyector: 523 K
	Detector: 523 K	Detector: 393 K
Programa de temp para columna		Isotérmico a 343 K
Caudales de Gases	-Llama: H ₂ : 54 cm ³ /min	
	Aire: 220 cm ³ /min	-Carrier: He: 14cm ³ /min
	-Make up: N ₂ : 38 cm ³ /min	-Referencia: He: 14cm ³ /min
	-Carrier: H ₂ : 1.5 cm ³ /min (split 1/20)	

Para identificar y cuantificar cada producto obtenido con el detector FID, 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.

Para calcular los factores de respuesta se utilizaron patrones Alltech-Scotty que contienen parafinas normales del rango C₁-C₆ y olefinas normales del rango C₂-C₆. En los mismos todos los hidrocarburos tienen una concentración de aproximadamente 1000 ppm V/V en N₂. Utilizando la ley de los gases ideales en condiciones normales de presión y temperatura, se calculó el número de moles de cada hidrocarburo contenido en un cm³ de mezcla de patrones (volumen que se inyecta en el cromatógrafo). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Moles de hidrocarburos por cada 1 cm³ de patrón.

Hidrocarburo	moles de hidrocarburo/cm³de patrón x10⁸
<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

A partir de estos valores y el área cromatográfica que produce cada hidrocarburo es posible demostrar que la relación: [(moles x PM)/cuentas] para cada uno se mantiene constante a lo largo del rango C₁ a C₆, tanto para alcanos como alquenos [Dietz, 1967]. Los valores obtenidos de esta relación para los diferentes hidrocarburos usando los patrones mencionados se muestran en la Tabla 4.3. Puede verse la escasa diferencia que hay entre ellos. Por lo tanto, puede inferirse que ese comportamiento constante continuará con los hidrocarburos superiores.

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

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

Tabla 4.3. Factores de respuesta de los diferentes hidrocarburos.

Hidrocarburo	f_n [Moles x PM/cuentas] x10¹²
<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

Debido a que a lo largo del tiempo el sistema cromatográfico 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. Considerando esto, es importante destacar que los valores mostrados en la Tabla 4.3 corresponden a conjuntos de inyecciones realizadas a lo largo de una semana durante la cual el cromatógrafo no fue apagado.

4.4 Cálculos de parámetros vinculados con la actividad de los catalizadores

4.4.1 Cálculo de la Conversión de CO

La conversión de CO se podría determinar a través de dos caminos. El primero de ellos consiste en el cálculo porcentual de los moles de CO consumidos, tomando los datos obtenidos de las inyecciones con TCD. Para esto se calculan los moles a la entrada y a la salida del reactor y se utiliza la siguiente expresión:

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

Donde: $X_{CO}(\%)$: conversión porcentual de CO

n_{CO}^o : moles de CO a la entrada

n_{CO} : moles de CO a la salida

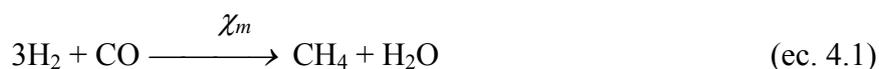
Sin embargo, la cantidad de puntos experimentales para conocer n_{CO} es escasa ya que el sistema de detección montado permite realizar la determinación de hidrocarburos con FID o de CO con TCD en serie y cada análisis o inyección de hidrocarburos requiere de un tiempo prolongado, aproximadamente 120 min. Además, en alguno de los test la conversión resulta muy pequeña y los valores obtenidos cromatográficamente se encuentran dentro del error experimental. Así es que, con el propósito de obtener los valores de conversión de CO a lo largo de toda la corrida se procedió a calcularlos utilizando los grados de avance de las reacciones.

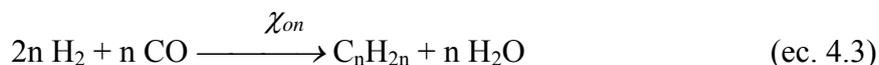
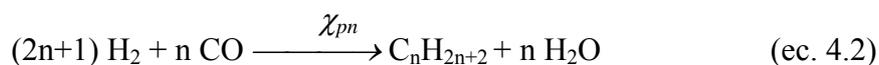
Para realizar los cálculos se utilizan las siguientes suposiciones:

- 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 (reactor diferencial y presión atmosférica), estas son buenas suposiciones.

Entonces, de las posibles reacciones mencionadas en el Capítulo 1, ítem 1.1.3 de esta Tesis solo se considerarán las siguientes:





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

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

$$n_T = n_T^\# + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{ec. 4.4})$$

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

$$n_T = PV/RT \quad (\text{ec. 4.5})$$

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:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - (3x_m + \sum_{n=2}^i (2n+1) \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^i 2n \cdot x_{on}) \quad (\text{ec. 4.6})$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}}^0 - (x_m + \sum_{n=2}^i n \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^i n \cdot x_{on}) \quad (\text{ec. 4.7})$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = x_m + \sum_{n=2}^i n \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^i n \cdot x_{on} \quad (\text{ec. 4.8})$$

$$n_{CH_4} = x_m \quad (\text{ec. 4.9})$$

$$n_{C_nH_{2n}} = x_{on} \quad (\text{ec. 4.10})$$

$$n_{C_nH_{2n+2}} = x_{pn} \quad (\text{ec. 4.11})$$

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 se evalúan n_{CH_4} , $n_{C_nH_{2n+2}}$, y $n_{C_nH_{2n}}$ como ya se explicó. Además, con las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11) se conocen los grados de avance de las distintas reacciones. Reemplazando estos últimos en la ecuación (4.8) se calculan los moles de agua producidos (n_{H_2O}). De (4.4) y (4.5) se obtiene:

$$n_{H_2} + n_{CO} = PV/RT - n_T^\# - n_{H_2O} \quad (\text{ec. 4.12})$$

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

$$n_{H_2} + n_{CO} = n_{H_2}^o + n_{CO}^o - 4\chi_m - \sum_{n=2}^i (3n+1)\chi_{pn} - \sum_{n=2}^i (3n)\chi_{on} \quad (\text{ec. 4.13})$$

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

$$\frac{n_{H_2}^o}{n_{CO}^o} = \frac{2}{1} \quad (\text{ec. 4.14})$$

Por lo tanto, de (4.13) y (4.14), se obtiene n_{CO}^o , y de (4.7) n_{CO} . Finalmente, se calcula la conversión de CO ($X_{CO}(\%)$) con la siguiente ecuación:

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

4.4.2 Cálculo de la Producción de Hidrocarburos

Con el propósito de comparar las actividades de los distintos catalizadores, además de la conversión, se utilizó el siguiente parámetro definido como producción de un hidrocarburo de n átomos de C:

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

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

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

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.

PM_{C_n} = Peso molecular de C_n .

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

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

4.5 Determinación de las condiciones operativas óptimas

4.5.1 Determinación de la temperatura de reacción

Dependiendo de la temperatura seleccionada para llevar adelante la reacción de Fischer-Tropsch se obtienen dos procesos bien diferenciados. El proceso denominado “High-Temperature Fischer-Tropsch” (HTFT) cuyos valores de temperatura de reacción oscilan entre 573 y 623 K y el proceso denominado “Low-Temperature Fischer-Tropsch” (LTFT) que opera entre 473 y 513 K. Entre otras, la diferencia más notoria entre estos dos procesos es que en HTFT predomina la producción de gasolinas y olefinas lineales de bajo peso molecular. Mientras que en LTFT se obtienen mayoritariamente ceras de alto peso molecular [Dry, 2002]. Otra de las diferencias que se destacan es que el aumento de temperatura favorece la deposición de carbón con la consiguiente desactivación del catalizador.

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizó un diseño experimental que permitiera evaluar la influencia de la temperatura de reacción sobre el sistema en estudio en esta Tesis. Estos ensayos se realizaron sobre la muestra p-Fe/MCM-41(1B). El test consistió en someter a la muestra a un proceso de activación tradicional (reducción del precursor en atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 703 K) [Dry, 2002, Bukur, 1999, Schultz, 1999] para luego realizar las medidas de actividad a dos temperaturas: 543 y 653 K. Una descripción detallada del equipo utilizado para las medidas de actividad y selectividad fue realizada en la sección 4.2 de este Capítulo. La masa de precursor cargada fue de 400 mg. Como se mencionó anteriormente la activación se realizó reduciendo el precursor en atmósfera de hidrógeno, llevando la temperatura desde 298 a 703 K (5 K/min) con un caudal de H₂ igual a 60 cm³/min. Se mantuvo en 703 K durante 26 hs, posteriormente se dejó enfriar en corriente de hidrógeno hasta que la temperatura retomó el valor ambiente. Una vez finalizado el proceso de activación se alimentó el reactor con gas de síntesis con una relación H₂/CO de 2:1. Los gases pasaron a través de los filtros para eliminar trazas de oxígeno, agua y carbonilos como se describió mas arriba. Los productos de reacción fueron analizados “on line” utilizando el sistema cromatográfico y condiciones ya descritas. Las medidas a cada una de las temperaturas seleccionadas se llevaron a cabo durante 24 hs.

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados de los tests catalíticos. Los datos seleccionados para la comparación fueron la producción total de moléculas de hidrocarburo por gramo de hierro (Prod.HC/g Fe) y la conversión porcentual de CO (X_{CO} %) calculada utilizando los datos obtenidos con FID. Como el objetivo de esta parte del ensayo es evaluar exclusivamente la actividad del catalizador en función de la temperatura, no se evaluó la selectividad. Para facilitar la comparación se tomaron los puntos en donde se considera que se alcanzó el estado pseudo-estacionario a cada temperatura. Se puede observar que el aumento de temperatura produce un aumento significativo de los parámetros evaluados. La producción total de moléculas de hidrocarburos obtenidas por gramo de hierro y la conversión aumentan alrededor de seis veces al cambiar la temperatura de reacción de 543 a 653 K. En las Figuras 4.4 y 4.5 se muestran graficados los valores de estos parámetros obtenidos durante las 24 hs de ensayo. Para ambas temperaturas se obtiene la actividad máxima al iniciarse el ensayo y a medida que transcurre el tiempo se observa una caída de la actividad catalítica hasta alcanzarse el estado pseudo-estacionario aproximadamente a los 500 min. de comenzado el ensayo.

Tabla 4.4. Resultados de actividad en estado estacionario.

	T=543 K	T=653 K
Prod.HC/g Fe	2.4×10^{16}	13.0×10^{16}
X_{CO} %	0.05	0.30

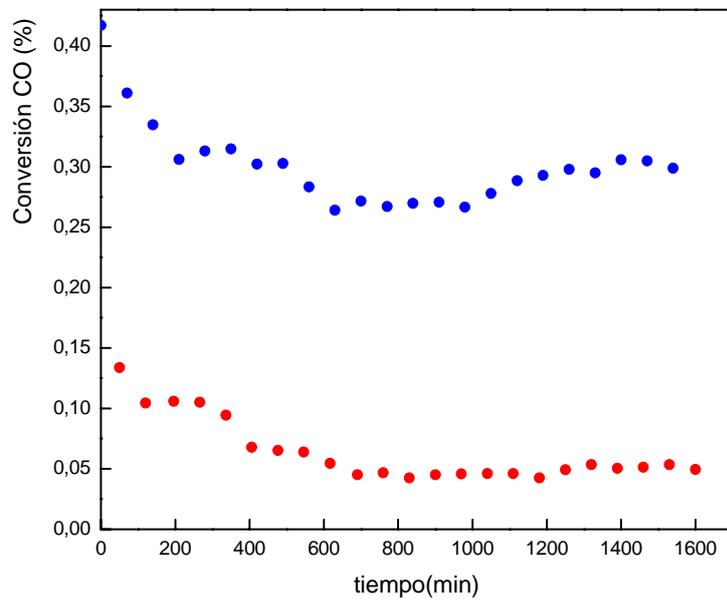


Figura 4.4. Datos de conversión de CO (%) en función del tiempo.
T=543 K (rojo), T=653 K (azul)

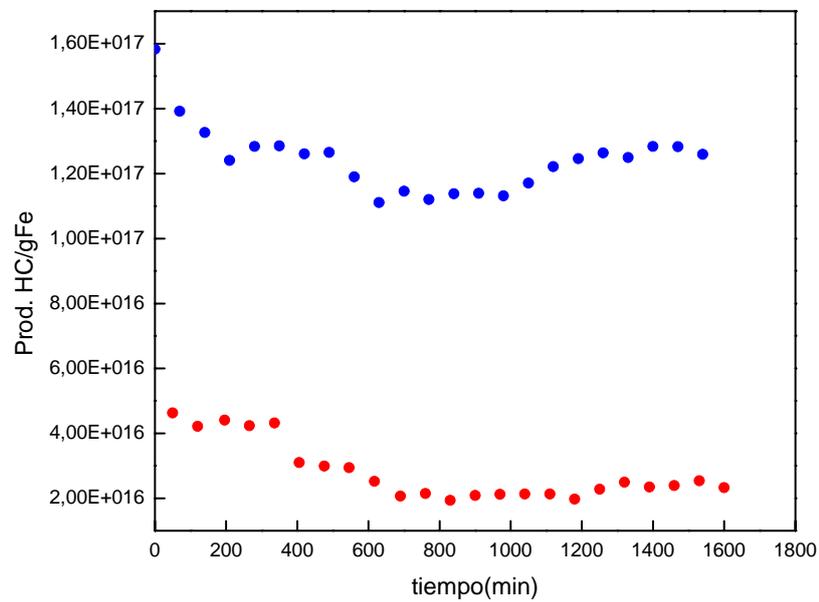


Figura 4.5. Datos de Prod.HC/g Fe en función del tiempo.
T=543 K (rojo), T=653 K (azul)

Si bien el cambio de temperatura realizado produjo un aumento significativo en los indicadores de la actividad del catalizador, la conversión obtenida a la temperatura de 653 K es aún baja. Por lo tanto, se decidió realizar medidas a una temperatura aún mayor y fuera del rango comúnmente utilizado para el proceso FT. Se procedió de igual manera que para los dos casos anteriores pero llevando el sistema de reacción a la temperatura final de 703 K. Los datos registrados y comparados con las dos medidas anteriores se muestran en la Figura 4.6. La tendencia de aumento de actividad del catalizador con la temperatura se mantiene en todo el rango de temperatura estudiado. Para la máxima temperatura ensayada, la conversión porcentual de CO en el estado pseudo-estacionario alcanzó un valor de 1.3 mientras que la producción de hidrocarburos totales por gramo de hierro fue de $53.0 \cdot 10^{16}$.

A partir de los datos obtenidos se seleccionó la máxima temperatura ensayada, 703 K, como temperatura óptima de reacción para los posteriores ensayos de actividad.

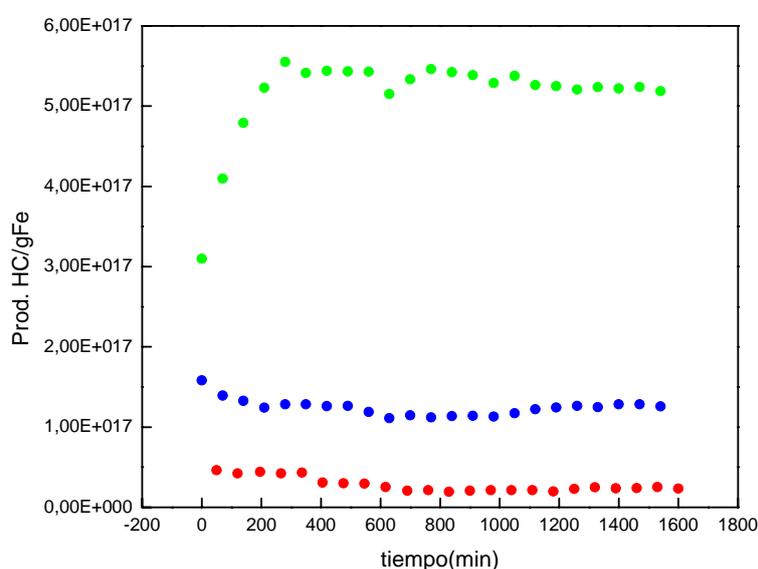


Figura 4.6. Datos de Prod.HC/g Fe en función del tiempo.
T=543 K (rojo), T=653 K (azul), T=703 K (verde)

Es importante mencionar que cuando la temperatura de reacción aumentó desde 543 a 703 K la producción de hidrocarburos totales por gramo de Fe y la conversión de CO aumentaron alrededor de 25 veces. Si la velocidad global de reacción estuviese controlada por la velocidad de difusión dentro de los canales del soporte MCM-41, sería de esperar que la actividad catalítica cambiara en forma proporcional con aproximadamente $T^{3/2}$ (alrededor de 2 veces). Una explicación probable para este comportamiento es que a temperaturas menores a 703 K la reacción solo ocurriría en la boca de los poros ya que los “nanocilindros” activos ocupan casi la totalidad de los canales. Cuando se alcanza la temperatura de 703 K la expansión de la boca de los poros (provocada por los diferentes comportamientos vibracionales del soporte y la fase activa) permitiría el libre acceso de los gases reactivos a la totalidad de los sitios activos, como asimismo la salida de productos. Esta descripción apunta en la misma dirección que los resultados de TPR y adsorción de N_2 a 77 K discutidos en el Capítulo 3.

Temperaturas superiores a 703 K no fueron ensayadas ya que la reacción de Boudouard cobra importancia [Caldwell, 1980].

4.5.2 Determinación de la atmósfera de activación

En la literatura existen numerosos trabajos en los cuales se ha estudiado la influencia de la atmósfera de activación de distintos precursores en las características de los catalizadores obtenidos y por ende en su desempeño en la SFT. Sin embargo, las consecuencias del tratamiento de activación de este tipo de catalizadores sobre su performance aún no están claras. La reducción en H_2 puro puede dar lugar a α -Fe, pero al comenzar la reacción con el gas de síntesis se transforma rápidamente en una fase de carburo de hierro o una mezcla de fases de carburo de hierro [Anderson, 1984, Amelse, 1978, Raupp, 1979]. A altas conversiones de gas de síntesis, la mezcla de reacción se hace más oxidante y por lo tanto también se produce magnetita [Anderson, 1984]. En consecuencia, durante la SFT, la fase de hierro puede encontrarse como distintas especies: carburos, óxidos y hierro metálico. Por este motivo, es muy difícil determinar

una correlación entre la composición del catalizador y su actividad y selectividad. Algunos autores han propuesto que los carburos superficiales, con una estructura de carburo de hierro “bulk” por debajo de la superficie, constituyen la fase activa [Amelse, 1978, Raupp, 1979]. En el modelo de la competición, propuesto por Niemantsverdriet y van der Kraan [Niemantsverdriet, 1981], los átomos de hierro superficiales son considerados como los sitios activos y la difusión de carbono en el hierro metálico y la síntesis de hidrocarburos tienen un C* carbídico superficial en común. Otros investigadores propusieron que Fe₃O₄ es la fase activa en la SFT [Reymond, 1982, Blanchard, 1982]. Existen evidencias que cuestionan [Dictor, 1986, Shroff, 1995] y que sostienen esta propuesta [Soled, 1990, Kuivila, 1989, Butt, 1990].

Teniendo en cuenta la descripción anterior se puede concluir que los pretratamientos de activación deben tener una importante influencia en la actividad y la selectividad en la SFT cuando el hierro se utiliza como catalizador. Por esta razón, hay muchos artículos que estudian el efecto de las condiciones de activación en el rendimiento de los catalizadores de hierro. En particular, estos se enfocan en catalizadores de Fe sin soportar.

De esta manera, Pennline y col. [Pennline, 1987] encontraron que catalizadores coprecipitados de Fe-Mn fueron casi inactivos cuando se pre-trataron con H₂ puro o gas de síntesis y sólo mostraron actividad cuando fueron activados en CO puro. En cambio, Bukur y col. [Bukur, 1995a, Bukur, 1995b] han informado que catalizadores de Fe/Cu/K sin soportar, fueron más activos cuando son pre-tratados con H₂ puro, pero estos producen una gran cantidad de CH₄ e hidrocarburos livianos. Por otra parte, O’Brien y col. [O’Brien, 1996, O’Brien, 1997] han trabajado con catalizadores de Fe/Cu/K sin soportar y encontraron que un proceso de activación a alta presión tiene un efecto perjudicial sobre el comportamiento catalítico y conversiones más altas se obtienen si la activación se realiza en CO puro. Resultados similares fueron obtenidos por Luo y col. [Luo, 2009] con catalizadores de Fe/Si/K coprecipitados.

Como puede verse, los estudios de activación se han realizado principalmente con catalizadores de hierro sin soportar y los resultados son contradictorios ya que, tienen

una fuerte dependencia con las características estructurales de los precursores sólidos, el número y la naturaleza de los promotores, etc.

Por otro lado, se puede afirmar que la bibliografía que estudia la influencia de los pretratamientos de activación, cuando se utilizan catalizadores de hierro soportados es escasa. Un artículo donde se utiliza hierro dispersado sobre SiO_2 , fue publicado por Xu y Bartholomew [Xu, 2005]. Estos autores encontraron que los cambios en la actividad inicial con la atmósfera de activación sigue la secuencia: $\text{H}_2 > \text{H}_2: \text{CO} = 1 > \text{CO}$. En coincidencia con este resultado la cantidad de carbono reactivo atómico superficial (C_α), formador de la cadena de hidrocarburos, aumenta al aumentar el contenido de H_2 en el gas de pre-tratamiento [Xu, 2005]. El desarrollo de catalizadores de hierro soportado es altamente deseable, ya que los reactores más económicos de la SFT son las columnas de burbujeo tipo “slurry”, en la que los catalizadores de hierro sin soportar sufren atricción a alta velocidad, lo que lleva a una pérdida de catalizador y un aumento de la viscosidad de la mezcla.

Por lo tanto, con el objetivo de determinar la influencia de la atmósfera de activación en el comportamiento del sistema Fe/MCM-41 durante la SFT se utilizó el precursor p-Fe/MCM-41(1B). Con este propósito, se evaluaron dos atmósferas de activación: H_2 puro y mezcla de H_2/CO con una relación molar 2:1. Los dos catalizadores obtenidos con cada uno de estos tratamientos se denominaron:

H₂-Fe/MCM-41(1B) al activado en H_2

COH₂-Fe/MCM-41 (1B) al activado en gas de síntesis

Con el fin de simplificar el procedimiento experimental, cuando se activó con gas de síntesis, se eligió una relación molar idéntica a la empleada durante el test catalítico.

El diseño experimental consistió en la realización de dos tests catalíticos. En cada uno de ellos se utilizaron 400 mg del mismo precursor fresco. En el primero de los ensayos se sometió al precursor a las condiciones tradicionales de activación, esto es: rampa de calentamiento de 5 K/min desde temperatura ambiente hasta 703 K manteniéndose a esa temperatura y con un caudal de H_2 puro igual a 60 cm^3/min durante

26 hs. Transcurrido ese período de tiempo se comenzó a alimentar el reactor con un caudal de CO de 6.7 cm³/min y se disminuyó el caudal de H₂ a un valor de 13.3 cm³/min, obteniéndose de esta manera una relación molar H₂:CO de 2:1 y un caudal total de 20 cm³/min. A este tiempo se lo denominó tiempo cero de reacción. En el segundo ensayo el precursor fue sometido a la misma rampa de calentamiento y temperatura final pero bajo una atmósfera compuesta por H₂:CO con una relación molar 2:1 y un caudal total de 20 cm³/min. Cuando se alcanzó el valor de 703 K se consideró tiempo cero de reacción.

Al igual que en el apartado anterior, donde se estableció la temperatura óptima de reacción, se utilizaron para evaluar el desempeño de los distintos catalizadores los valores de los parámetros conversión porcentual de CO (X_{CO}%) calculado sobre la base de los datos obtenidos por FID y la producción total de moléculas de hidrocarburos por gramo de hierro (Prod.HC/g Fe). Los valores registrados en los dos ensayos se muestran en la Tabla 4.5 y las Figuras 4.7 y 4.8.

El diferente comportamiento catalítico con el tiempo de reacción, obtenido al cambiar el método de activación, podría relacionarse con el hecho de que en COH₂-Fe/MCM-41(1B), durante la rampa de 298 a 703 K, la fase de Fe se estaría carburizando. Por lo tanto, cuando se comienza a registrar (al tiempo cero) la producción de hidrocarburos ya se obtienen valores muy cercanos a los del estado pseudo-estacionario. En cambio, en H₂-Fe/MCM-41(1B), existe un período de inducción durante el cual la fase de Fe se estaría carburizando a partir del tiempo cero de reacción. Estos resultados apuntarían hacia la necesidad de la presencia de carburos de Fe para que la SFT ocurra.

Además, de los presentes resultados se concluye que la activación en atmósfera de gas de síntesis con relación molar H₂:CO 2:1 da lugar a un catalizador mas activo. Los valores reportados en la Tabla 4.5 y Figura 4.7, muestran que la conversión, una vez alcanzado el estado pseudo-estacionario, producida por el catalizador COH₂-Fe/MCM-41(1B) es cuatro veces mayor que cuando se activa el mismo precursor en atmósfera de hidrógeno puro.

Tabla 4.5. Resultados de actividad en pseudo-estado estacionario para las distintas activaciones.

	H ₂ -Fe/MCM-41(1B)	COH ₂ -Fe/MCM-41(1B)
Prod.HC/g Fe	5.3×10^{17}	17.0×10^{17}
X _{CO} %	1.3	5.4

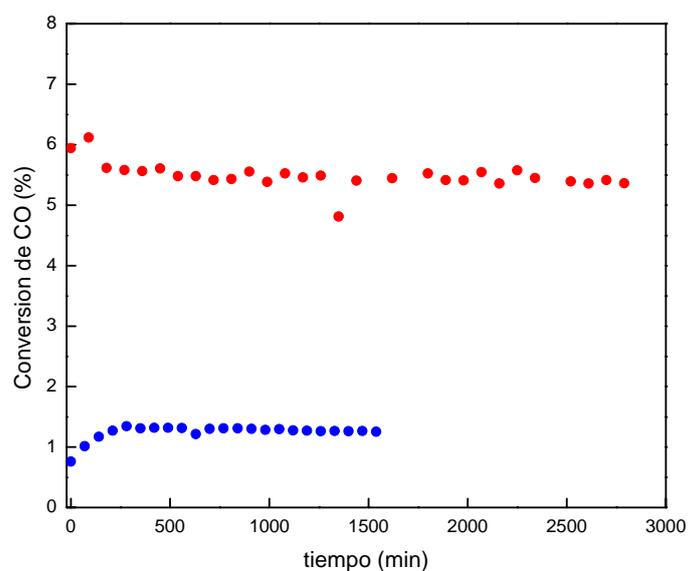


Figura 4.7. Conversión de CO (%) en función del tiempo, H₂-Fe/MCM-41(1B) (azul) y COH₂-Fe/MCM-41(1B) (rojo)

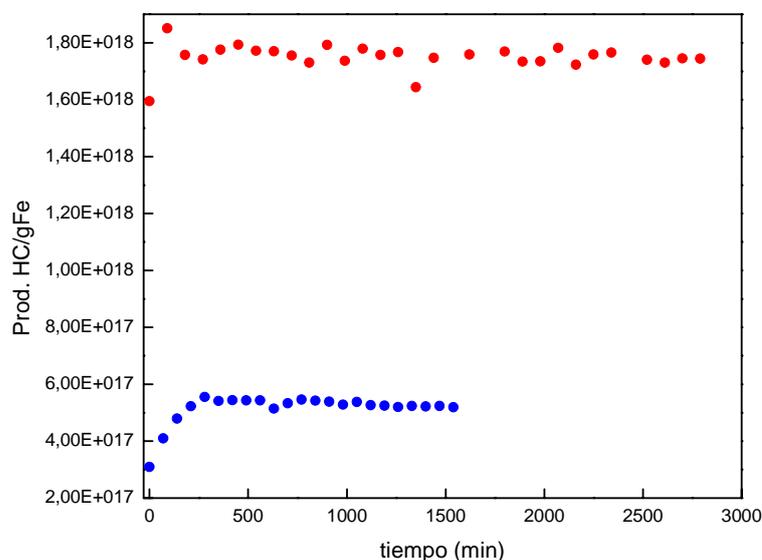


Figura 4.8. Datos de Prod.HC/g Fe en función del tiempo, H₂-Fe/MCM-41(1B) (azul) y COH₂-Fe/MCM-41(1B) (rojo)

Por lo tanto, en función de los resultados mostrados, se concluye que resulta mas adecuado activar el sistema Fe/MCM-41 con H₂:CO = 2:1 que con H₂ puro.

4.6 Activación de los precursores

Como se mencionó anteriormente, la obtención de los catalizadores consiste en la transformación de los precursores al someterlos a un tratamiento térmico específico. Teniendo en cuenta la determinación de las condiciones óptimas de activación ya descritas, los catalizadores se obtuvieron activando los precursores en corriente de H₂:CO con una relación molar 2:1 con una velocidad de calentamiento de de 5 K/min desde temperatura ambiente hasta 703 K. Una vez alcanzada esa temperatura y por lo expuesto en el apartado anterior, se consideró finalizada la activación. Los sólidos así

obtenidos, a tiempo cero de reacción, son considerados como catalizadores frescos. Los mismos se denominaron:

- c-Fe/MCM-41(1B)
- c-sil-Fe/MCM-41(2B)

4.7 Caracterización de los Catalizadores Frescos.

Considerando que para poder interpretar el comportamiento de un catalizador, es de suma importancia conocer el estado inicial del mismo inmediatamente antes de su utilización en el proceso de reacción, fue necesario diseñar un equipo que permitiera reproducir el tratamiento de activación-obtención de los catalizadores y que a su vez permitiera detener de forma abrupta el calentamiento (“quenching”) de manera de conseguir tener una muestra que sea representativa de los catalizadores a tiempo cero. Entonces, para la obtención de las muestras de los catalizadores frescos con el fin de caracterizarlos, se utilizó un equipo que se diseñó especialmente para poder medir los espectros Mössbauer en atmósfera controlada. Si bien el equipo se describe en la sección de espectroscopía Mössbauer el mismo fue utilizado para obtener las muestras de los catalizadores frescos para todas las técnicas de caracterización que se detallan en el presente Capítulo.

4.7.1 Espectroscopía Mössbauer

4.7.1.1 Descripción de la Celda de Atmósfera Controlada

Para obtener los espectros de los catalizadores activados manteniéndolos en la atmósfera de activación se utilizó un equipo especialmente diseñado por nuestro grupo de trabajo. Como los sólidos en estudio son fácilmente re-oxidables, la medida debe realizarse en atmósfera controlada. Para esto fue necesario diseñar y construir una celda

especial que permita medir en forma correcta los espectros de las muestras activadas, tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura. El equipo está compuesto por un reactor tubular de acero inoxidable donde se realiza el pretratamiento de la muestra y un portamuestras especialmente diseñado para ser alojado en el interior de la celda que se coloca en el espectrómetro Mössbauer. Un esquema del equipo se observa en la Figura 4.9.

Las flechas indican el sentido de circulación de los gases. La entrada y salida de se realiza mediante dos válvulas “on-off” (A). Un horno eléctrico (B) se ubica en la parte central del tubo (C) lo que permite mantener la temperatura seleccionada para un tratamiento térmico dado. La temperatura se controla y mide mediante un programador convencional. Una termocupla de Chromel-alumel ubicada dentro de la vaina de acero (D) se sitúa en el centro del horno.

La muestra se coloca en un portamuestra (E) que está constituido por una envoltura de papel de aluminio de 1µm de espesor soportado por la pieza de aluminio que se muestra en las fotos de la Figura 4.10. El portamuestra está sujeto al extremo de una cadena de plata (F) cuyo otro extremo está unido a un buzo magnético (S). De esta forma, mediante el uso de un buzo magnético externo, la muestra puede llevarse a la zona de isoterminia del horno (para realizar el tratamiento térmico) o colocarse dentro de la celda (G) donde se medirá el espectro Mössbauer. Una herramienta de aluminio (H) se desliza a través de dos “o-rings” de viton (I) ubicados en un bloque de aluminio (J) permitiendo mover la cadena de plata de forma tal que la muestra quede ubicada en el centro del tubo.

Una pieza de aluminio (K), colocada en la parte inferior del tubo central permite, a través de una rosca interna, sujetar la celda (G). La pieza K está provista de ventanas de acrílico para observar el portamuestra de forma tal de poder ubicar el mismo en la celda (G). El sistema cierra a través de un “o-ring” de vitón (I).

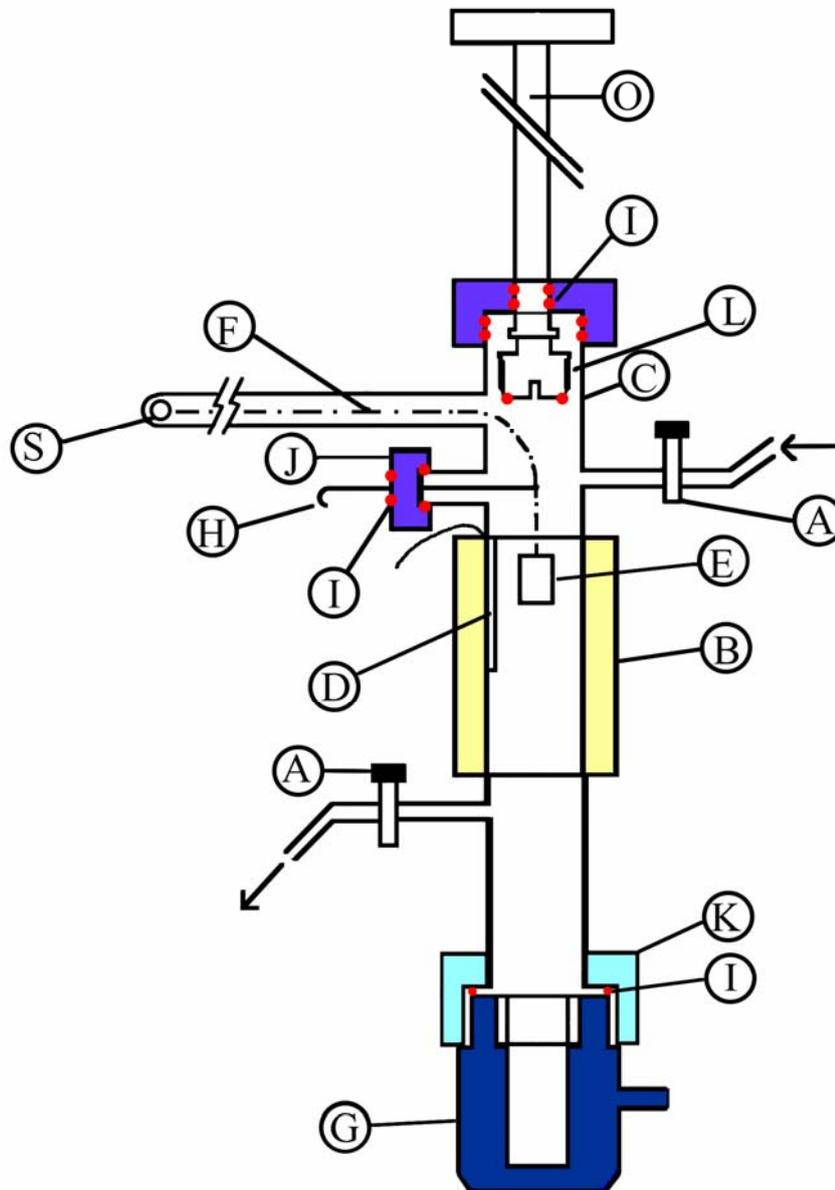


Figura 4.9. Esquema del sistema de reactor y celda. A, válvulas de cierre “on-off”, B, horno eléctrico, C, tubo central de acero inoxidable, D, vaina de acero cerrada con termocupla, E, portamuestra, F, cadena de plata, G, celda de aluminio con ventanas de acrílico, H, herramienta de aluminio para centrar la cadena de plata, I, “o-rings” de vitón, J, alojamiento de o-rings, K, pieza de enrosque de celda, L, tapón de aluminio roscado, O, herramienta de aluminio, S, buzo magnético

Cuando el tratamiento térmico elegido se ha completado, el portamuestra se conduce hasta la celda mediante la ayuda del buzo magnético externo. Se quita la cadena de plata y la herramienta de aluminio (H) se desliza hacia atrás. El tapón de aluminio de la celda (L) que está sujeto a una herramienta de aluminio (O), mediante una chaveta, se desliza hacia abajo a través de dos “o-rings” de vitón (I) y se rosca sobre la celda. Durante todas estas etapas se mantiene el flujo de gas utilizado en el tratamiento en cuestión.

En la Figura 4.10 se exhiben varias fotos del reactor utilizado y la celda con ventanas de acrílico que se empleó para transportar la muestra en atmósfera controlada y colocarla en el interior del criógeno para la obtención de los espectros Mössbauer.

Como ya se mencionó, la técnica de Espectroscopia Mössbauer es ideal para identificar las especies de Fe presentes y para evaluar las cantidades relativas de cada una de ellas aún en sistemas complejos como los catalizadores que aquí se estudian. También, como se dijo, para poder obtener resultados del verdadero catalizador la medida debe realizarse en atmósfera controlada y luego de un “quenching”, para lo cual se utilizó la celda especial descrita anteriormente. Esto permitió medir en forma correcta los espectros de los catalizadores frescos tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.



Figura 4.10 – 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 atmósfera controlada.

4.7.1.2 Espectros Mössbauer

Los espectros Mössbauer obtenidos a 298 y 25 K en atmósfera controlada de $\text{H}_2:\text{CO}$, luego del proceso de activación -tiempo cero de reacción- y posterior “quenching” se muestran en la Figura 4.11.

En los espectros Mössbauer de ambos catalizadores a 298 K se observa un doblete asimétrico de líneas anchas que puede corresponder a especies paramagnéticas y/o superparamagnéticas (sp). Para realizar la asignación de las mismas se obtuvieron los espectros a 25 K. Estos poseen un fondo curvado propio de la existencia de relajación superparamagnética. Es importante aclarar que debido a la extrema complejidad de los espectros no se llevó a cabo un verdadero proceso de ajuste, ya que inicialmente, se fijaron los valores de los parámetros hiperfinos y se fueron ajustando las áreas y los parámetros de relajación. Cuando estos convergieron a un mínimo, fueron fijados y recién entonces se liberaron los valores de corrimiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar (Δ) de los dobletes y los campos hiperfinos magnéticos (H) de los sextupletes. Esta gran complejidad hace que el mínimo obtenido no sea unívoco, pudiendo existir otros mínimos posibles con muy pequeñas diferencias. Por lo tanto, para escoger este conjunto de valores se recurre también a la historia de la muestra y conceptos físicos y químicos. Los ajustes se realizaron con cinco sextetes correspondientes a los cinco sitios de la Fe_3O_4 [Berry, 1998], tres sextetes asignables a los tres sitios del carburo $\chi\text{-Fe}_2\text{C}_5$ [Lin, 1985] y dos dobletes asignables a iones Fe^{2+} ubicados en sitios octaédricos y tetraédricos dentro de la pared de la SiO_2 [Clausen, 1989] (Tabla 4.6). Estas especies están presentes en los espectros a 298 K en estado de régimen sp: un doblete de carburo y un singlete de Fe_3O_4 y dos dobletes de Fe^{2+} paramagnético asignables a iones difundidos dentro de la pared de SiO_2 y/o Fe_3O_4 (sp). Los porcentajes de las especies determinados por el ajuste son iguales para ambos catalizadores, si se considera el error de los mismos (Tabla 4.7).

Por lo tanto, es posible concluir que las especies de Fe presentes y sus porcentajes son iguales en ambos catalizadores frescos.

De este análisis se desprende que la reducción del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con gas de síntesis conduce a la rápida y completa transformación en Fe_3O_4 , parte de la cual luego produce carburo de Fe [Li, 2001, Li, 2002]. Por lo tanto, esta especie ya se encuentra presente a tiempo cero de reacción, justificándose así la ausencia de período de inducción en los resultados catalíticos, tal como se describió en 4.5.2, cuando la activación se lleva a cabo en $\text{H}_2:\text{CO}$ (Figuras 4.7 y 4.8).

Otro aspecto interesante para destacar es que, luego de la activación, la totalidad de las especies de Fe presentes son (sp) a 298 K. Por el contrario, como se recordará, ambos precursores poseían una pequeña fracción (5-8 %) de cristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bloqueada magnéticamente a 298 K, ubicados fuera de los canales de la MCM-41, con tamaños entre 36 y 44 nm. Obviamente es muy difícil pensar que esta fracción pudiera migrar hacia el interior de los canales como consecuencia del tratamiento de activación. Por otro lado, existen reportes en la bibliografía [Jackson, 1997, Shroff, 1995], basados en estudios de TEM utilizando catalizadores máxicos de Fe, en los cuales se ha demostrado que en la superficie de cristales de Fe_3O_4 crecen carburos de Fe (FeC_x) formando pequeños nódulos sobre la superficie de la misma, cuando se contacta con gas de síntesis. Por lo tanto, es posible concluir que la fracción de cristales de mayor tamaño conduce en una primera etapa a la formación de cristales de Fe_3O_4 de un tamaño similar, los cuales luego forman nódulos muy pequeños de carburo χ con comportamiento (sp) a 298 K. Resultados similares han sido reportados para el sistema Fe/SBA-15 [Cano, 2011].

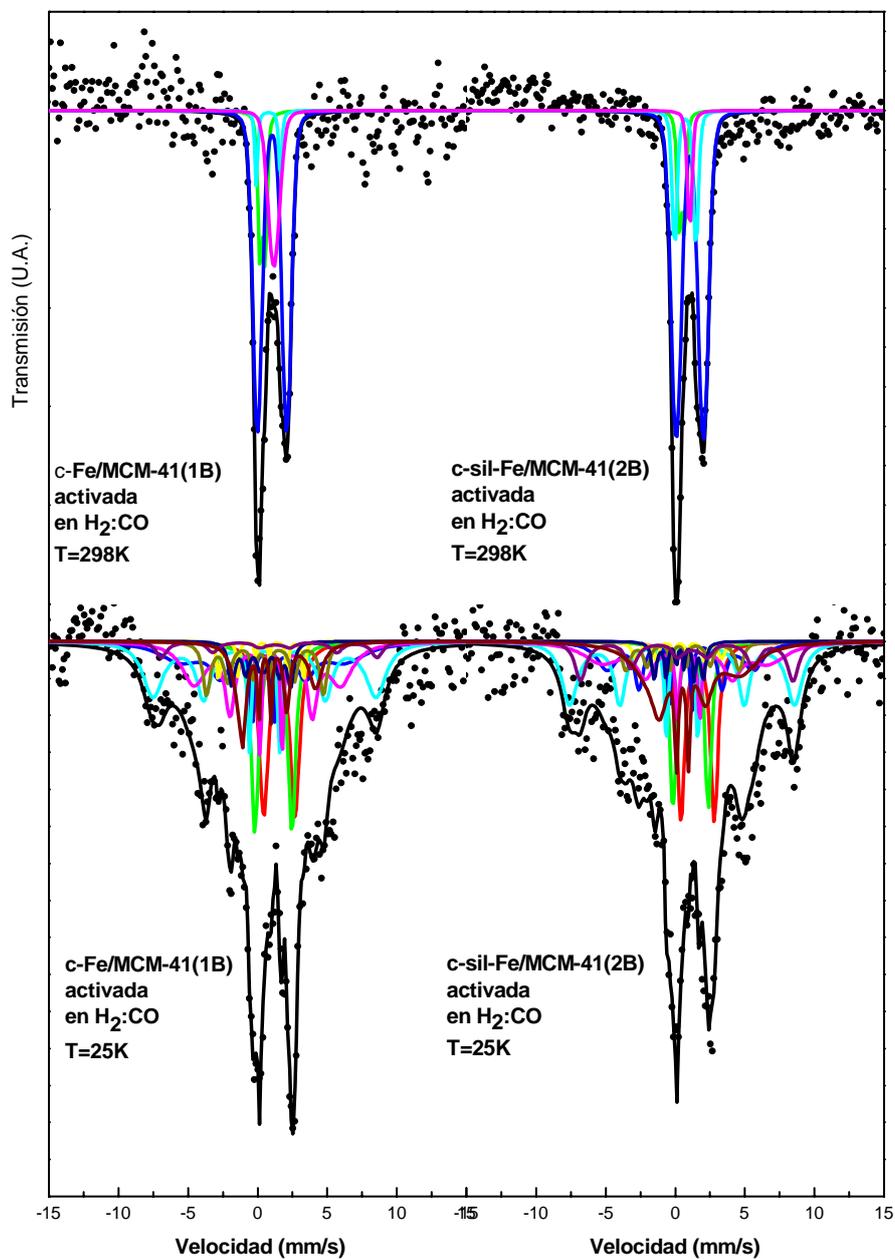


Figura 4.11. Espectros Mössbauer de los catalizadores frescos medidos en atmósfera controlada a 298 y 25 K.

Tabla 4.6. Parámetros hiperfinos de los catalizadores activados obtenidos de los ajustes de los espectros Mössbauer a 25K.

<i>Especies</i>	<i>Parámetros</i>	<i>c-Fe/MCM-41(1B)</i>	<i>c-sil-Fe/MCM-41(2B)</i>
<i>Fe₃O₄</i> <i>Sitio I</i>	H (kOe)	518±42	512±30
	δ (mm/s)	0.37(*)	0.37(*)
	2ε (mm/s)	-0.02(*)	-0.02(*)
<i>Fe₃O₄</i> <i>Sitio II</i>	H (kOe)	526±14	523±12
	δ (mm/s)	0.49(*)	0.49(*)
	2ε (mm/s)	0.00(*)	0.00(*)
<i>Fe₃O₄</i> <i>Sitio III</i>	H (kOe)	497±18	498±40
	δ (mm/s)	0.83(*)	0.83(*)
	2ε (mm/s)	-0.27(*)	-0.27(*)
<i>Fe₃O₄</i> <i>Sitio IV</i>	H (kOe)	482(*)	475±17
	δ (mm/s)	1.03(*)	1.03(*)
	2ε (mm/s)	-0.41(*)	-0.41(*)
<i>Fe₃O₄</i> <i>Sitio V</i>	H (kOe)	370±21	339±41
	δ (mm/s)	0.96(*)	0.96(*)
	2ε (mm/s)	0.89(*)	0.89(*)
<i>χ-Fe₅C₂</i> <i>Sitio I</i>	H (kOe)	209±8	210±35
	δ (mm/s)	0.30(*)	0.30(*)
	2ε (mm/s)	-0.10(*)	-0.10(*)
<i>χ-Fe₅C₂</i> <i>Sitio II</i>	H (kOe)	264±11	259±16
	δ (mm/s)	0.38(*)	0.38(*)
	2ε (mm/s)	0.30(*)	0.30(*)
<i>χ-Fe₅C₂</i> <i>Sitio III</i>	H (kOe)	132±15	132±7
	δ (mm/s)	0.30(*)	0.30(*)
	2ε (mm/s)	-0.10(*)	-0.10(*)
<i>Fe²⁺</i> <i>Octaédrico</i>	δ (mm/s)	1.56±0.07	1.6±0.1
	Δ (mm/s)	2.2±0.1	2.4±0.1
<i>Fe²⁺</i> <i>Tetraédrico</i>	δ (mm/s)	1.13±0.07	1.1±0.1
	Δ (mm/s)	2.7±0.1	2.6±0.1

H: campo magnético hiperfino; δ: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se refieren al α-Fe a 298 K); 2ε: corrimiento cuadrupolar; Δ: desdoblamiento cuadrupolar. (*) Parámetros fijos en el ajuste.

Tabla 4.7. Porcentajes de las diferentes especies de Fe presentes en los catalizadores frescos.

	Fe ₃ O ₄ (%)	χ-Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ²⁺ (%)
c-Fe/MCM-41(1B)	62±21	13±7	25±4
c-sil-Fe/MCM-41(2B)	68±26	10±9	22±4

4.7.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para verificar que el tratamiento de activación realizado sobre los precursores no altera la estructura de arreglo hexagonal del soporte mesoporoso MCM-41, se tomaron los difractogramas de rayos X a bajos ángulos de los catalizadores frescos. Estas medidas se hicieron empleando las mismas condiciones experimentales que las utilizadas con los soportes y los precursores. Los difractogramas obtenidos se muestran en las Figuras 4.12 y 4.13.

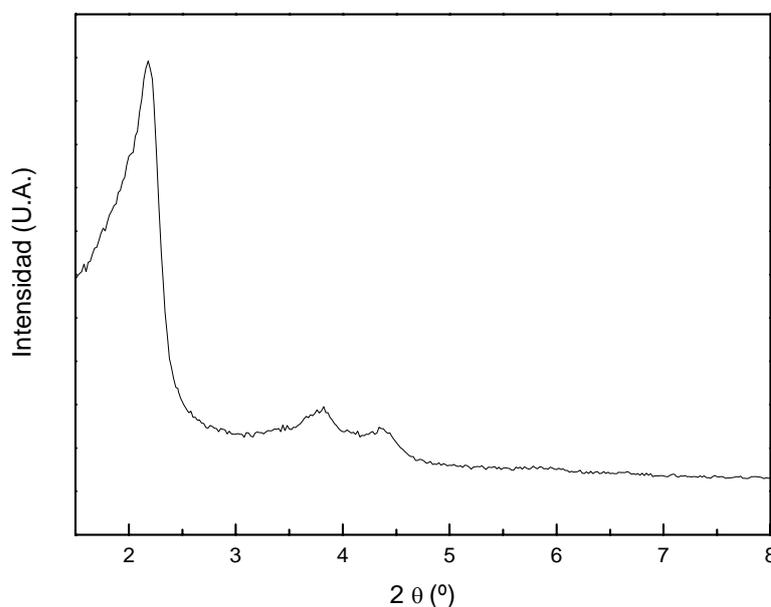


Figura 4.12. Patrón de difracción de rayos X a bajos ángulos de c-Fe/MCM-41(1B) fresco.

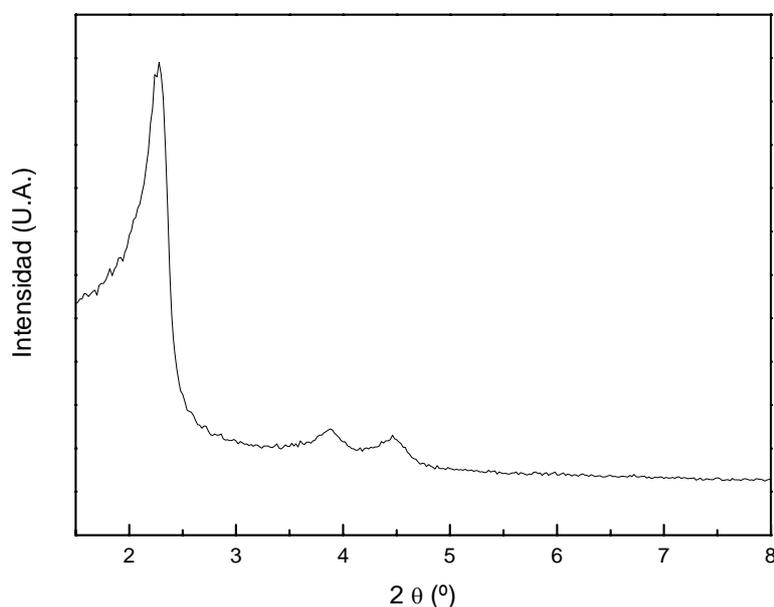


Figura 4.13. Patrón de difracción de rayos X a bajos ángulos de c-sil-Fe/MCM-41(2B) fresco

En estos difractogramas se observa que se conservan los picos característicos a bajos ángulos de la matriz mesoporosa MCM-41. Por lo tanto, se concluye que finalizado el proceso de activación (tiempo cero de reacción) la estructura de los soportes permanece inalterada. Como se demostró en el capítulo anterior en la discusión de DRX y espectroscopía Mössbauer, existe una pequeña fracción de cristales de hematita que se encontraría fuera de los canales mesoporosos en ambos precursores. Para evaluar si el proceso de activación tiene algún efecto sobre esta fracción en especial se colectaron, también sobre los catalizadores frescos, los patrones de difracción en el rango 20-80° luego del proceso de activación. En la Figura 4.14 se muestran los difractogramas de ambos catalizadores. Puede observarse que no se detecta ningún pico de difracción de fases de Fe. Este resultado es coincidente con lo obtenido a partir de espectroscopía Mössbauer y puede explicarse por la transformación de los cristales de Fe_3O_4 en muy pequeños nódulos de $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ que resultarían imposibles de detectar por DRX.

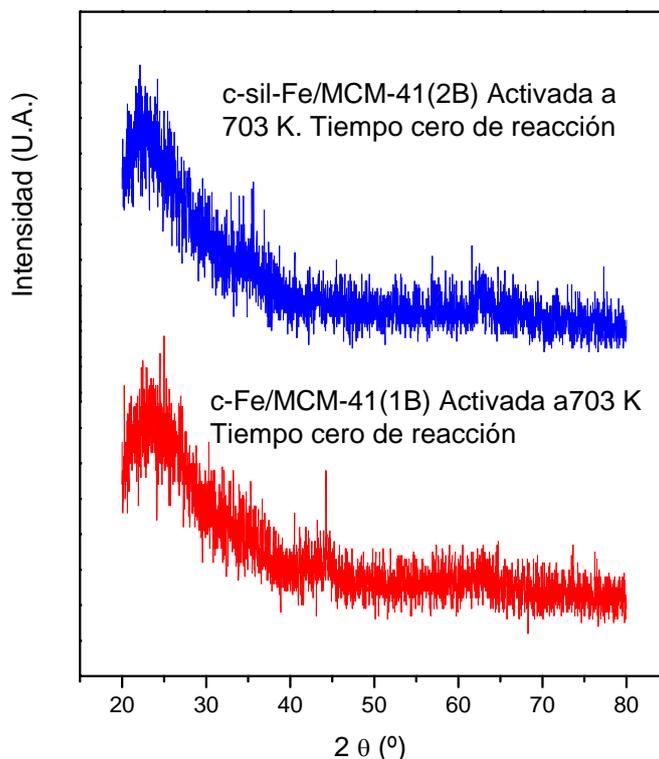


Figura 4.14. Difractogramas de rayos X en el rango $2\theta = 20^{\circ}$ - 80° .
c-Fe/MCM-41(1B) (rojo), c-sil-Fe/ MCM-41(2B) (azul)

4.7.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si (^{29}Si -RMN).

Se realizaron medidas de FTIR y ^{29}Si -NMR utilizando las mismas condiciones experimentales descritas en el Capítulo 3, para evaluar la estabilidad de los grupos trimetilsililos “anclados” en las paredes del sistema Fe/MCM-41 sililado. Los ensayos de FTIR se realizaron sobre el c-sil-Fe/MCM-41(2B), mientras que las medidas de NMR se llevaron a cabo utilizando a sil-MCM-41(2B), luego de ser sometida al mismo proceso de activación que el precursor (esta muestra fue denominada c-sil-MCM-41(2B)). Como fue explicado en el Capítulo 3, esta última técnica no permitió realizar las medidas en el sistema con Fe.

Estas determinaciones son importantes si se considera que en la literatura existen reportes, donde se informa que los grupos trimetilsililos “anclados” por medio de un proceso de sililación sobre sistemas similares a MCM-41, comenzarían a descomponerse en el rango de temperaturas 673-773 K [Ojeda, 2006]. En la Figura 4.15 se muestran los espectros FTIR de c-Fe/MCM-41(2B) (preparado especialmente para este ensayo activando de idéntica manera a p-Fe/MCM-41(2B)) y c-sil-Fe/MCM-41(2B). Al igual que se observa en los precursores, el sistema sililado luego de la activación muestra bandas a los 759, 850, 2854, 2924 y 2964 cm^{-1} consecuencia del “stretching” Si-C, del “rocking” de grupos $-\text{CH}_3$, del “stretching” simétrico de C-H, de la deformación del grupo $-\text{CH}_3$ y del “stretching” no simétrico de C-H, respectivamente [Ojeda, 2006, Souza, 2008, Zhao, 1998]. Por lo tanto, la presencia de estas bandas indica que la superficie del catalizador denominado c-sil-Fe/MCM-41(2B) se encuentra sililada a tiempo cero de reacción. De igual manera, los resultados de ^{29}Si -NMR obtenidos por polarización cruzada (Figura 4.16) indican, a través de la presencia del pico a 14 ppm, que las especies formadas mediante el tratamiento de sililación permanecen en el catalizador activado.

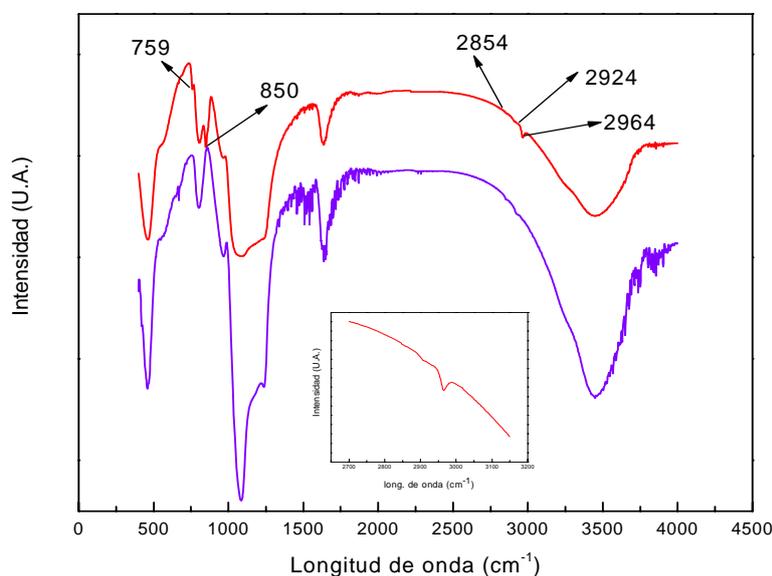


Figura 4.15. Espectros FTIR de los catalizadores activados, c-Fe/MCM-41(2B) (azul), c-sil-Fe/MCM-41(2B) (rojo). En el inserto de la Figura se amplía la zona de 2700 a 3150 cm^{-1} para c-sil-Fe/MCM-41(2B)

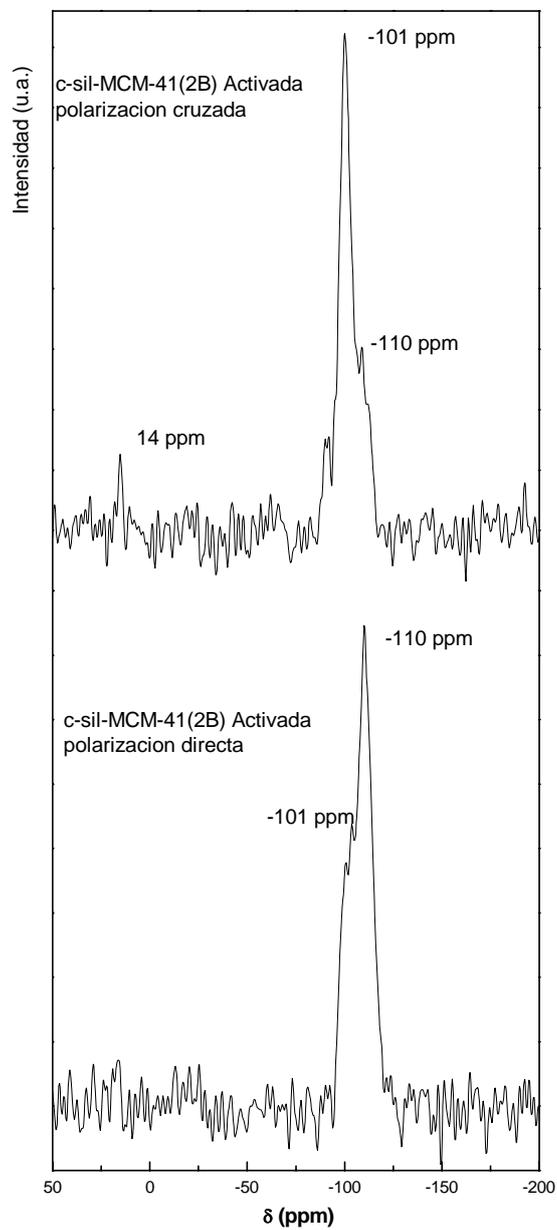


Figura 4.16. Espectros por polarización directa y cruzada de la muestra c-sil-MCM-41(2B)

4.7.4 Adsorción de N₂ a 77 K

Para determinar las propiedades texturales de los catalizadores se realizaron medidas de adsorción de N₂ bajo idénticas condiciones que aquellas empleadas con los soportes y precursores. Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas en estos ensayos se muestran en la Figuras 4.17 y 4.18. Además, en la Tabla 4.8 se muestran los valores obtenidos en estos ensayos (con fines comparativos también se pueden observar los resultados correspondientes a los respectivos precursores).

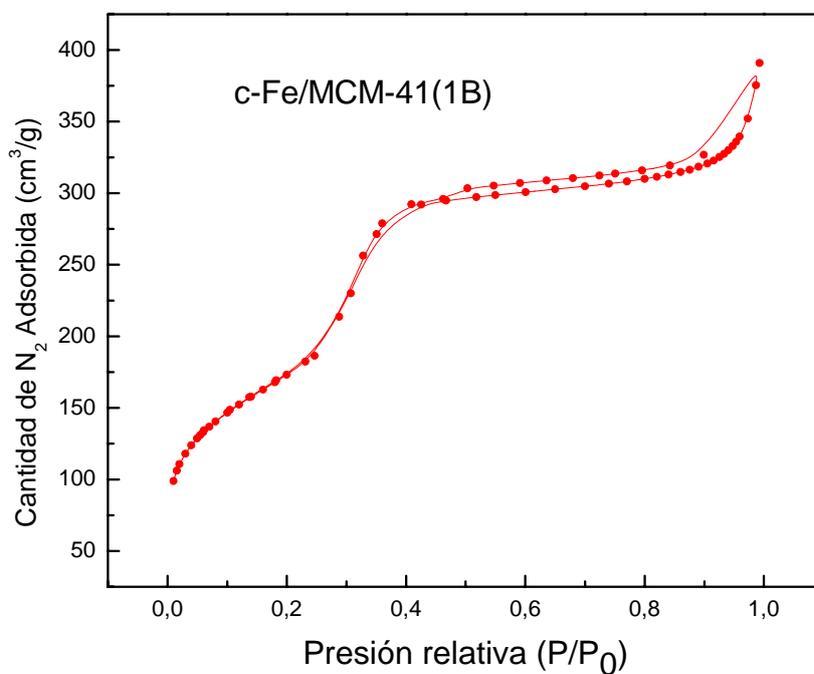


Figura 4.17. Isotherma de Adsorción-Desorción de c-Fe/MCM-41(1B).

Tabla 4.8. Propiedades texturales de los precursores y catalizadores frescos

	S_g (m ² /g)	D_p (nm)	V_p (cm ³ /g)	C
c-Fe/MCM-41(1B)	617	2.9	0.6	137
p-Fe/ MCM-41(1B)	691	2.8	0.6	108
c-sil-Fe/MCM-41(2B)	460	2.4	0.6	79
p-sil-Fe/MCM-41(2B)	494	2.4	0.6	45

S_g : Superficie específica

D_p : Diámetro de poro

V_p : Volumen de Poro

C: constante de la ecuación de BET

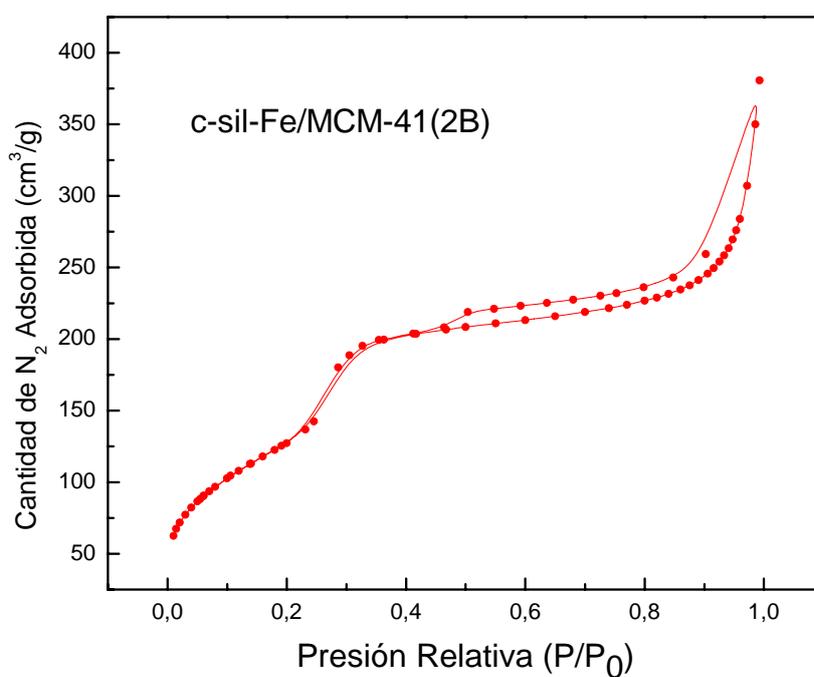


Figura 4.18. Isotherma de Adsorción-Desorción de c-sil-Fe/MCM-41(2B).

Los valores de las propiedades texturales de ambos catalizadores no registran variaciones de importancia con respecto a sus correspondientes precursores. De esta manera se mantienen las diferencias ya detectadas en S_g , V_p , y D_p . Sin embargo, en

ambos sistemas luego del proceso de activación se registró un aumento en el valor de C. Este resultado puede explicarse si se considera que el agua generada durante el proceso de activación es capaz de hidrolizar algunos puentes siloxano (Si-O-Si) produciendo nuevos grupos silanoles [Sever, 2003]. Este aumento resultó más importante en el sistema sililado, lo cual indicaría que además del fenómeno antes mencionado, se podría estar iniciando una pérdida parcial de los grupos trimetilsililo [Ojeda, 2006]. Sin embargo esta no debe ser significativa ya que el diámetro de los poros no experimentó ningún cambio.

4.8 Conclusiones

El estudio de dos de las variables operativas más importantes en la SFT, temperatura de reacción y atmósfera de la activación, permitieron concluir que para este sistema Fe/MCM-41 es necesario utilizar, a 1 atmósfera de presión, una temperatura de 703 K y una atmósfera de activación de gas de síntesis ($H_2:CO = 2:1$) para conseguir valores adecuados de actividad. La necesidad de utilizar una temperatura de reacción superior a aquella empleada en los catalizadores de HTFT se encontraría relacionada con la ocupación casi total de los canales de la MCM-41 por los nanocilindros de especies de Fe. En consecuencia, a bajas temperaturas, la reacción catalítica ocurriría solo en la boca de los canales. Al elevar la temperatura los diferentes comportamientos vibracionales de las paredes del soporte y de las especies de Fe permitirían el libre acceso de los gases reactivos a la totalidad de los sitios activos, como asimismo una fácil salida de los productos de reacción.

Los resultados de espectroscopia Mössbauer, obtenidos en atmósfera controlada, permiten concluir que las especies de Fe presentes y sus porcentajes son iguales en ambos catalizadores frescos, resultando todas las especies de muy pequeño tamaño de cristal ((sp) a 298 K).

La reducción del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con gas de síntesis, conduce a la rápida y completa transformación en Fe_3O_4 , parte de la cual luego produce carburo de Fe. La fracción de cristales de hematita de mayor tamaño, presente en los precursores, produce en una

primera etapa la formación de cristales de Fe_3O_4 de un tamaño similar, los cuales luego forman “nódulos” muy pequeños de carburo χ con comportamiento (sp) a 298 K. Este resultado es compatible con los ensayos de DRX.

La estructura de los soportes permanece inalterada luego del proceso de activación.

La utilización de técnicas de FTIR, ^{29}Si -NMR y adsorción de N_2 a 77 K, permitieron demostrar que los grupos trimetilsililos permanecen “anclados” en la superficie del soporte del catalizador fresco sililado.

Por lo tanto, en virtud de todos los resultados encontrados se puede afirmar que al igual que en el caso de los precursores la única diferencia entre ambos catalizadores frescos reside en las características superficiales, producto del tratamiento de sililación.

Referencias

- Amelse, J.A., Butt, J.B., Schwartz, L.H., J. Phys. Chem. 82 (1978) 558.
- Anderson, R.B., “The Fischer-Tropsch Synthesis”, Academic Press, Orlando, FL, 1984.
- Berry, F.J., Skinner, S., Thomas, M.F., J. Phys.: Condens. Matter, 10 (1998) 215.
- Blanchard, F., Reymond, J.P., Pommier, B., Teichner, S.J., J. Mol. Catal. 17 (1982) 171.
- Bukur, D.B., Nowicki, L., Manne, R.K., Lang, X., J. Catal. 155 (1995) 366 a.
- Bukur, D.B., Nowicki, L., Lang, X., Catal. Today 24 (1995) 111 b.
- Bukur, D.B., Lang, X., Ding, Y., Applied Catalysis A: General 186 (1999) 255–275.
- Butt, J.B., Catal. Lett. 7 (1990) 61.
- Caldwell, L., “Selectivity in Fischer-Tropsch síntesis”, CSIR Report Ceng 330 (1980).

-
- Cano, L.A., Cagnoli, M.V., Bengoa, J. F., Alvarez, A. M., Marchetti, S.G., J. Catal. 278 (2011) 310-320.
 - Clausen, B. S., Topsøe, H., Mørup, S., Appl. Catal., 48 (1989) 327
 - Dictor, R., Bell, A.T., J. Catal. 97 (1986) 121.
 - Dietz, W.A.; Journal of Gas Chromatographic 68 (1967).
 - Dry, M.E., Cat. Today 71 (2002) 227-241.
 - Jackson, N.B., Datye, A.K., Mansker, L., O'Brien, R.J., Davis, B.H. Stud. Surf. Sci. Catal. 111 (1997) 501.
 - Kuivila, C.S., Stair, P.C., Butt, J.B., J. Catal. 118 (1989) 299.
 - Li, S., Meitzner, G.D., Iglesia, E., J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5743.
 - Li, S., Ding, W., Meitzner, G.D., Iglesia, E., J. Phys. Chem. B 106 (2002) 85.
 - Lin, S.Ch., Phillips, J., J. Appl. Phys., 58 (5) (1985) 1943.
 - Luo, M., Hamdeh, H., Davis, B.H., Catal. Today 140 (2009) 127.
 - Niemantsverdriet, J.W., van der Kraan, A.M., J. Catal. 72 (1981) 385.
 - O'Brien, R.J., Xu, L., Spicer, R.L., Davis, B.H., Energy & Fuels 10 (1996) 921.
 - O'Brien, R.J., Xu, L., Spicer, R.L., Bao, S., Milburn, D.R., Davis, B.H., Catal. Today 36 (1997) 325.
 - Ojeda, M., Pérez-Alonso, F.J., Terreros, P., Rojas, S., Herrans, T., Granados, M.L., García Fierro, J.L., Langmuir 22 (2006) 3131-3137.
 - Pennline, H.W., Zarochak, M.F., Stencel, J.M., Diehl, J.R., Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 595.
 - Raupp, G.B. , Delgass, W.N., J. Catal. 58 (1979) 361.
 - Reymond, J.P., Meriadeau, P., Teichner, S.J., J. Catal. 75 (1982) 39.
 - Schultz, H., App.Catal. A:General, 186 (1999) 3-12.
 - Sever, R.R., Alcalá, R., Dumesic, J.A., Root, T.W., Micro. Meso. Mat. 66 (2003) 53–67.

- Shroff, M.D., Kalakkad, D.S. , Coulter, K.E., Köhler, S.D., Harrington, M.S., Jackson, N.B., Sault, A.G., Datye, A.K., J. Catal. 156 (1995) 185.
- Soled, S., Iglesia, E., Fiato, R.A., Catal. Lett. 7 (1990) 271.
- Souza, K.C., Salazar-Alvarez, G, Ardisson, J.D, Macedo, WA. A, Sousa E.M.B., Nanotechnology 19 (2008) 185603.
- Xu, J., Bartholomew, C.H., J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2392.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1556-1561.

Capítulo 5.

Medidas de actividad y selectividad. Caracterización de los Catalizadores Usados

5.1 Introducción

Si bien, como ya fue explicado previamente en el Capítulo 4, el conocimiento preciso de la estructura del catalizador es la herramienta fundamental que permite mejorar su desempeño, serán los resultados de actividad y selectividad que se obtienen cuando el catalizador es probado en las condiciones de reacción, los que determinarán la utilidad y bondad del mismo. De esto se desprende la importancia que poseen los resultados presentados en este Capítulo.

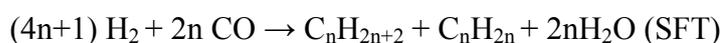
Las condiciones en las cuales se realizaron las medidas de actividad y selectividad a 1 atm fueron aquellas que se establecieron como óptimas en el Capítulo anterior utilizando condiciones de reactor diferencial. Una vez finalizadas estas medidas, se procedió a caracterizar los catalizadores usados para determinar los cambios que pudieran generar las condiciones de reacción sobre los sistemas en estudio. Esto es importante a la hora de evaluar la estabilidad de un sistema catalítico en un determinado proceso. Además, una caracterización exhaustiva que permita determinar los cambios sufridos por el catalizador durante la reacción, brindará información que será de utilidad a la hora de interpretar con mayor profundidad los resultados de actividad y selectividad. Para esto se utilizaron las siguientes técnicas: DRX a bajos ángulos, Hidrogenación a temperatura programada (TPH), espectroscopía Mössbauer en atmósfera controlada a 298 y 25 K, ^{29}Si NMR y FTIR.

Finalmente, con el propósito de estudiar el desempeño de los catalizadores en condiciones operativas de uso industrial, ambos sólidos fueron testeados a 20 atm de presión y 543 K.

5.2 Medidas de Actividad y Selectividad

Antes de abordar el análisis de los datos obtenidos en los test catalíticos, es importante mencionar nuevamente y profundizar algunas ideas sobre la SFT. Esto posibilitará una mejor comprensión a la hora de interpretar lo observado en las medidas catalíticas.

Son muchos los factores que hay que considerar a la hora de llevar adelante el proceso de la SFT. Entre ellos se destacan el tipo de sistema catalítico: fase activa y soporte utilizado y las condiciones de reacción: temperatura, composición del gas de síntesis, presión, velocidad espacial, etc. Todos estos factores son responsables del grado de conversión de los reactivos y la selectividad hacia uno u otro hidrocarburo. Si recordamos que la SFT se puede suponer como una reacción de polimerización en la que la unidad monomérica superficial $-\text{CH}_2-$ se forma “in situ” sobre la superficie del catalizador a partir del monóxido de carbono e hidrógeno [Vosloo, 2001], entonces es posible esquematizarla globalmente de la siguiente manera:



De esta forma puede verse con claridad que existen, en principio, tres productos principales: olefinas, parafinas y agua. Independientemente de que las condiciones de reacción se hayan “ajustado” para favorecer la obtención de hidrocarburos saturados o insaturados, siempre se encontrará presente el agua como producto de reacción.

Ya se ha establecido que la presencia de agua en el medio de reacción durante el proceso de la SFT influye sobre los parámetros que definen el desempeño del sistema catalítico, estos son: la conversión, la distribución de productos, como así también la velocidad de desactivación del catalizador [Davis, 2003, Dalai, 2005]. Para el caso de catalizadores a base de cobalto se pueden obtener tanto incrementos como disminuciones de esos parámetros debido a la presencia de agua [Krishnamoorthy 2002, Iglesia 1993, Schulz 1997]. Sin embargo, en el caso particular de los catalizadores de hierro es bien sabido que el agua puede re-oxidar al hierro durante la síntesis, generando de esta manera una caída en los valores de actividad debido a un aumento de la

velocidad de desactivación del sistema catalítico [Dry, 1990, Jimmerman, 1990, van der Laan, 2000] y/o un envenenamiento de sitios activos por adsorción. De aquí la importancia de poder controlar la cantidad de agua sobre la superficie del catalizador. Como ya se planteó, una estrategia posible para la resolución de este problema surge si se considera que la variación de la hidrofobicidad de una superficie impacta sobre la capacidad de la misma para adsorber posibles reactivos y/o productos de una reacción, sean estos polares o no polares [Blasco, 1998, Cambor, 1997].

Por otro lado, es muy importante considerar, cuando se trata de catalizadores de hierro, la reacción denominada de “Water Gas Shift” (WGS), ya que el hierro genera una actividad apreciable de la misma [Davies, 2003]. También, la denominada reacción de Boudouard debe considerarse ya que otro de los posibles mecanismos de desactivación propuestos es la formación de carbón grafitico sobre la fase activa [Niemantsverdriet, 1980, Dwyer, 1984]. Estas dos reacciones se representan a continuación:



Puede verse claramente que su presencia impactará sobre la cantidad de CO consumido cuando estas reacciones alcanzan valores importantes de conversión.

Otro punto importante a tener en cuenta al momento de analizar y comparar los resultados catalíticos de distintos catalizadores en la SFT, es considerar que este proceso se encuentra dentro del grupo de los denominados “sensibles a la estructura”. Esta característica obedece a un fenómeno que se da en algunas reacciones catalíticas heterogéneas, en las cuales se observa que la actividad del sólido es función del tamaño de cristal de la fase activa, generalmente en el rango de 1 a 10 nm. Estas son las reacciones conocidas como “sensibles a la estructura” [Boudart, 1975]. Actualmente, el concepto de “sensibilidad a la estructura” involucra a los cambios generados en la actividad y la selectividad del catalizador como consecuencia de los distintos tamaños de partícula del mismo. Un ejemplo representativo de este fenómeno, son los resultados

encontrados por Bezemer y col. usando nanopartículas de Co con tamaños entre 2.6 y 27 nm soportadas sobre nanofibras de carbono en la SFT [Bezemer, 2006]. Estos autores encontraron que cuando el tamaño de partícula de 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_5^+ decreció del 85 al 51 % en peso. De aquí la importancia de contar con sistemas catalíticos que posean igual tamaño de cristal de fase activa con una muy estrecha distribución de tamaños, si se pretende hacer una comparación acertada de su desempeño como catalizadores en la SFT. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones y los resultados de las caracterizaciones de los catalizadores a tiempo cero de reacción mostrados en el Capítulo anterior, es importante remarcar, que ambos sistemas en estudio poseen las mismas especies de Fe con iguales porcentajes y tamaños de cristal y solamente difieren en el grado de hidrofobicidad superficial de los canales.

5.2.1 Resultados de la evaluación catalítica de c-Fe/MCM-41(1B) y c-sil-Fe/MCM-41(2B) en la Síntesis de Fischer-Tropsch

Para las medidas de actividad y selectividad se utilizó la unidad de reacción de nuestro laboratorio descrita en el Capítulo anterior. La masa de catalizador empleada en todos los ensayos fue del orden de 400 mg, la relación molar de alimentación fue de 2:1 ($H_2:CO$), con un caudal total de $20\text{ cm}^3/\text{min}$ y una velocidad espacial de 1176 h^{-1} . Los precursores se activaron en el mismo reactor, previo a la SFT, en una corriente de $20\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2/CO mientras la temperatura del reactor se llevó desde ambiente hasta 703 K en 80 minutos, alcanzado este momento se consideró tiempo cero de reacción. En todos los casos, la síntesis se realizó a presión atmosférica y a 703 K y se extendió por aproximadamente 72 h en forma continua.

Al momento de analizar los productos obtenidos en la síntesis se utilizó el sistema cromatográfico descrito anteriormente en la determinación de las condiciones óptimas de reacción. Para identificar y cuantificar cada producto obtenido empleando el sistema con detector FID, 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. Como se mencionó anteriormente, debido a que a lo largo del tiempo el sistema cromatográfico experimenta variaciones en su factor de respuesta, se buscó 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. Con los datos obtenidos de las inyecciones así realizadas se pudo calcular la producción de hidrocarburos (HC) por gramo de hierro, como así también la conversión de CO cuando se desprecian las reacciones secundarias de WGS y Boudouard. Con el objetivo de determinar la conversión total de CO se realizaron medidas cromatográficas con un detector TCD. Como se discutirá mas adelante, de la diferencia entre los valores de ambas conversiones se intentará estimar el grado de avance de las reacciones WGS y Boudouard.

Para facilitar la evaluación e interpretación de estos parámetros, se repiten a continuación las definiciones que fueran detalladas en el Capítulo anterior:

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

la cual, como se mencionó, se calcula utilizando los datos cromatográficos en la siguiente expresión:

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

El parámetro conversión de CO se define de la siguiente manera:

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

Como fue mencionado en el Capítulo anterior la conversión de CO puede calcularse a partir de los grados de avance de las reacciones, despreciando las reacciones secundarias de WGS y Boudouard (lo cual resulta apropiado para bajas

conversiones), o midiendo experimentalmente las concentraciones de CO a la entrada y a la salida del reactor utilizando el detector TCD, lo cual resulta adecuado para conversiones que superen el 5%.

Los productos detectados y cuantificados bajo las condiciones de reacción seleccionadas fueron alcanos y alquenos hasta carbono 5. Además se detectaron trazas de compuestos de carbono 6. En ningún caso se encontraron compuestos oxigenados.

En la Figura 5.1 se muestra la producción de hidrocarburos totales por gramo de Fe y en la Figura 5.2 los valores de conversiones obtenidos utilizando los cálculos a partir de los grados de avance para ambos catalizadores, en función del tiempo de reacción durante 72 h.

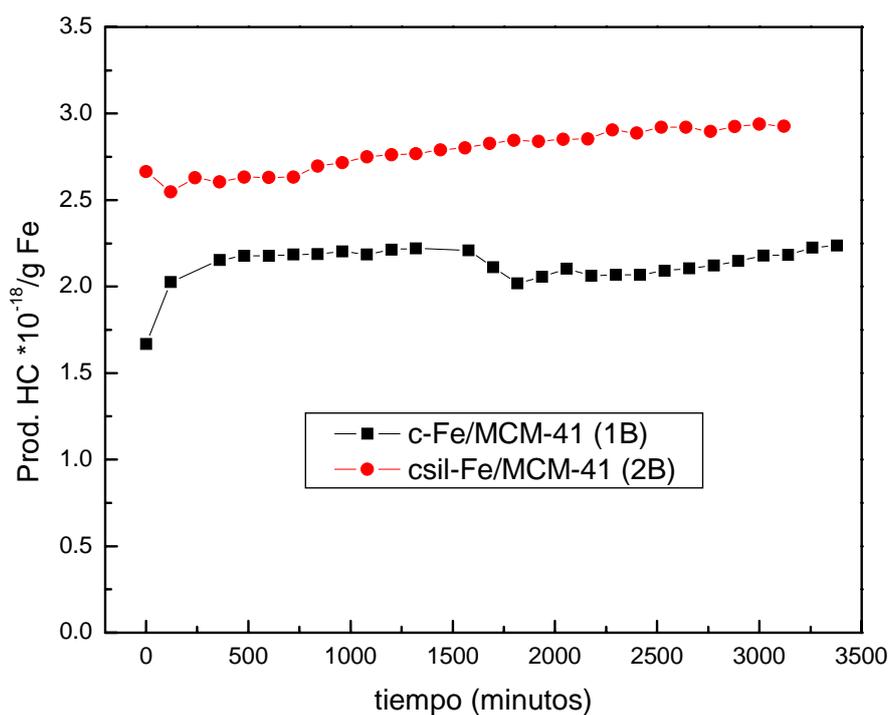


Figura 5.1. Producción de Hidrocarburos en función del tiempo de reacción.

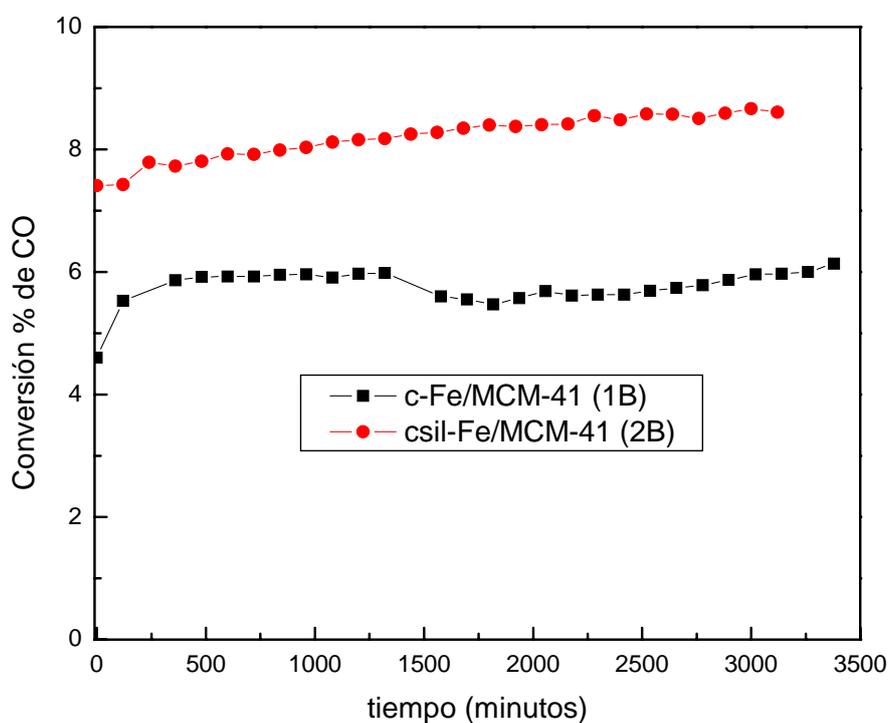


Figura 5.2. Conversión % de CO calculada con los grados de avance.

Del análisis de ambas Figuras es posible determinar que los dos catalizadores alcanzan rápidamente el estado pseudo estacionario (en aproximadamente 6 horas), conservándose a lo largo de 72 horas de reacción valores de conversión de CO del orden de 8.6% para c-sil-Fe/MCM-41(2B) y 5.6% para c-Fe/MCM-41(1B). Es decir que a lo largo de todo el período evaluado el catalizador sililado posee alrededor de un 50% más de actividad que el catalizador sin sililar. En cambio, el catalizador sililado, sólo posee una producción de hidrocarburos por g de Fe un 30% mayor. Esto es debido a que este sólido produce una mayor cantidad de hidrocarburos de mayor número de carbonos que

el catalizador sin sililar. Teniendo en cuenta que ambos catalizadores frescos solo difieren en la hidrofobicidad superficial, en principio estas diferencias catalíticas deberían atribuirse a esta propiedad.

En la literatura existen muy pocos antecedentes referidos a este efecto en la SFT y los únicos reportados hasta el momento se refieren a sistemas de Co soportado. Así, Shi y col. [Shi, 2008] observaron un aumento de la conversión al estudiar el desempeño de un catalizador de Co cuya superficie fue modificada por el agregado de grupos CH_3 . Este efecto fue explicado considerando que el agua, producto de la reacción, se puede remover con mayor facilidad de la superficie modificada del catalizador, haciendo que la presión parcial de agua disminuya sobre la misma. Otros autores también observaron un comportamiento similar en el sistema Co/SiO_2 [Ojeda, 2006] y sugieren de igual manera que el hecho de facilitar la remoción de las moléculas de agua, genera mayor cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción del CO y su consecuente hidrogenación. Sin embargo, es necesario corroborar que las propiedades estructurales de los sólidos frescos son conservadas durante el proceso de “trabajo” de los mismos para poder concluir que únicamente el efecto antes descrito es el responsable de las diferencias catalíticas observadas.

En la Tabla 5.1 se muestra una comparación de las conversiones calculadas utilizando los datos FID frente a las calculadas con TCD en estado pseudo estacionario. Considerando las reacciones que contemplan cada una de estas conversiones, se entiende que a medida que la diferencia entre estos valores se acrecienta las reacciones WGS y Boudouard cobran mas importancia frente a la SFT. Cabe aclarar que la cantidad de puntos experimentales para conocer el número de moles de CO a la entrada y salida del reactor con TCD es escasa, ya que el sistema montado permite realizar determinaciones con FID o con TCD en paralelo y como las medidas de cuantificación de HC son prolongadas, 120 minutos aproximadamente, se pudieron realizar pocas medidas de TCD. Sin embargo, los puntos obtenidos son útiles para ilustrar el efecto mencionado.

Tabla 5.1. Comparación conversiones para c-Fe/MCM-41 (1B) y c-sil-Fe/MCM-41 (2B)

Catalizador	Conv.% (FID)	Conv.% (TCD)
c-Fe/MCM-41(1B)	5.6	14.6
c-sil-Fe/MCM-41(2B)	8.6	11.8

Por lo tanto, en ambos catalizadores las reacciones secundarias se encuentran presentes (WGS y/o Boudouard). Sin embargo, estas son mas importantes en el catalizador sin sililar. Es probable que la diferencia se produzca a nivel de la reacción de WGS, ya que el agua es repelida desde la superficie de c-sil-Fe/MCM-41(2B), mientras que la reacción de Boudouard, en principio, ocurriría con similar extensión en ambos sólidos.

Un análisis más acabado y en relación con las especies de hierro y de carbón formadas durante la SFT se realizará cuando se discuta la caracterización de los catalizadores usados.

En la Figura 5.3 se aprecian las selectividades expresadas como la relación olefinas/parafinas, contabilizando en cada una de estas los productos hasta C_3 en función del tiempo de reacción, sin incluir el CH_4 . En la Figura 5.4 esta relación se extiende considerando todos los productos cuantificados, esto es hasta C_5 .

A lo largo de toda la corrida el catalizador sin sililar produce mas olefinas que el sililado. Si se tiene en cuenta que es un fenómeno bien conocido en la SFT que cuando la conversión de CO aumenta, la producción de olefinas decrece [Röper, 1983] es lógico que el catalizador mas activo produzca menos olefinas. Por otro lado, a lo largo de todo el tiempo de reacción ambos catalizadores van disminuyendo la producción de olefinas. Es probable que la acumulación de C (proveniente de la reacción de Boudouard) en el interior de los canales de la MCM-41 aumente el tiempo de residencia de los productos en el interior de los mismos. Esto favorecería la reabsorción de las olefinas aumentando la probabilidad de hidrogenación de las mismas.

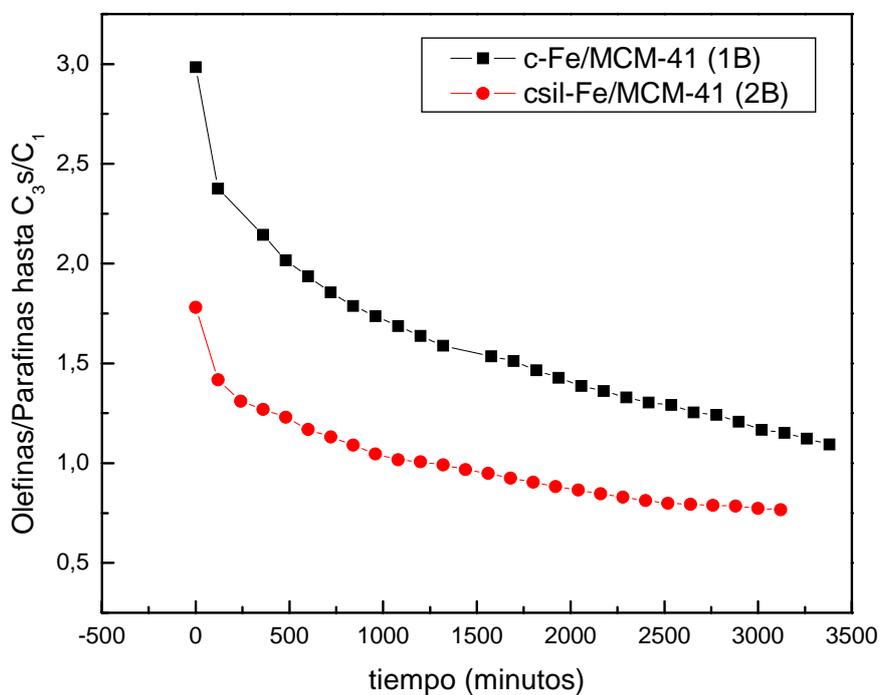


Figura 5.3. Relación Olefinas/Parafinas hasta C₃ sin metano.

Al momento de comparar valores de selectividad de uno y otro catalizador hay que considerar que, como se mencionó, en la SFT la selectividad tiene una fuerte dependencia con la conversión [Raje, 1997]. Así, Amelse y col. [Amelse, 1981] y Butt [Butt, 1990] 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 Fe/SiO₂ con 4.9% (p/p) de Fe. Teniendo en cuenta este efecto se realizaron medidas de selectividad variando el tiempo de residencia para conseguir condiciones de isoconversión (Tabla 5.2.).

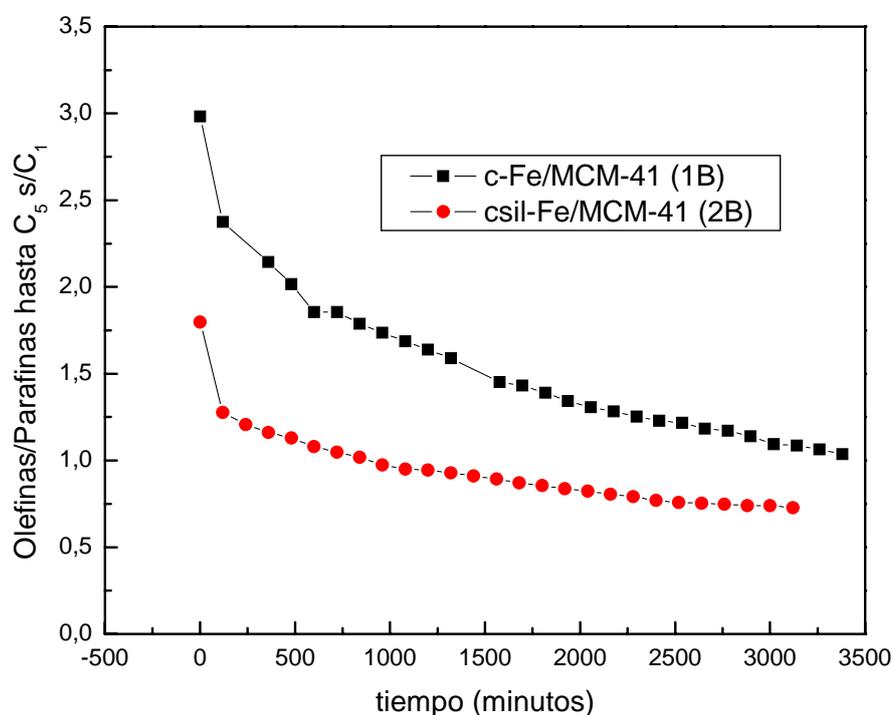

 Figura 5.4. Relación Olefinas/Parafinas hasta C₅ sin metano.

Tabla 5.2. Valores de selectividad a isoconversión

Catalizador	Conversión de CO (%)	Olef/Par h/C ₃ sin C ₁	Olef/Par h/C ₅ sin C ₁
c-Fe/MCM-41(1B)	7.8	0.65	0.62
c-sil-Fe/MCM-41(2B)	7.9	1.20	1.10

De la comparación de los datos de la Tabla 5.2 se concluye que c-Fe/MCM-41(1B) posee mayor capacidad de hidrogenación de olefinas que c-sil-Fe/MCM-41(2B) en condiciones de isoconversión. Dos posibles fenómenos que pueden estar sucediendo en la superficie de los distintos catalizadores permitirían explicar estos resultados. Así, en primera instancia si el tiempo de residencia sobre los sitios activos de las cadenas en

formación de HC es mayor en c-Fe/MCM-41(1B) que en c-sil-Fe/MCM-41(2B), se favorecería la hidrogenación de las olefinas ya formadas. Teniendo en cuenta que el doble enlace de las olefinas genera una región con mayor densidad de carga electrónica, es probable que estos compuestos mas polares sean repelidos en mayor medida por la superficie hidrofóbica de c-sil-Fe/MCM-41(2B). Además, esta misma diferencia de hidrofobicidad conduciría a que en el sistema cuya superficie no fue sililada, existan moléculas de agua capaces de participar en la WGS y de esta manera generar H₂ y consumir CO, variando la relación molar entre éstos. Es bien sabido que las cantidades de metano y olefinas generadas por un catalizador en la SFT están comúnmente asociadas a la relación H₂/CO sobre la superficie del mismo. Un mayor valor de esta relación conduce al aumento de la selectividad hacia metano y parafinas [Liu, 2007]. En función de esto, se puede concluir que en la superficie del catalizador c-Fe/MCM-41(1B) existe, durante la reacción, una relación mayor de H₂/CO que en c-sil-Fe/MCM-41(2B). Este último fenómeno es coincidente con el mayor avance de la WGS en el caso de c-Fe/MCM-41(1B), como fue mencionado a partir de los resultados reportados en la Tabla 5.1.

En la Figura 5.5 se muestra el diagrama de selectividades de todos los productos cuantificados, para ambos catalizadores, en isoconversión. De acuerdo con lo que habitualmente se utiliza en la bibliografía, la selectividad se define como:

$$Si(\%) = \frac{\text{moles}(i) \cdot n^{\circ}C(i)}{\sum_{i=1}^n \text{moles}(i) \cdot n^{\circ}C(i)} \times 100$$

Si(%): selectividad porcentual al producto *i*

moles(i): número de moles del compuesto *i*

n^oC(i): número de átomos de C del compuesto *i*

Puede observarse que los resultados apuntan en el mismo sentido que las descripciones previas.

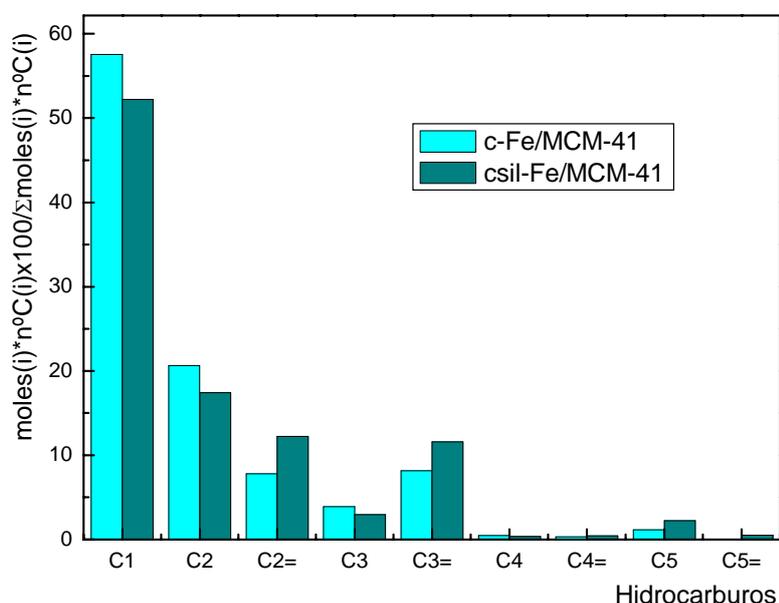


Figura 5.5. Diagrama de selectividades para ambos catalizadores

5.3 Caracterización de los Catalizadores Usados. Resultados y Discusión.

El proceso de acumulación de C proveniente de la reacción de Boudouard al cabo de 72 h de reacción continua dificultó los procedimientos de caracterización de los catalizadores usados. Por esta razón, los sólidos fueron colocados bajo condiciones de la SFT en la celda de atmósfera controlada (descrita en el apartado 4.7.1.1) durante 6 h, tiempo suficiente para alcanzar el estado pseudo estacionario, como ya fue explicado (ítem 5.2.1) y posteriormente se enfriaron hasta temperatura ambiente y se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Mössbauer en atmósfera controlada (EM) a 298 y 30 K, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si (^{29}Si -RMN).

Además, se realizaron ensayos de Hidrogenación a Temperatura Programada (TPH), los cuales se llevaron a cabo sobre las muestras al final de cada corrida, sin

retirarlas del equipo de actividad, de manera tal que en ningún momento se contactaron con aire.

5.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Con el objetivo de analizar posibles cambios estructurales en los soportes de MCM-41 como consecuencia de su uso en la SFT, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos de los catalizadores usados 6h. Estas medidas se hicieron empleando las mismas condiciones experimentales que las utilizadas con los soportes, los precursores y los catalizadores activados frescos.

Los difractogramas obtenidos para las muestras usadas durante 6 hs se muestran en la Figura 5.6.

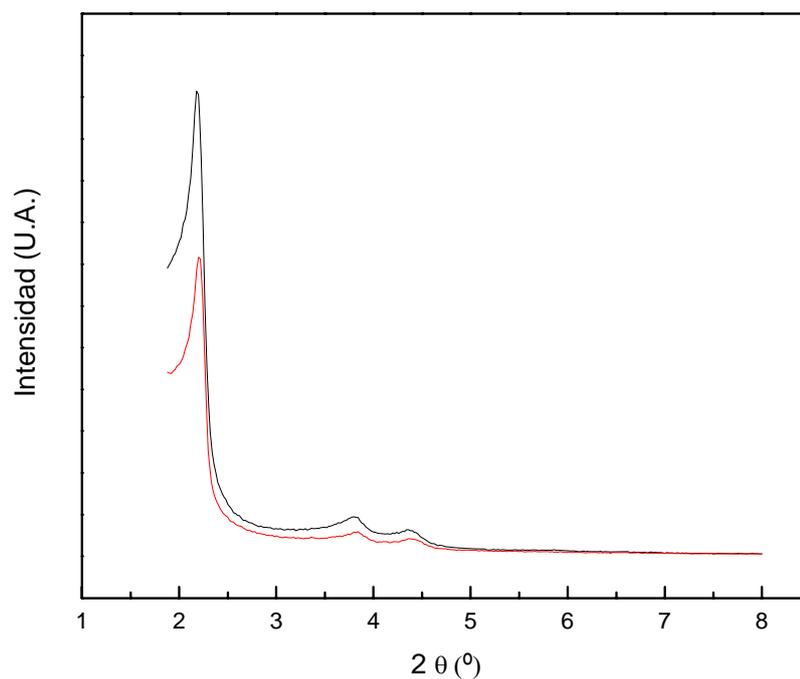


Figura 5.6. Difractogramas de rayos X a bajos ángulos de los catalizadores usados 6 hs. c-Fe/MCM-41(1B) (negro), c-sil-Fe/ MCM-41(2B) (rojo).

En ella se puede observar que se mantienen los picos de difracción característicos del sólido mesoporoso ordenado MCM-41. En ambos casos la estructura resultó estable frente a las condiciones de reacción. Así, el ángulo 2θ en el máximo del pico más intenso de ambos sólidos mantiene el valor de 2.2° respecto de los difractogramas obtenidos tanto en los precursores como en los catalizadores frescos. Esto indica que los parámetros estructurales, a_0 (distancia entre centros de poros vecinos) y d_{100} (espaciamiento interplanar calculado sobre el pico más intenso) no experimentan variación como consecuencia del uso en la SFT bajo las condiciones mencionadas.

5.3.2 Espectroscopía Mössbauer de los catalizadores usados

Los espectros Mössbauer obtenidos a 298 y 30 K en atmósfera controlada de $H_2:CO$, luego del proceso de activación -tiempo cero de reacción-, seis horas de uso en condiciones de reacción de Fischer-Tropsch y posterior “quenching” se muestran en la Figura 5.7.

En los espectros Mössbauer de ambos catalizadores a 298 K se observa una importante señal central que en c-Fe/MCM-41(1B) aparece como un doblete asimétrico de líneas anchas, mientras que en c-sil-Fe/MCM-41(2B) se observa como la superposición de tres líneas de diferentes intensidades. En ambos casos estas señales pueden corresponder a especies paramagnéticas y/o superparamagnéticas (sp). También se observan dos sextupletes de muy baja intensidad. Para facilitar la asignación de las señales centrales se obtuvieron los espectros a 30 K. A diferencia de lo encontrado con los catalizadores activados frescos, en estos espectros no se observan fondos curvados, de manera que todas las especies magnéticas han experimentado un bloqueo completo, razón por la cual los ajustes han sido realizados con distribuciones de campos hiperfinos, sin relajación superparamagnética. El espectro del catalizador c-Fe/MCM-41(1B) fue ajustado con dos dobletes y cinco sextupletes mientras que el de c-sil-Fe/MCM-41(2B) requirió del agregado de un sexto sextuplete. En la Tabla 5.3 se muestran los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes.

De igual manera que en los catalizadores activados, los dos dobletes pueden asignarse a Fe^{2+} en sitios tetraédricos (el de menor δ y menor Δ) y en sitios octaédricos superficiales de las paredes de SiO_2 . Son los llamados sitios Q_1 y Q_2 respectivamente, del trabajo de Clausen y col. [Clausen, 1989]. El doblete de los iones ubicados en los sitios tetraédricos posee un δ mas semejante a un Fe^{3+} que a un Fe^{2+} . Pareciera que los iones ubicados en estos sitios resultan con mayor tendencia a la re-oxidación en contacto con la atmósfera de la SFT.

Con respecto a los sextupletes, se utilizaron sólo dos para poder ajustar las señales asignables a Fe_3O_4 , uno de ellos representa un promedio “pesado” de los diferentes sitios de Fe^{+3} y el otro un promedio “pesado” de los diferentes sitios de Fe^{+2} [Berry, 1998]. Este procedimiento fue elegido teniendo en cuenta que el porcentaje de Fe_3O_4 disminuyó con respecto a los catalizadores frescos (del 62 al 17% en c-Fe/MCM-41(1B) y del 68 al 32 % en c-sil-Fe/MCM-41(2B)). Por lo tanto, no es recomendable utilizar las cinco interacciones de los diferentes sitios cristalográficos de este compuesto como se hizo en el caso de los catalizadores activados frescos ya que la señal se encuentra menos definida.

Tres sextupletes restantes corresponden a los sitios I, II y III del carburo $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ [Lin, 1985]. Puesto que el sitio II del carburo $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ y el sitio I del carburo $\epsilon\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ presentan señales superpuestas para un campo hiperfino de $H \approx 250$ kOe a baja temperatura [Pijolat, 1987] no puede descartarse la presencia de este carburo. Sin embargo, el sitio II de dicho carburo ($H = 186$ kOe) sólo fue detectado en c-sil-Fe/MCM-41(2B). Probablemente, como el contenido total de carburos en c-Fe/MCM-41(1B) es muy pequeño, dicho sitio no resulta detectable en este catalizador. La presencia de ambos tipos de carburos fue confirmada por medio de los ensayos de TPH.

Todas estas especies están presentes en los espectros a 298 K: un doblete de carburo(sp), dos dobletes de Fe^{2+} asignables a iones difundidos dentro de la pared de SiO_2 y/o Fe_3O_4 (sp) y dos sextupletes asignables a los iones Fe^{3+} ubicados en los sitios tetraédricos y a los iones $\text{Fe}^{2.5+}$ ubicados en los sitios octaédricos de la Fe_3O_4 [Vandenbergh, 1990].

El aspecto más relevante de esta caracterización es que estos dos catalizadores,

que al momento de iniciar la reacción catalítica poseían las mismas especies de Fe, con iguales porcentajes y tamaños de cristal y sólo diferían en las características superficiales de los mismos, han experimentado importantes cambios en sus propiedades estructurales durante su uso en la SFT (Tabla 5.4). Así, en ambos disminuyó la cantidad de Fe_3O_4 inicial, pero mientras que en c-Fe/MCM-41(1B) este cambio sólo condujo a un extraordinario aumento del Fe^{2+} ubicado en los sitios de las paredes del soporte del orden del 196% respecto del catalizador activado fresco, en c-sil-Fe/MCM-41(2B) este aumento fue mas moderado (del orden del 100%) y también se incrementó la cantidad de carburos presentes. Estos resultados indican claramente que ambos catalizadores están cambiando su estructura durante el proceso de la SFT y que poseen especies móviles, en especial los iones Fe^{2+} . Ahora bien, esta tendencia de dichos iones a difundir en el interior de las paredes del soporte es mucho mas pronunciada en el sistema sin sililar. Teniendo en cuenta que al tiempo cero de reacción la única diferencia entre ambos sistemas es el grado de hidrofobicidad de la superficie, es posible concluir que la presencia de H_2O adsorbida en la superficie de c-Fe/MCM-41(1B), producto de la SFT, actúa de “vector” de movilización de los iones Fe^{2+} , favoreciendo su introducción en los sitios octaédricos y tetraédricos de la red de la SiO_2 . Resulta muy importante destacar que las especies de Fe difundidas en el interior de las paredes del soporte son catalíticamente inactivas, razón por la cual queda evidenciado que la rápida repulsión del agua -producto de la reacción de Fischer-Tropsch- de la superficie del catalizador es esencial para conseguir una actividad catalítica elevada y que esta función es cumplimentada por la presencia de los grupos trimetilsililo existentes en el interior de los canales de la MCM-41 en c-sil-Fe/MCM-41(2B).

Otro aspecto interesante es que durante el uso de los catalizadores reaparece la fracción bloqueada magnéticamente a 298K con un porcentaje casi idéntico al detectado en los precursores (entre 12 y 15 %), pero ahora bajo la forma de Fe_3O_4 en lugar de tratarse de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Si se recuerda que durante la activación esta fracción desaparece debido a la formación de nódulos de carburos muy pequeños con comportamiento superparamagnético, lo que habría sucedido mientras los catalizadores se encuentran en régimen de “trabajo” es que estos nódulos de carburos se han re-oxidado conduciendo a

la formación de Fe_3O_4 . La atmósfera del medio de reacción puede resultar oxidante o reductora según las relaciones de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y de CO_2/CO [Liaw, 2000], las cuales a su vez dependen del grado de conversión. Estos resultados nos indican que en las condiciones de reacción utilizadas la atmósfera es oxidante con ambos catalizadores. Por otro lado, como ya se ha discutido con respecto a las especies activas en la SFT [Shroff, 1995], el hecho de que la pequeña fracción de cristales ubicados en la superficie externa de los catalizadores sea únicamente de Fe_3O_4 nos indicaría que la actividad catalítica se encuentra casi exclusivamente ubicada en el interior de los canales de la MCM-41.

Por lo tanto, existiría un doble efecto benéfico generado por la sililación de la superficie: en primer lugar una mayor disponibilidad de sitios activos no ocupados por moléculas de H_2O adsorbidas (como se mencionó en 5.2.1) y en segundo lugar, una disminución de la pérdida de sitios activos por difusión de iones de Fe^{2+} al interior de las paredes de la MCM-41 (como se demostró utilizando EM).

Tabla 5.3. Parámetros hiperfinos de los catalizadores usados 6 h en la SFT obtenidos de los ajustes de los espectros Mössbauer a 30K.

<i>Especies</i>	<i>Parámetros</i>	<i>c-Fe/MCM-41(1B)</i>	<i>c-sil-Fe/MCM-41(2B)</i>
<i>Fe₃O₄</i> <i>Sitio</i> (I+II+III)	H (kOe)	509±3	504±2
	δ (mm/s)	0.55(*)	0.55(*)
	2ε (mm/s)	-0.09(*)	-0.09(*)
<i>Fe₃O₄</i> <i>Sitio</i> (IV+V)	H (kOe)	430±7	408±6
	δ (mm/s)	1.0(*)	1.0(*)
	2ε (mm/s)	0.11(*)	0.11(*)
<i>χ-Fe₅C₂</i> <i>Sitio I</i>	H (kOe)	216±6	216(*)
	δ (mm/s)	0.33(*)	0.33(*)
	2ε (mm/s)	0.0(*)	0.0(*)
<i>χ-Fe₅C₂</i> <i>Sitio II+ε⁻-</i> <i>Fe_{2.2}C Sitio I</i>	H (kOe)	250±4	247±4
	δ (mm/s)	0.33(*)	0.33(*)
	2ε (mm/s)	0.0(*)	0.0(*)
<i>χ-Fe₅C₂</i> <i>Sitio III</i>	H (kOe)	126±14	119±7
	δ (mm/s)	0.37(*)	0.37(*)
	2ε (mm/s)	0.0(*)	0.0(*)
<i>ε⁻-Fe_{2.2}C</i> <i>Sitio II</i>	H (kOe)	n.d.	186(*)
	δ (mm/s)	n.d.	0.36(*)
	2ε (mm/s)	n.d.	0.0(*)
<i>Fe²⁺</i> <i>Octaédrico</i>	δ (mm/s)	1.33±0.01	1.39±0.08
	Δ (mm/s)	2.86±0.01	2.8±0.1
<i>Fe²⁺</i> <i>Tetraédrico</i>	δ (mm/s)	0.47(*)	0.47±0.03
	Δ (mm/s)	0.86(*)	0.86±0.06

H: campo magnético hiperfino; δ: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se refieren al α-Fe a 298 K); 2ε: corrimiento cuadrupolar; Δ: desdoblamiento cuadrupolar. (*): Parámetros fijos en el ajuste; n.d.: no detectado.

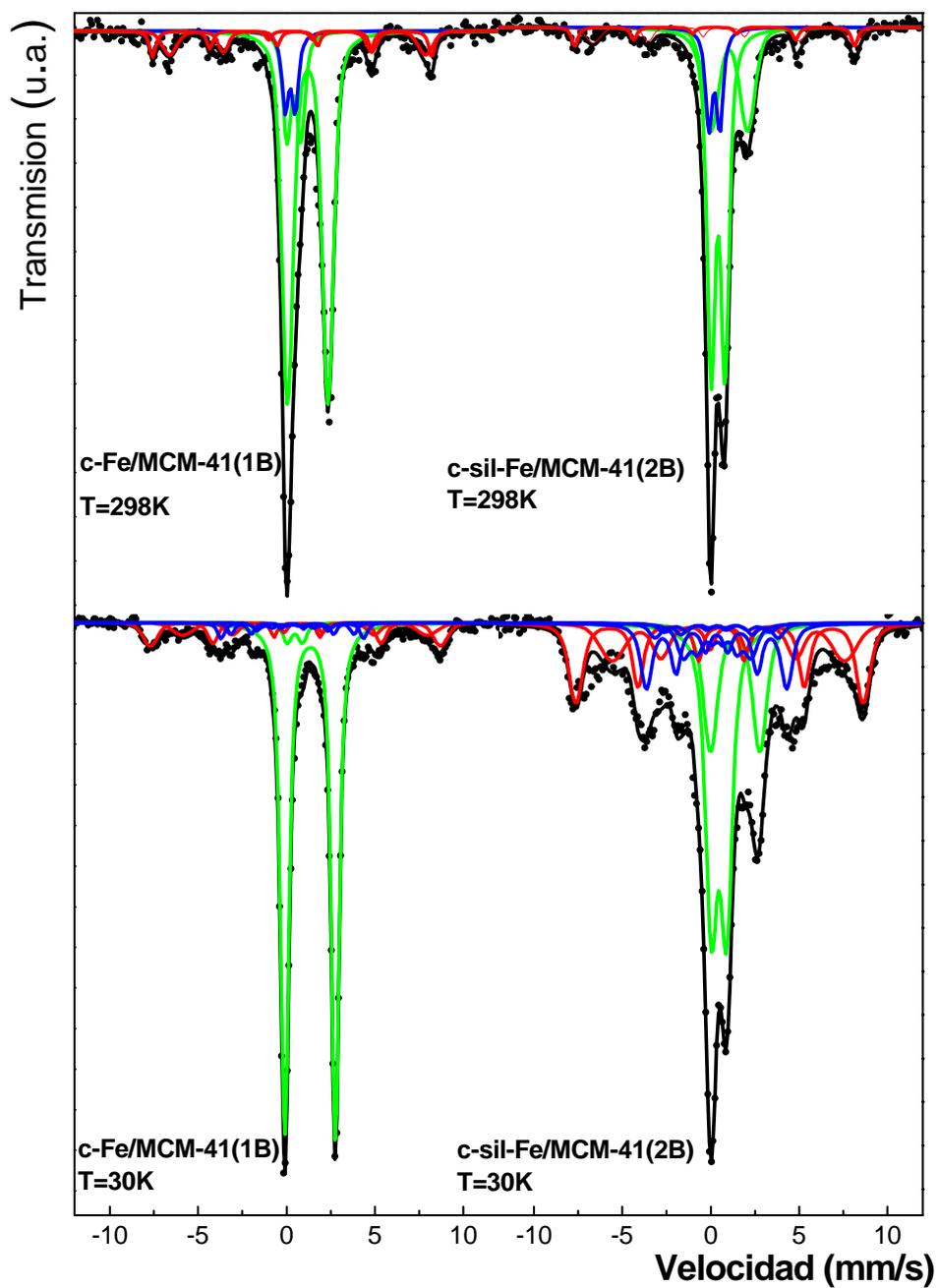


Figura 5.7 Espectros Mössbauer de los catalizadores usados 6 h medidos en atmósfera controlada a 298 y 30 K.

Tabla 5.4. Porcentajes de las diferentes especies de Fe presentes en los catalizadores usados 6 h la SFT.

	Fe ₃ O ₄ (%)	χ -Fe ₅ C ₂ + ϵ' -Fe _{2,2} C (%)	Fe ²⁺ (%)
c-Fe/MCM-41(1B)	17±2	9±2	74±2
c-sil-Fe/MCM-41(2B)	32±2	24±5	44±2

5.3.3 Hidrogenación a Temperatura Programada (TPH)

Las técnicas de análisis a temperatura programada son frecuentemente utilizadas en la caracterización de catalizadores heterogéneos.

La naturaleza transitoria de estas técnicas de análisis a temperatura programada, en las que la temperatura y el recubrimiento superficial varían con el tiempo, tienen la ventaja de suministrar información diferente a la obtenida en el estado estacionario. En el presente trabajo se han utilizado las técnicas mencionadas para contribuir a identificar las diferentes especies de Fe presente en las superficies catalíticas, tanto en los precursores (TPR en el Capítulo 3), como en los catalizadores una vez utilizados en la síntesis de Fischer-Tropsch (TPH en el presente Capítulo). Así, con el fin de intentar explicar las diferencias catalíticas observadas, se realizaron ensayos de Hidrogenación a Temperatura Programada en los dos catalizadores, después de haber sido utilizados en la SFT.

La hidrogenación a temperatura programada (TPH) se utilizó para caracterizar las especies de carburos de Fe y los distintos tipos de carbón superficial generados en el catalizador luego de ser utilizado en la reacción de Fischer-Tropsch. Xu y Bartholomew [Xu, 2005], demostraron que esta técnica 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 SFT. 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 [Eliason, 1997, Xu, 2005]. A partir de la

posición de las temperaturas de los máximos de descomposición de los productos, de la forma de los picos y de las áreas bajo los mismos se puede obtener información sobre la naturaleza y diferencias de las fases activas en la superficie de los distintos 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.

Un diagrama del equipamiento utilizado para realizar los ensayos de TPH en el presente trabajo de Tesis se muestra en la Figura 5.8

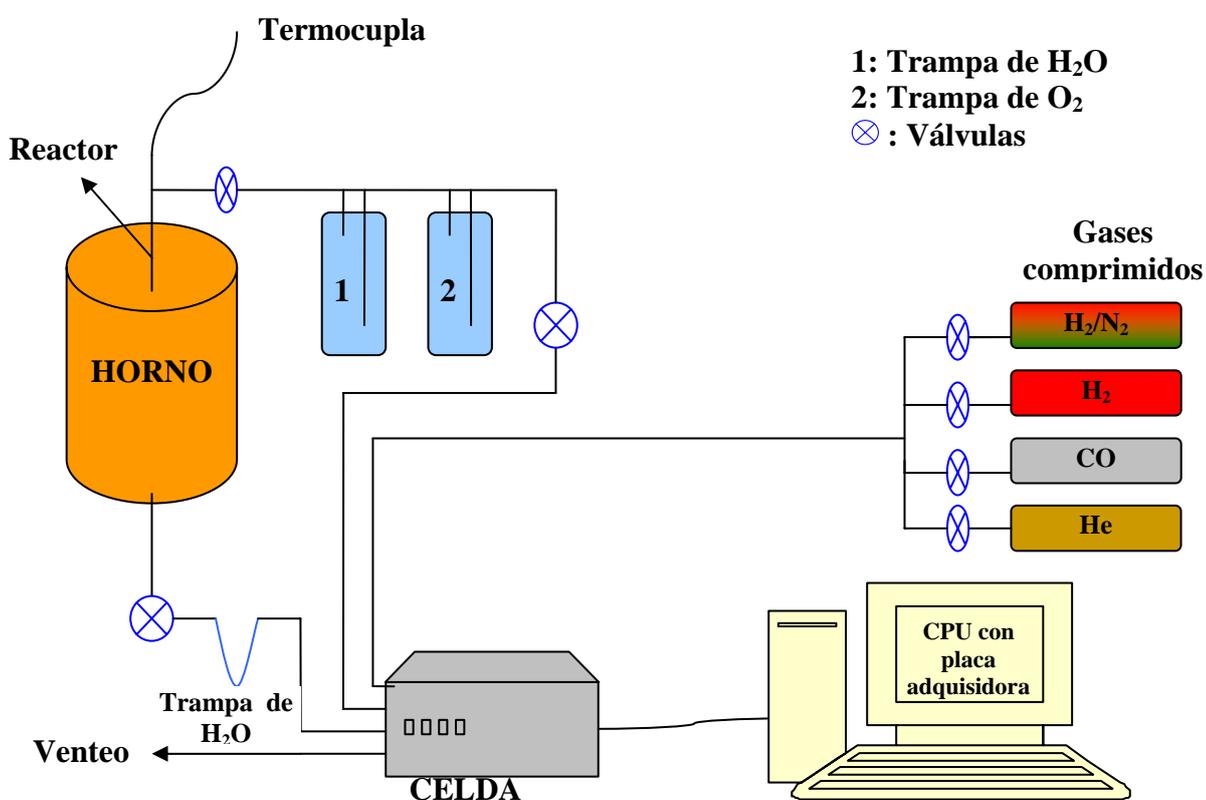


Figura 5.8. Diagrama del equipo utilizado para las medidas TPH.

El reactor tubular de acero inoxidable de 8.5 mm de diámetro interno contiene una malla metálica en el centro que sirve de sostén 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, H₂ puro para este ensayo. El arreglo experimental del equipo permite que el gas pase primero por la rama de referencia del puente de Wheastone de una celda TCD, luego entre al reactor, interaccione con la muestra, salga del mismo, pasando por una trampa de H₂O para luego entrar en la rama de medida del puente. Cuando el H₂ reacciona con el catalizador usado para producir metano, la composición, y por lo tanto la conductividad térmica de la mezcla de gases de la rama de medida de la celda de TCD, resulta diferente a la de la rama de referencia. Esto desbalancea el puente generándose una señal electrónica que es almacenada en una PC. Cada muestra fue sometida a las condiciones de la SFT durante 72 h. Al finalizar la corrida se dejó enfriar en corriente de reacción hasta temperatura ambiente. Luego se reemplazó el gas de síntesis por una corriente de H₂ (Q=50 cm³/min) y se elevó la temperatura hasta 1173 K con una velocidad de calentamiento de 20 K/min.

Los diagramas de TPH se muestran en la Figura 5.9, allí pueden verse las deconvoluciones realizadas para identificar cada pico de formación de metano para los dos catalizadores empleados. El diagrama de TPH de c-Fe/MCM-41(1B) mostró un pico, el cual fue deconvolucionado con tres curvas gaussianas cuyos máximos están ubicados en: 896, 960 y 1159 K, asignables a la descomposición de carburo ϵ' (Fe_{2,2}C), carburo χ (Fe₅C₂) y carbono grafitico respectivamente [Xu, 2005]. El diagrama de TPH de c-sil-Fe/MCM-41(2B) fue deconvolucionado con cuatro curvas gaussianas cuyos máximos están en 761, 885, 957 y 1123 K, asignables a la descomposición de C _{α} (carbono atómico superficial reactivo) generador del crecimiento de cadena [Xu, 2005] que puede detectarse en este catalizador debido a su mayor producción, carburo ϵ' , carburo χ y carbono grafitico respectivamente. En la Tabla 5.5 se observan los tipos de carburos y carbonos y sus porcentajes relativos obtenidos de los ajustes. Es de hacer notar que el pico correspondiente al carbono grafitico en el catalizador c-sil-Fe/MCM-41(2B) posee mayor área e intensidad que el correspondiente al catalizador sin sililar. Por lo tanto, en el sistema sililado se produjo en mayor medida la denominada reacción

de Boudouard. Esta observación en conjunto con lo discutido previamente en el ítem 5.2.1, permite concluir que en el catalizador sin sililar la reacción secundaria predominante es la WGS, mientras que en el sililado predomina la reacción de Boudouard.

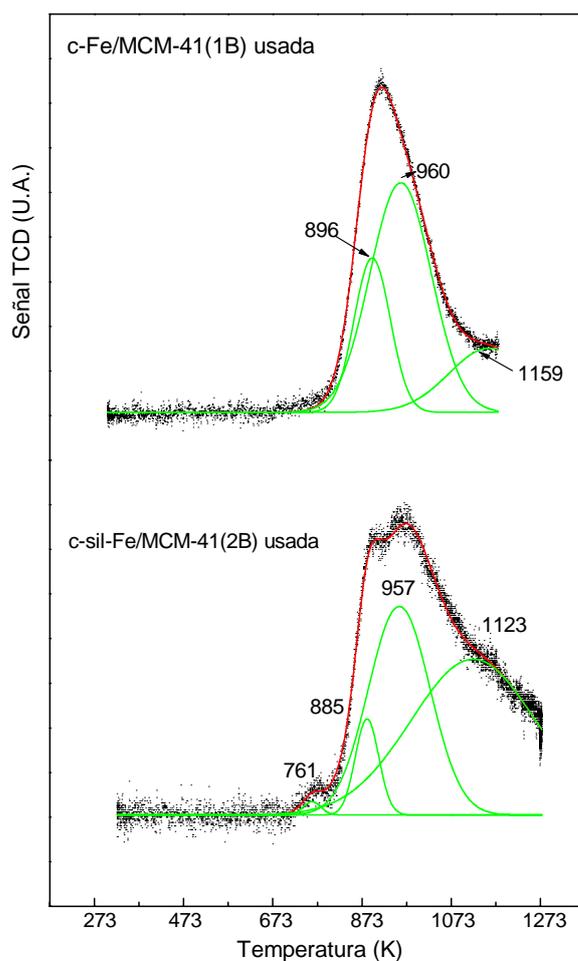


Figura 5.9. Diagramas de TPH de los catalizadores usados en la SFT durante 72h.

Tabla 5.5: tipos y porcentajes relativos de carburos y carbonos presentes en los catalizadores usados en la SFT durante 72 h.

	C α	Carburo ϵ'	Carburo χ	C-grafítico
c-Fe/MCM-41(1B)	-	22.4	56.7	20.9
c-sil-Fe/MCM-41(2B)	0.7	6.5	36.9	55.9

Durante muchos años se ha considerado la posibilidad de que los átomos de carbono en la superficie del catalizador, se incorporen a los productos de la reacción [Wagstaff, 1978]. Sin embargo, sólo recientemente, aparecieron cálculos utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) que indican que el C necesario para producir CH₄ y los hidrocarburos "escapa" desde la superficie de los carburos de Fe dejando vacancias [Huo, 2009]. 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 vacancias se rellenan con C proveniente de la disociación del CO y la superficie del carburo de Fe activo se regenera. Simultáneamente con esta publicación apareció un trabajo del grupo de Niemantsverdriet [Gracia, 2009] en el que, utilizando un modelo similar a partir de la superficie (100) del Fe₅C₂, se llegó a la conclusión que el mecanismo se inicia con la hidrogenación exotérmica de un carbono superficial a CH₃. Esto libera a un sitio tetracoordinado 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 de Fe, mientras que el grupo OH forma agua y el CH₃ forma metano. Un esquema del posible mecanismo de reacción recién explicado se representa en la Figura 5.10. Estos autores contemplan el ciclo de la reacción general como el mecanismo de Mars-Van Krevelen para las reacciones de oxidación catalítica.

Los resultados de TPH muestran, en concordancia con la espectroscopia Mössbauer, que en ambos catalizadores existen los mismos tipos de carburos de Fe. Sin embargo, en el catalizador sililado la cantidad de carburos prácticamente triplica al valor encontrado en c-Fe/MCM-41(1B) (Tabla 5.4 del ítem 5.3.2). Estos valores fueron obtenidos a partir de los espectros Mössbauer medidos en atmósfera controlada a 30 K.

Tomando como base el mecanismo descrito en los párrafos precedentes, una mayor cantidad de carburos generaría una mayor disponibilidad de sitios activos para la SFT y una mayor cantidad de C_{α} . Estos hechos constituyen un motivo mas para que el catalizador sililado resulte mas activo que aquel sin sililar y explica la detección del pico de C_{α} en el TPH unicamente en c-sil-Fe/MCM-41(2B).

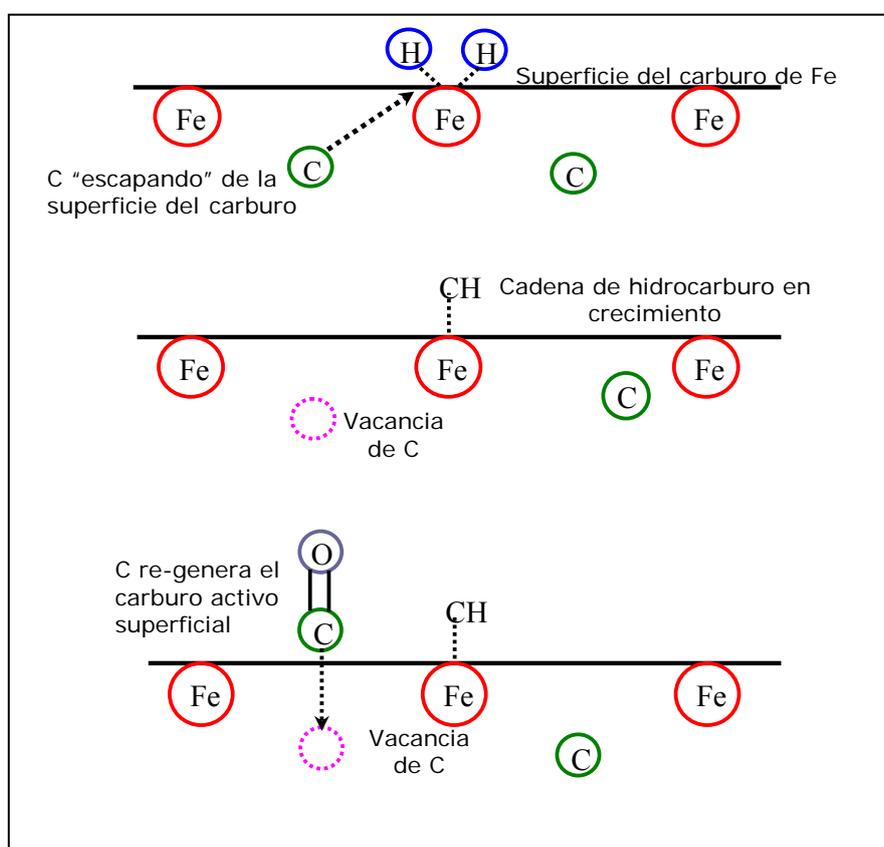


Figura 5.10. Posible mecanismo de formación de hidrocarburos durante la SFT.

5.3.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si (^{29}Si -NMR).

Con el propósito de evaluar la estabilidad de los grupos trimetilsililo frente a las condiciones de reacción, se realizaron medidas de FTIR y ^{29}Si -NMR sobre las muestras c-sil-Fe/MCM-41(2B) y c-sil/MCM-41(2B) respectivamente, luego de ser utilizadas durante seis horas en la SFT. Para la obtención de estas muestras se utilizó la celda descrita en el Capítulo 4 la cual permite reproducir las condiciones de reacción y realizar un “quenching” de la muestra una vez alcanzado el tiempo deseado. Las condiciones experimentales utilizadas y los detalles del equipamiento para las medidas de FTIR y ^{29}Si -NMR fueron idénticas a las empleadas en la caracterización de los precursores y los catalizadores frescos con estas técnicas.

En la Figura 5.11 se muestra el espectro infrarrojo de la muestra c-sil-Fe/MCM-41(2B) luego de ser utilizada en la SFT durante seis horas.

En la misma puede observarse la presencia de las bandas de absorción a 756, 850, 2855, y 2966 cm^{-1} que como fue explicado anteriormente corresponden al “stretching” Si-C, “rocking” $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, y a los “stretching” simétricos y no simétricos C-H respectivamente [Ojeda, 2006, Ryczkowski, 2005, Zhao, 1998, Joo, 2000]. La presencia de estas bandas transcurridas 6 hs de reacción, indicarían que la superficie del catalizador en uso permanece sililada a ese tiempo.

Los resultados de ^{29}Si -NMR obtenidos por polarización cruzada y polarización directa se muestran en la Figura 5.12. En ninguno de los espectros puede observarse la presencia del pico a 14 ppm, que como fue explicado anteriormente es indicativo de la especie $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ incorporada a la superficie del catalizador mediante el tratamiento de sililación.

Los resultados de FTIR y NMR parecieran ser en principio contradictorios. Por otra parte llama la atención que una técnica de menor sensibilidad como lo es el FTIR pueda detectar la presencia de una determinada especie y no lo haga una técnica mas sensible como lo es la resonancia magnética nuclear. En este punto cabe recordar que

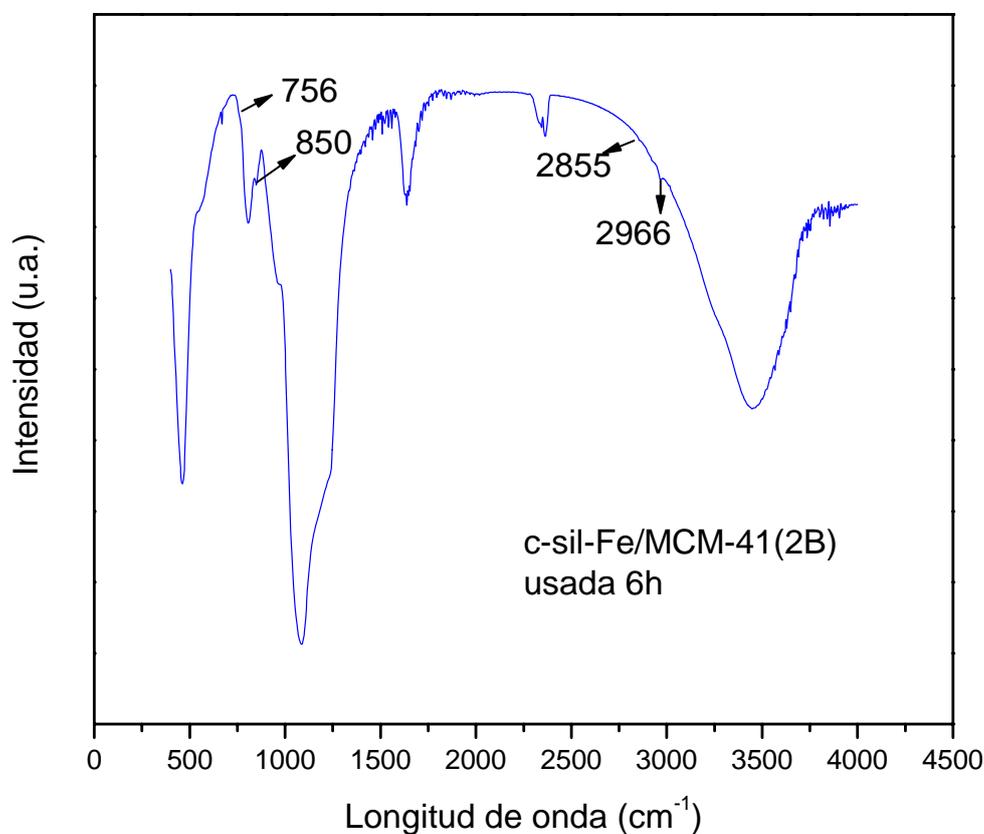
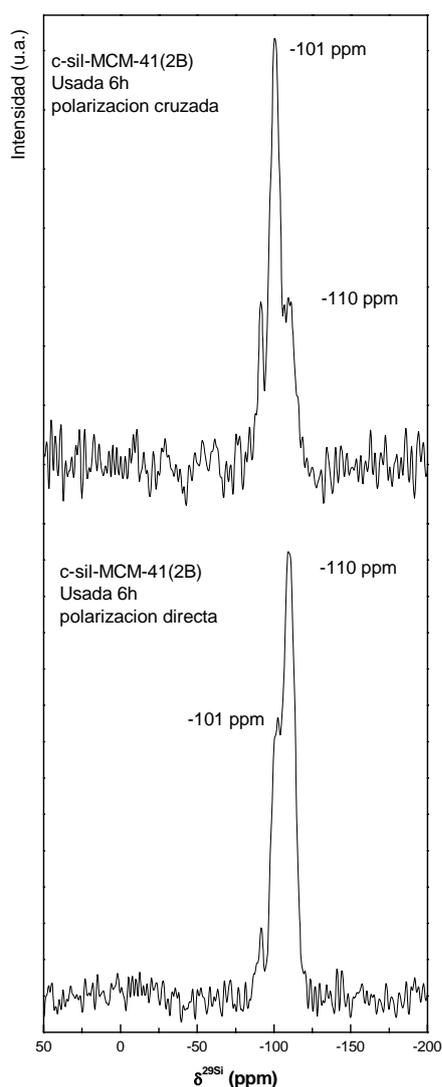


Figura 5.11. Espectro FTIR del catalizador c-sil-Fe/MCM-41(2B) usado 6 h en la SFT.

las muestras utilizadas para llevar a cabo las medidas de NMR no tienen hierro incorporado, ya que como fue explicado anteriormente la presencia del mismo le confiere a la muestra un comportamiento débilmente ferromagnético que imposibilita dichas medidas. Así, una posible interpretación de la discrepancia observada entre estas dos técnicas podría fundamentarse en que la presencia de los iones Fe^{+3} superficiales, que actúan como sitios ácidos de Lewis, provocarían una mayor acidez y en consecuencia una mayor reactividad de los hidrógenos de los grupos silanoles vecinos a los iones Fe^{+3} durante el proceso de sililación [Gervasini, 2009]. Como consecuencia de esto, la sililación llevada a cabo en presencia de los iones Fe^{+3} resultaría más efectiva

y los grupos trimetilsililo mas estables. Por lo tanto, es de esperar que en FTIR puedan verse las bandas correspondientes a estos grupos ya que pese a ser una técnica menos sensible, estas medidas se llevaron a cabo sobre las muestras que contenían hierro.

No obstante, la desaparición progresiva de los grupos trimetilsililos en ausencia del efecto estabilizante del Fe, indicaría que las condiciones de reacción utilizadas son cercanas a aquellas en las cuales estos grupos se desprenderían de la superficie.



Figuras 5.12. Espectros de ^{29}Si -NMR por polarización directa y cruzada de las muestras c-sil-MCM-41(2B) usada 6 horas en la SFT.

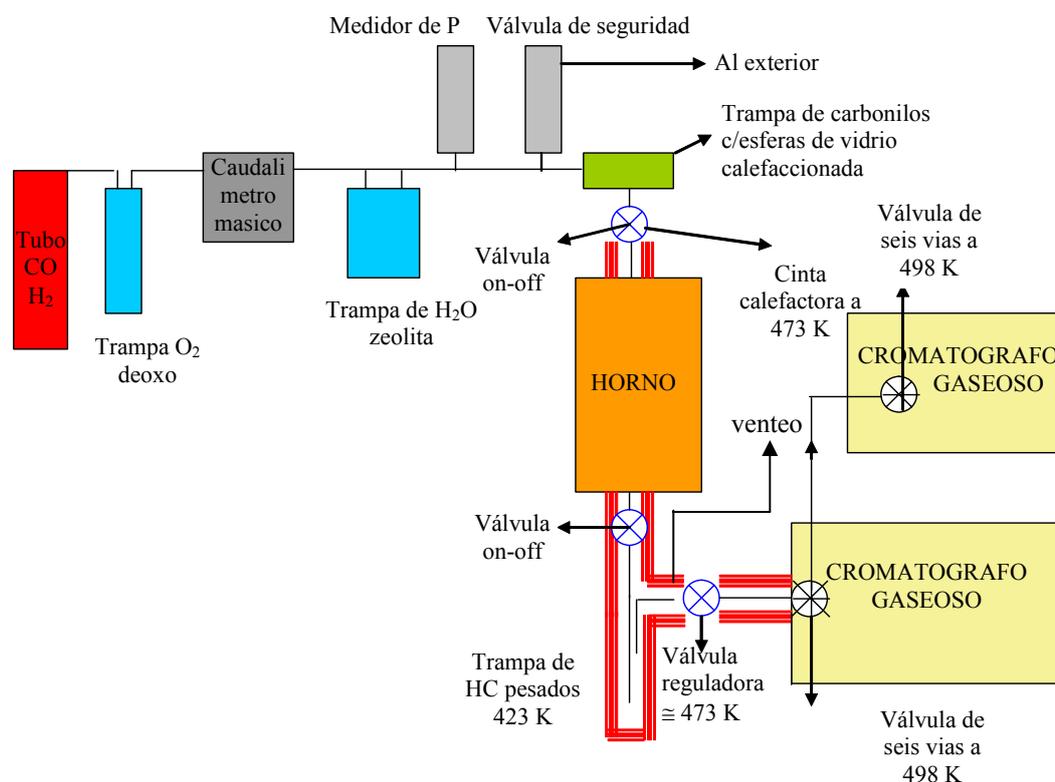
5.4 Medidas de actividad y selectividad a 20 atmósferas.

En los puntos precedentes se ha verificado que el tratamiento de sililación de un catalizador de Fe soportado produjo efectos benéficos sobre la actividad y en algunos aspectos de la selectividad en la SFT, cuando los test son realizados en condiciones de reactor diferencial a 1 atm y 703 K. Estos resultados fueron justificados sobre la base de la caracterización estructural de los sólidos frescos y usados. A continuación se impone verificar si estas mejoras se mantienen cuando los catalizadores son testeados bajo condiciones operativas típicas del proceso industrial: 20 atm y 543 K. Al igual que en los test a 1 atm se utilizaron condiciones de reactor diferencial para evitar inconvenientes adicionales como ya se ha discutido anteriormente.

Para la realización de las medidas de actividad catalítica de la SFT a 20 atm se utilizó un equipo montado por nuestro grupo de trabajo. En la Figura 5.13 se muestra un esquema del mismo.

El control de flujo de la mezcla de $H_2:CO$ con relación molar 2:1, se realiza mediante un caudalímetro másico Smart-Trak Series 100 de SIERRA Instruments.

Del mismo modo que en el equipo utilizado para las medidas a presión atmosférica, la línea de flujo de la mezcla de gas de síntesis atraviesa tres trampas antes de llegar al reactor. La primera trampa es para eliminar trazas de oxígeno que puede estar como contaminante en los gases comprimidos y que puede producir oxidaciones indeseadas de la superficie activa del catalizador dentro del reactor. La misma es una trampa marca Alltech, apta para trabajar a altas presiones. La segunda trampa esta rellena con Zeolita comercial 5A y se utiliza para retener trazas de agua. La tercera de ellas es una trampa de carbonilos cuyo fin es descomponer el $Ni(CO)_4$ y/o $Fe(CO)_5$ que pudo haberse formado entre el CO y el Ni y el Fe presentes en las aleaciones de los tubos de gases y en los conductos. La misma esta construida de idéntica manera que la descrita para el equipo de 1 atm. Previo a la entrada de gases al reactor se encuentra colocada una válvula de seguridad seteada a 25 atm, la misma descarga las eventuales sobrepresiones que pudieran producirse accidentalmente en el sistema, un transductor de presión censa de manera continua el valor real de presión de operación del sistema.



Figuras 5.13. Esquema de equipo de alta presión utilizado

Para la realización de los tests catalíticos el precursor se coloca en un reactor, el cual se ubica en el interior de un horno eléctrico provisto de termocupla y programador de temperaturas. Todos estos componentes del equipo de alta presión son idénticos al del equipo de 1 atm.

A la salida del reactor se ubica una trampa de hidrocarburos pesados calefaccionada a 423 K, en la misma quedan retenidos los HC superiores a C₂₀. Desde la salida de esta trampa y hasta la entrada al primer cromatógrafo la línea se encuentra calefaccionada y aislada térmicamente 473K. En este sector se encuentra ubicada la válvula (“back pressure”) que regula la presión dentro del reactor, también calefaccionada a 473 K, aguas debajo de la misma la presión es de 1 atm. Entre el reactor y el cromatógrafo existe un filtro de material particulado para evitar que un posible desprendimiento de catalizador dañe las válvulas de inyección de seis vías de los cromatógrafos.

La corriente de gases proveniente del reactor se inyecta a un primer cromatógrafo mediante una válvula de seis vías, donde son analizados los HC de C₇-C₂₀. Para este análisis se utilizó una columna marca HP-1 de 30 m de longitud, 0.53 DI y 2.65 μm film. Las condiciones de análisis se muestran en la Tabla 5.6.

La corriente de gases que sale de la válvula de 6 vías de este primer cromatógrafo, previo paso por un condensador a 253 K para se retener HC superiores a C₇, se inyecta en un segundo cromatógrafo. Este es el mismo que se utilizó para las medidas realizadas a 1 atm. Tanto el equipo como las condiciones de operación fueron descritos en el Capítulo anterior sección 4.3. La cuantificación e identificación de los productos se llevó a cabo utilizando la metodología descrita en el Capítulo 4.

La unidad de reacción fue operada a una presión total de 20 atm y en todos los ensayos la masa de catalizador utilizada fue del orden de 400 mg, la relación de alimentación fue de 2:1 (H₂:CO), el caudal total fue de 20 cm³/min, con una velocidad espacial volumétrica de 1176 h⁻¹.

Tabla 5.6 - Condiciones para los análisis por cromatografía.

Parámetro	FID
Temperaturas	Válvula 6 vías: 523 K
	Inyector: 523 K
	Detector: 523 K
Programa de temp para columna	<pre> graph LR A[333K, 10min] -- 5K/min --> B[523K, 40min] </pre>
Caudales de Gases	-Llama: H ₂ : 32 cm ³ /min Aire: 220 cm ³ /min
	-Make up: N ₂ : 25 cm ³ /min
	-Carrier: H ₂ : 1.5 cm ³ /min (split 1/10)

Los catalizadores se activaron en el mismo reactor previo a la SFT. La activación se realizó con gas de síntesis a presión atmosférica, calentando desde temperatura ambiente hasta 543 K con una velocidad de calentamiento de 3.1 K/min. Durante este proceso los gases de salida del reactor fueron venteados al exterior ya que la “back pessure” no permite el flujo de gases por debajo de la presión de trabajo seleccionada.

Una vez finalizada la activación se cerró la válvula de venteo y se dejó que el equipo alcance la presión de trabajo. Este proceso demoró 30 min. Transcurrido dicho lapso se comenzó con los análisis cromatográficos, los cuales se prolongaron durante 26 h. Las evaluaciones de conversión demostraron que la misma permanece constante en ambos catalizadores luego de 5 h de reacción.

En la Tabla 5.7 se reportan los valores de producción de HC por gramo de Fe, conversión de CO, porcentaje de metano y relación olefinas/parafinas hasta C₆ para ambos catalizadores al cabo de 24 h de reacción a 20 atm y 543 K. Puede observarse que, al igual que en los test llevados a cabo a presión atmosférica, el catalizador sililado posee mayor conversión de CO, mayor producción de HC/gFe y menor selectividad hacia CH₄. Con respecto a la relación olefinas/parafinas, debe considerarse que estos test catalíticos no fueron realizados a isoconversión. Sin embargo, teniendo en cuenta que cuanto mayor es la conversión de CO menor es la producción de olefinas, es posible inferir que c-sil-Fe/MCM-41(2B) es más selectivo hacia la producción de estas.

Tabla 5.7. Resultados de los test catalíticos a 20 atm.

<i>Catalizador</i>	<i>c-Fe/MCM-41(1B)</i>	<i>c-sil-Fe/MCM-41(2B)</i>
Producción de HC/g de Fe	4.7 x 10 ¹⁸	6.1 x 10 ¹⁸
Conversión de CO (%)	2.4	3.7
S _{CH4} (%)	22	17
Olef/Par hasta/C ₆ sin C ₁	0.7	1.0

Es interesante destacar que las diferencias de conversión de CO y producción de HC/gFe entre ambos catalizadores a 20 atm se mantienen en valores muy similares a los reportados a 1 atm: 54% vs 50% en X_{CO} y 30% vs 30% en producción de HC/gFe, respectivamente.

En la Figura 5.14 se muestra el diagrama de selectividades de ambos catalizadores donde $Si(\%)$ se definió de igual forma que en la sección 5.2.1. Debido a las condiciones de análisis cromatográfico empleadas fue posible desagregar las composiciones entre olefinas y parafinas solo en el rango C_2-C_6

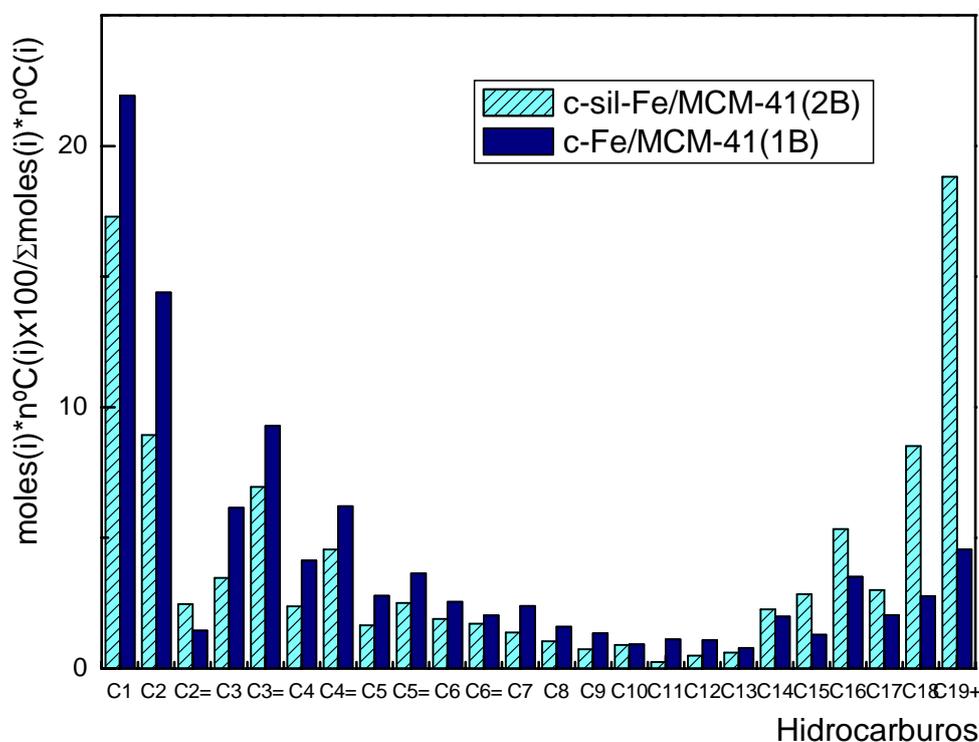


Figura 5.14. Diagrama de selectividades para ambos catalizadores a 20 atm.

En esta Figura puede observarse que ambos catalizadores muestran una distribución porcentual de productos con dos comportamientos diferentes en función del número de carbonos. Así, en el rango C_1-C_{10} , se produce un decrecimiento de los

porcentajes cuando aumenta el peso molecular. Sin embargo, desde C_{11} hasta C_{19+} esta tendencia se revierte. Este comportamiento es más notorio en el catalizador sililado, indicando la mayor tendencia de este a producir crecimiento de cadena. Otro aspecto a destacar es el notorio descenso de la selectividad hacia CH_4 que experimentan ambos catalizadores al aumentar la presión (comparar con la Figura 5.5). Este comportamiento es coherente con los hallazgos previos obtenidos en catalizadores másicos (ver Tabla 1.3 del Capítulo 1).

En la Figura 5.15 se representan los valores del logaritmo natural de la fracción másica de cada HC dividida por el número de átomos de C (n) vs ($n-1$). De acuerdo con lo explicado en el Capítulo 1, ítem 1.1.4, si el modelo de Anderson-Shulz-Flory fuese adecuado para representar el comportamiento de estos sistemas, debiera obtenerse una línea recta de pendiente negativa, a partir de la cual se obtendría la probabilidad de crecimiento de cadena α . Sin embargo, en ambos catalizadores el modelo solo resulta adecuado hasta C_{10} . Por lo tanto, carece de significado la obtención de un valor de α .

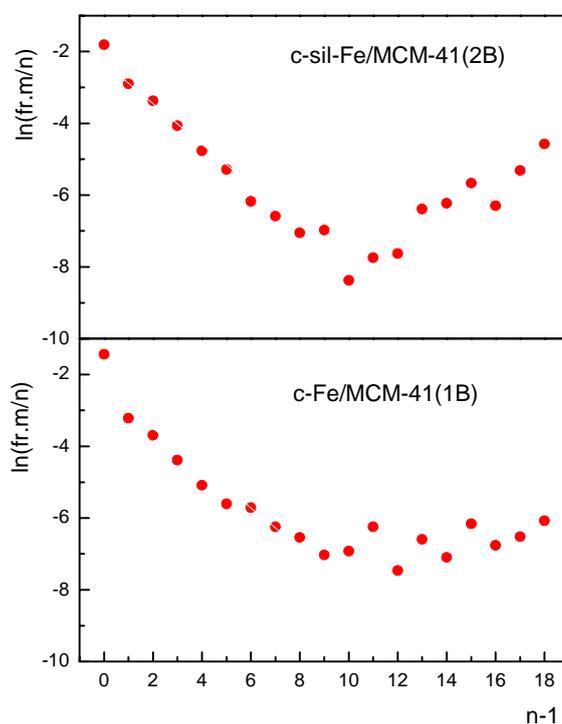


Figura 5.15. Representación del ln de la fracción másica de cada HC/ n° de carbono (n) vs $n-1$

Finalmente, en la Figura 5.16 se muestran las mismas distribuciones de productos pero agrupadas en los “cortes” más comunes de acuerdo a su uso industrial: metano (C₁), gases livianos (C₂-C₄), gasolinas (C₅-C₁₂), diesel (C₁₃-C₁₈) y ceras (C₁₉₊). En dicho gráfico puede visualizarse que el aumento de la hidrofobicidad superficial conduce a un aumento de la fracción diesel y de ceras.

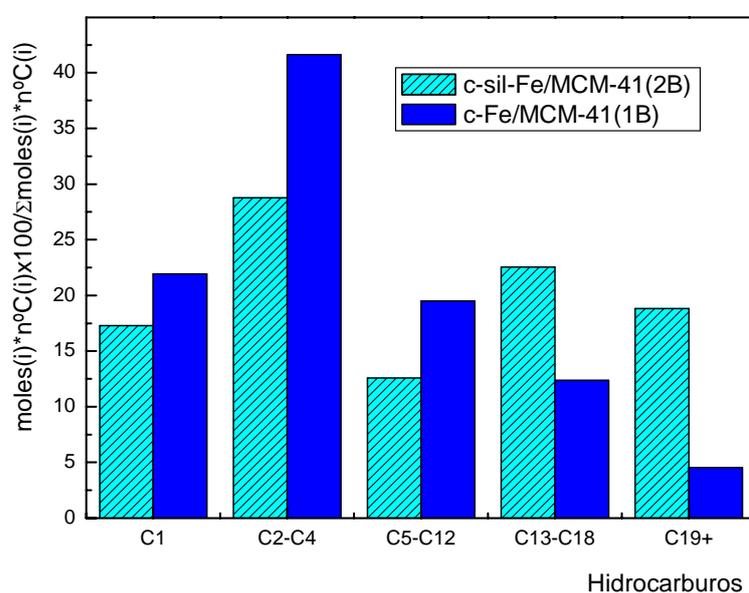


Figura 5.16. Distribución de productos según los “cortes” de uso industrial.

5.5 Conclusiones

Los dos sistemas Fe/MCM-41, sililado y sin sililar, fueron evaluados catalíticamente en condiciones de reactor diferencial a 1 atm y 703K. Los ensayos de DRX y FTIR sobre dichos sólidos permitieron confirmar que la estructura mesoporosa de los soportes y la diferencia de hidrofobicidad se mantiene luego de su uso en la SFT.

Los test catalíticos permitieron determinar que la mayor hidrofobicidad del sistema c-sil-Fe/MCM-41(2B) condujo a un aumento del 50% de la conversión de CO y del 30 % en la producción de HC/g de Fe, lo cual permite inferir un mayor crecimiento de cadena hidrocarbonada. Además, cuando los ensayos se realizaron en condiciones de isoconversión este sólido produjo una mayor relación de olefinas a parafinas y un menor porcentaje de metano. Este resultado evaluado en conjunto con la verificación de que el catalizador sin sililar muestra una mayor presencia de reacciones secundarias, permite deducir que la WGS sería la reacción secundaria predominante en el sistema c-Fe/MCM-41(1B), debido a su mayor capacidad hidrogenante.

El empleo de la espectroscopia Mössbauer sobre los catalizadores usados permite determinar la existencia de un segundo efecto: la mayor hidrofobicidad disminuye el grado de difusión de especies de Fe^{2+} hacia el interior de las paredes del soporte, permitiendo que la cantidad de especies activas se triplique con respecto al sólido no sililado. Este efecto ventajoso, se suma a aquel que conduce a una menor cantidad de sitios activos cubiertos y/u oxidados por efecto del agua adsorbida.

La mayor cantidad de sitios activos disponibles fue confirmada por la detección de C_α a través de los ensayos de TPH. Esta técnica también permitió determinar que el sistema sililado condujo a un incremento de la reacción secundaria de Boudouard.

Finalmente, resulta de suma importancia destacar que cuando ambos catalizadores fueron testeados en condiciones de reactor diferencial pero con variables operativas propias del proceso industrial, 20 atm y 543 K, se mantuvieron todas las mejoras producidas por el tratamiento de sililación aunque con un mayor crecimiento de cadena (C_{19+}) y menor producción de CH_4 . Por otra parte, el aumento de hidrofobicidad también conduce a un importante incremento en la fracción diesel ($\text{C}_{13}\text{-C}_{18}$).

Referencias

- Amelse, J. A., Schwartz, L. H., and Butt, J. B., *J. Catal.* 72 (1981) 95.

-
- Bezemer, G.L., Bitter, J.H., Kuipers, H.P.C.E., Oosterbeek, H., Holewijn, J.E., Xu, X., Kapteijn, F., van Dillen, A.J., de Jong, K.P., *J. Am. Chem. Soc.* 128 (12) (2006) 3956.
 - Berry F.J., Skinner S., Thomas M.F., *J. Phys.:Condens. Matter.* 10, (1998) 215-220.
 - Blasco, T., Cambor, M.A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J.M., Martinez, A., *J Phys Chem B* 1998;102:75–88.
 - Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J.A., Khammouma, S., Topsøe, H., *J. Catal.* 37 (1975) 486.
 - Butt, J. B., “Fundamentals and Applications of Fischer-Tropsch Synthesis,” AICHE Spring National Meeting, Orlando, FL (1990).
 - Cambor, M.A., Corma, A., Esteve, P., Martinez, A., Valencia, S., *Chem Commun* 1997;8:795–6.
 - Clausen B.J., Topsøe H. and Mørup S. *Appl. Catal.*, 48 (1989), 327-339.
 - Dalai, A.K., Das, T.K., Chaudhari, K.V., Jacobs, G., Davis, B.H., *Applied Catalysis A: General*, 289 (2005) 135–142
 - Davies, B.H., *Catal. Today*, 84 (2003) 83-98
 - Dry, M.E., *Catal. Today*, 6 (1990) 183–207
 - Dwyer, D.J., Hardenbergh, J.H., *J. Catal.* 87 (1984) 66–76.
 - Eliason, S.A.; Bartholomew, C.H. In “Catalyst Deactivation 1997”; Bartholomew, C. H., Fuentes, G. A., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier: Amsterdam, 1997; Vol. 111, p 517.
 - Gervasini, A., Messi, C., Carniti, P., Ponti, A., Ravasioe, N., Zaccheria, F., *J Catal.*, 262 (2009) 224–234.
 - Gracia, J.M., Prinsloo, F.F., Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* 133 (2009) 257.
 - Huo, Ch-F, Li, Y-W, Wang, J., Jiao, H., *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14713.
 - Iglesia, E., Reyes, S.C, Madon, R.J., Soled, S.L., *Adv. Catal.* 39 (1993) 221
 - Jimmerman, W.H., Bukur, D.B., *Can. J., J. Chem. Eng.* 68 (1990) 292.
 - Joo, J., Hyeon, T. and Hyeon-Lee, J., *Chem. Commun.* (2000) 1487–1488

-
- Liaw, S-J, Davis, B.H., Topics in Catalysis 10 (2000) 133-139.
 - Lin S.Ch., Phillips, J., J. Appl. Phys., 58 (5) (1985) 1943
 - Liu, Y., Teng, B-T, Guo, X-H, Lia, Y., Chang, J., Tian, L., Hao, X., Wang, Y., Xiang, H-W, Xu, Y-Y., Li, Y-W, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 272 (2007) 182–190.
 - Matsumoto, H., Bennett, C.O., J. Catal. 53 (1978) 331.
 - Niemantsverdriet, J.W., van der Kraan, A.M., van Dijk, W.L., van der Baan, H.S., J. Phys. Chem. 84 (1980) 3363–3370.
 - Ojeda, M., Pérez-Alonso, F.J., Terreros, P., Rojas, S., Herranz, T., Granados, M.L., Garcia Fierro, J.L., Langmuir 2006, 22, 3131-3137
 - Pijolat, M., Perrichon, V., Bussiére, P., J. Catal. 107 (1987) 82.
 - Raje, A.P., Davies, B.H., Catal.Today, 36 (1997) 335-345
 - Röper, M., Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysis in C₁ Chemistry, Ed. W. Keim, 4 (1983) 41.
 - Ryczkowski, J., Goworek, J., Gac, W., Pasiieczna, S., Borowiecki, T., Thermochemica Acta 434 (2005) 2-8.
 - Schulz, H., Claeys, M., Harms, S., Stud. Surf. Sci. Catal. 107 (1997) 193–200
 - Shi, L., Chen, J., Fang, K., Sun, Y., Fuel 87 (2008) 521–526
 - Shroff, M.D., Kalakkad, D.S., Coulter, K.E., Kohler, S.D., Harrington, M.S., Jackson, N.B., Sault, A.G., Datye, A.K., J of Catal., 156 (1995) 185-207 .
 - Vandenberghe, R.E., De Grave, E., Landuydt, C., Bowen, L.H., Hyperfine Interactions, 53 (1990) 175
 - van der Laan, G.P., Beenackers, A.A.C.M., Appliedd Catalysis. A: Gen. 193 (2000) 39.
 - Vosloo, A. C., Fuel Proc. Tech., 71(1-3) (2001) 149-155.
 - Wagstaff, N., Prins, R., J. Catal., 59, 3 (1979) 434-445.
 - Xu, J., Bartholomew, C., J. Phys. Chem.B, 2005, 109, 2392-2404.
 - Zhao, X.S., Lu, G.Q., J.Phys.Chem.B 102 (1998) 1556-1561.

Conclusiones Generales

En el presente trabajo de Tesis se ha demostrado que es posible controlar el tamaño medio y el ancho de la distribución de los cristales de fase activa de un catalizador de Fe incluyendo dichas especies en el interior de los canales de un soporte mesoporoso denominado MCM-41. La metodología de preparación de los sistemas catalíticos resultó reproducible y ha permitido que los tamaños medios de fase activa obtenidos sean del orden de los 3 nm, con lo cual ha resultado posible eliminar la influencia de la “sensibilidad a la estructura” sobre los resultados catalíticos en la SFT. Este logro permitió preparar dos partidas de catalizadores con idénticas propiedades estructurales. Posteriormente, una de ellas fue modificada superficialmente por medio de un tratamiento de sililación. De esta manera se logró que la única diferencia entre dichas partidas sea el diferente grado de hidrofobicidad superficial.

El mayor grado de hidrofobicidad del sólido sililado condujo a una mayor repulsión de las moléculas de agua generadas como subproducto de la SFT. Como consecuencia de este fenómeno se disminuye el bloqueo y/o la reoxidación de sitios activos, se reduce el grado de avance de la reacción secundaria de WGS y se disminuye la cantidad de iones Fe^{2+} que difunden al interior de las paredes del soporte, aumentándose el número de sitios activos. Como consecuencia de estos efectos el catalizador modificado superficialmente resultó más activo, produjo mayor crecimiento de cadena hidrocarbonada, mayor porcentaje de olefinas y menor cantidad de metano. Resulta importante mencionar que todas estas mejoras del desempeño catalítico siguen registrándose cuando los catalizadores son testeados en condiciones de reactor diferencial pero con variables operativas propias del proceso industrial: 20 atm y 543 K.

Las conclusiones obtenidas en esta Tesis permiten proponer que resultaría interesante llevar adelante estudios de modificación superficial de catalizadores másicos de Fe, del tipo comercial. Esta es un área que aparece como inexplorada en la bibliografía dedicada a la búsqueda de mejoras en la actividad y la selectividad de los catalizadores de Fe utilizados en la SFT. Si bien es cierto que no resulta aconsejable una

extrapolación directa de los resultados del sistema Fe/MCM-41 a sólidos másicos del tipo de los usados industrialmente, es posible inferir que seguramente un aumento del grado de hidrofobicidad superficial deberá reflejarse en un incremento de la actividad y en una mejora de ciertos aspectos de la selectividad.

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.

El efecto Mössbauer consiste en la absorción o emisión nuclear resonante de rayos gamma (γ) 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, pero el más estudiado es el ^{57}Fe porque la transición de este núcleo es óptima para la aplicación del efecto dado que se puede observar hasta a temperatura ambiente.

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 γ de energía, E_γ . 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 γ 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 (τ), 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 γ 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 γ 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 γ . En el caso del ^{57}Fe se utiliza como fuente emisora el ^{57}Co . Este isótopo decae, con un período de semidesintegración de 270 días, a un estado excitado de ^{57}Fe , el cual decae rápidamente (con una vida media de $\cong 10^{-8}\text{s}$) generando el cuanto γ de 14.4 keV necesario para producir la absorción resonante en la muestra a estudiar. Puede verse, entonces, que una 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 γ emitido no es exactamente igual a la diferencia de energía de los niveles del absorbente. Para compensar esas ligeras variaciones de energía en la espectroscopia Mössbauer se suele aplicar a la fuente una velocidad adecuada, para que por efecto Doppler aumente o disminuya la energía del cuanto γ 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 γ 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 espectroscopia Mössbauer. Los parámetros más importantes que se pueden medir con esta técnica, provenientes de estas interacciones son el corrimiento isomérico (IS o δ , en mm/s), el desdoblamiento cuadrupolar (QS o Δ , en mm/s) y el desdoblamiento magnético o campo hiperfino magnético (H, en Tesla):

El corrimiento isomérico (δ): 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}Fe suele ser Fe metálico ($\alpha\text{-Fe}$).

El desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (Δ): 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}Fe o ^{119}Sn , el estado excitado se desdobra en dos subniveles, $m_1 = \pm 1/2$ y $m_1 = \pm 3/2$. 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 1). 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.

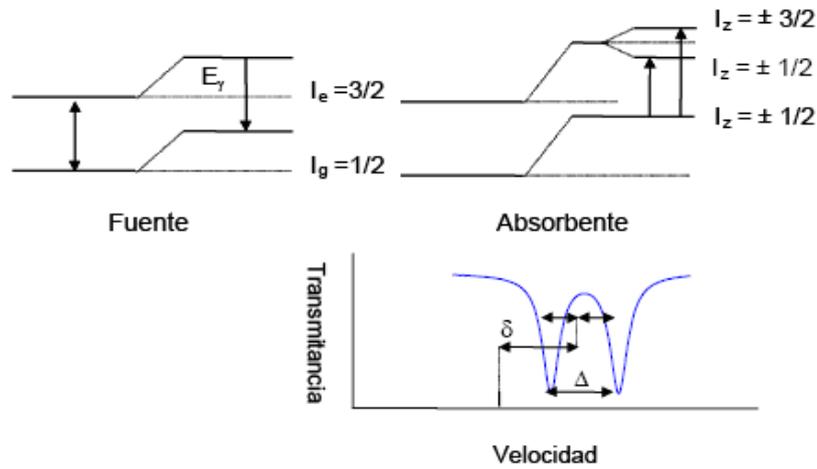


Figura 1 - Esquema del desdoblamiento cuadrupolar

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}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).

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 espectroscopia 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.

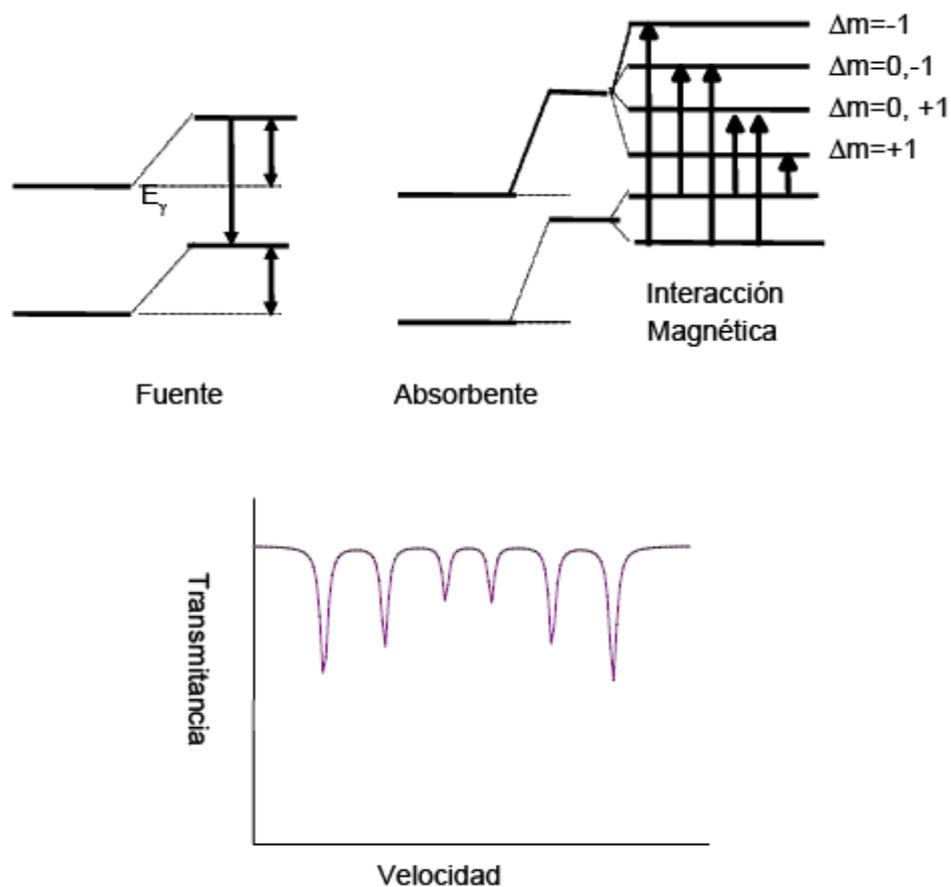


Figura 2 - Esquema de la interacción magnética hiperfina en un núcleo con $I_g=1/2$ y $I_e=3/2$.

Equipo Utilizado:

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}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^2 . 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 3 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.

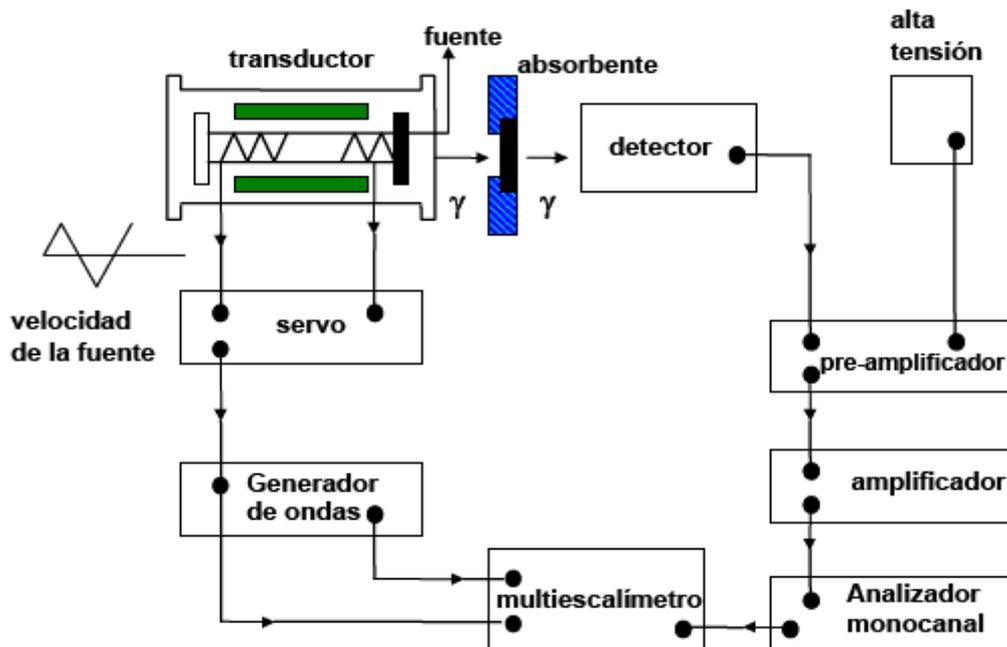


Figura 3 - Esquema de la instrumentación usada para el registro de los diferentes espectros Mössbauer

Bibliografía

- Greenwood, N.N., Gibb, T.C., “Mössbauer Spectroscopy”, Chapman & Hall, London (1971).
- Dumesic J.A., Topsøe H., Adv. Catal. 26 (1977) 121.
- Topsøe H., Dumesic J.A., Mørup S. in “Applications of Mössbauer Spectroscopy”, R.L. Cohen (Ed.) Vol II Academic Press, New York (1979).
- Berry F.J. in “Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts”, J.L.G. Fierro (Ed.) Part. A, Elsevier, Amsterdam (1990) 299.
- Cohen R. L., “Elements of Mössbauer Spectroscopy and Applications of Mössbauer Spectroscopy” 1, Cohen R.L. (Ed), Academic Press, New York (1976) 32.
- Solomon E.I., Lever A.B.P., “Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy” cap. 3, Volume 1: Methodology, John Wiley & Sons Inc. (1999).

Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido

En los primeros años desde su descubrimiento en 1946, la RMN es utilizada por los físicos para medir momentos magnéticos, hasta que el hallazgo de los desplazamientos químicos en los años cincuenta la convirtió en una herramienta muy poderosa para el estudio de la estructura molecular. Durante los años sesenta, coincidiendo con la comercialización de equipos con imanes superconductores y de transformada de Fourier al final de la década, la RMN se convirtió en una técnica fundamental para el estudio de muestras líquidas y disoluciones en los laboratorios de química orgánica. Sin embargo, su éxito no fue completo, ya que las sustancias sólidas tenían que disolverse o fundirse previamente para poder acceder a la información química.

Un espectro de RMN convencional de un líquido o una disolución está formado por señales muy estrechas y bien resueltas que contienen información molecular. Sin embargo, un experimento similar con un sólido produce señales muy anchas, que pueden llegar a ser de varios kHz o incluso MHz, lo que impide la obtención de información de manera sencilla. Este ensanchamiento implica, además, una pérdida de sensibilidad, especialmente cuando se estudian núcleos poco abundantes como, por ejemplo, el ^{13}C (1.1 %). La diferencia en la forma de línea de sólidos y líquidos proviene de la diferente movilidad de las moléculas. En estado líquido o en disolución, las moléculas se reorientan muy rápidamente promediando las interacciones anisótropicas, que están presentes en muestras sólidas. De este modo, la obtención de espectros de alta resolución de sólidos exige la aplicación de técnicas especiales.

La idea de Andrew (1958) y Lowe (1959) para suplir la insuficiencia de movimiento molecular en sólidos fue la rotación macroscópica de la muestra. Estos autores mostraron que si una muestra sólida se gira suficientemente rápido alrededor de un eje que forma un ángulo de 54.7° con la dirección principal del campo magnético externo, denominado ángulo mágico, el ensanchamiento dipolar se promedia y se pueden obtener espectros de alta resolución. En este Apéndice nos referiremos en ocasiones al *giro al ángulo mágico* como MAS, del inglés “magic angle spinning”. Los

requerimientos técnicos para girar la muestra a una frecuencia de varios kHz eran desalentadores para la época, pero alrededor del año 1970 los problemas esenciales, tanto experimentales como teóricos, del MAS estaban resueltos. A pesar de ello, esta técnica no ganaba popularidad y algunos científicos, decepcionados, desarrollaron métodos alternativos de estrechamiento de líneas actuando sobre la secuencia de pulsos, lo que no precisaba del giro de la muestra. Sin embargo, estos métodos resultaron ser complicados y de difícil aplicación para los químicos, mostrándose posteriormente la aplicabilidad del MAS a la solución de problemas químicos.

En 1975 Schaefer y Stejskal combinaron el MAS con un método de transferencia de magnetización conocido como polarización cruzada (CP del inglés “*cross polarization*”), que daba solución a un gran número de problemas, permitiendo la obtención de espectros de ^{13}C de alta resolución con su abundancia natural en muestras sólidas, aprovechando la polarización del protón. El CP/MAS pronto ganó reconocimiento entre los químicos y se convirtió en un método de rutina para sólidos orgánicos e inorgánicos.

Durante los años ochenta, después de ^{13}C , el ^{29}Si (4.7 % abundancia natural, $I = 1/2$) fue el siguiente núcleo estudiado extensivamente por alta resolución en sólidos.

En este Apéndice vamos a revisar brevemente las fuentes de ensanchamiento de línea en los espectros de RMN de sólidos, y las técnicas más generales para eliminarla o disminuirla, que con frecuencia son suficientes para la mayoría de las aplicaciones. Las interacciones anisótropas que producen los ensanchamientos de línea en sólidos son: acoplamiento dipolar, anisotropía de desplazamiento químico e interacciones cuadrupolares.

Acoplamiento dipolar heteronuclear

Los acoplamientos dipolares heteronucleares están provocados por las interacciones directas entre los momentos magnéticos asociados a dos núcleos diferentes, I y S, en el sólido. Por convención los espines nucleares I hacen referencia a

los más abundantes y los S a los de menor abundancia natural. En el caso más general, consideraremos el ^1H núcleo $I=1/2$, y como $S=1/2$ el ^{13}C o el ^{15}N .

En presencia de un campo magnético externo B_0 los spines estarán alineados paralela ($m_I = + 1/2$) o antiparalelamente ($m_I = - 1/2$) al campo externo. Los núcleos I y S poseen un momento magnético nuclear que produce un campo magnético local, pequeño comparado con B_0 , sobre los otros espines que se encuentran en su entorno próximo. El campo magnético producido por los espines I se añadirán o se restarán al campo B_0 sentido por el spín S, dependiendo de su orientación, modificando así su frecuencia de resonancia. El grado en que el espín I modifica el campo experimentado por el spín S, va a estar determinado por la magnitud del acoplamiento dipolar heteronuclear, que viene representado por el Hamiltoniano de la ecuación (1):

$$H_{IS} = -d(3\cos^2 \theta - 1)I_z S_z \quad (\text{ec. 1})$$

siendo I_z y S_z la componentes en el eje z de los operadores del momento angular de spín nuclear I y S, respectivamente; y d la constante de acoplamiento dipolar (en rad s^{-1}) que describe la ecuación (2):

$$d = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{h\gamma_I\gamma_S}{2\pi r_{IS}^3} \quad (\text{ec. 2})$$

donde r_{IS} es la distancia internuclear, $\mu_0 =$ permeabilidad en el espacio libre, y γ_I y γ_S las constante giromagnéticas de los spines I y S, respectivamente. El ángulo θ describe la orientación del vector internuclear r_{IS} respecto a la dirección del campo magnético externo. Puesto que la magnitud del acoplamiento dipolar entre dos spines nucleares depende de la distancia internuclear, ésta es una interacción a través del espacio y no precisa del enlace químico. Por ello, a diferencia del acoplamiento J que requiere la presencia de enlaces químicos, se puede producir entre núcleos de moléculas diferentes.

El análisis del Hamiltoniano que describe el acoplamiento permite deducir las siguientes propiedades:

i) El acoplamiento dipolar es independiente de B_0 .

ii) La magnitud del acoplamiento es directamente proporcional a las constantes giromagnéticas; el núcleo de mayor momento magnético induce campos magnéticos más fuertes, y por lo tanto un mayor acoplamiento dipolar.

iii) El acoplamiento dipolar es proporcional a r_{IS}^{-3} , y por lo tanto disminuyen rápidamente con la distancia internuclear.

iv) La magnitud del acoplamiento dipolar depende de la orientación del vector internuclear con respecto al campo magnético externo B_0 : es máximo para $\theta = 0$ y desaparece para $\theta = 54.7^\circ$, que es el ángulo mágico

La dependencia angular del acoplamiento dipolar confiere un carácter diferente a los sólidos y los líquidos. Las moléculas en disolución se reorientan rápidamente y promedian el término $(3\cos^2\theta - 1)$ a 0. En cambio en una muestra sólida, aunque contiene muchos cristales orientados al azar, el vector internuclear no varía con el tiempo, y la frecuencia de resonancia de cada uno de los cristales depende de su orientación con respecto al campo magnético externo.

Supongamos un cristal con pares de núcleos aislados, es decir distantes unos de otros. Cada uno de estos dos espines crea, a nivel de su vecino, un campo local que modifica su frecuencia de resonancia en ausencia de interacciones dipolares, apareciendo dos componentes a: $\omega_0 \pm \omega_d = \omega_0 \pm \frac{1}{2} d (3 \cos^2\theta - 1)$ dependiendo de que la orientación relativa de los espines sea paralela o antiparalela a B_0 (el término $I_z S_z$ da energías negativas y positivas respectivamente). En una muestra policristalina, donde están presentes todas las orientaciones posibles con respecto a B_0 , se obtiene un espectro como el que se muestra en la Figura 1. Las dos componentes complementarias forman lo que se denomina el doblete de Pake, y proceden de la diferencia de energía dependiendo de que la orientación relativa de los espines I y S sea paralela o antiparalela. La intensidad de la señal a una frecuencia específica refleja la abundancia de los cristales que tienen una orientación dada con respecto a B_0 y que por lo tanto dan origen a esa señal. Por ejemplo, los picos singulares en el doblete de Pake corresponden a

crystalitos para los que el vector internuclear I-S es perpendicular a B_0 . Los dos extremos menos intensos corresponden a los relativamente pocos cristales cuyo vector internuclear apunta hacia los polos (paralelo al campo externo). Hay también una orientación a la que la frecuencia de resonancia de los cristales no se altera por el acoplamiento heteronuclear, es el ángulo mágico $\theta = 54.7^\circ$, para el que $(3 \cos^2\theta - 1) = 0$.

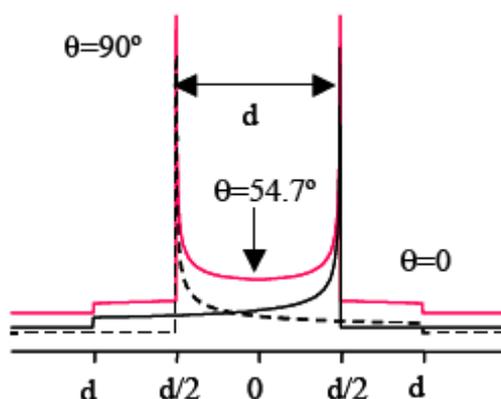


Figura 1: Doblete de Pake para dos espines con acoplamiento dipolar en una muestra en polvo

Desacoplamiento dipolar heteronuclear

Las fuentes de ensanchamiento dominantes en los espectros de ^{13}C (abundancia natural del 1.1 %,.) de moléculas orgánicas sólidas son los acoplamientos dipolares con los ^1H que están en sus proximidades, y que presentan una abundancia natural del 100 %. Una constante de acoplamiento dipolar típica para un par ^1H - ^{13}C enlazado a una distancia de aproximadamente 1 Å es de unos 30 kHz.

El desacoplamiento de espín con onda continua se utiliza muy frecuentemente para eliminar acoplamientos heteronucleares en espectroscopia de RMN de sólidos, especialmente en los espectros de ^{13}C . El procedimiento consiste en irradiar continuamente a la frecuencia del protón durante la adquisición de la FID del ^{13}C . Aplicando continuamente pulsos de radio frecuencia se produce la rotación del espín

nuclear del protón entre sus estados “spín up” y “spín down”, la orientación promedio de los momentos magnéticos del protón tienden a cero y el acoplamiento dipolar se promedia a cero (lo mismo ocurre para el acoplamiento J).

Acoplamiento dipolar homonuclear

El acoplamiento dipolar homonuclear es el resultado de la interacción entre campos magnéticos producidos por spines nucleares vecinos similares. A diferencia del acoplamiento heteronuclear, en este caso dos spines similares son capaces de experimentar transiciones “flip-flop” sin cambios de energía; un spín se orienta hacia arriba e induce que el acoplado se oriente hacia abajo. Para considerar estas interacciones se incluye un término extra en el Hamiltoniano, que adquiere la siguiente forma:

$$H_{IS} = -d(3\cos^2\theta - 1)(3I_{1z}I_{2z} - (I_1 \bullet I_2)) = -\frac{1}{2}d(3\cos^2\theta - 1)(2I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2}(I_1^+I_2^- + I_1^-I_2^+)) \quad (\text{ec. 3})$$

De esta manera, $I_1^+ I_2^-$ y $I_1^- I_2^+$ dan lugar a un intercambio de momento angular de spín entre dos spines acoplados cualesquiera cuyas frecuencias de resonancia se solapan, conservándose la energía del sistema. Cuando dos spines semejantes tienen desplazamiento químicos muy diferentes, de manera que no hay solapamiento entre sus frecuencias de resonancia, ya no se pueden producir transiciones con conservación de la energía y el Hamiltoniano adopta la forma del heteronuclear.

Tal vez, el mayor impacto de las interacciones dipolares homonucleares se produzca en la RMN de ^1H , ya que la intensidad del acoplamiento dipolar homonuclear entre dos protones puede alcanzar los 100 kHz debido a su elevada relación giromagnética. Esto unido a la alta abundancia de protones en la mayoría de sistemas orgánicos, resulta en una red de protones fuertemente acoplados, muy difíciles de desacoplar. Como resultado, los espectros de RMN de protón típicos consisten en una única señal con una anchura de línea de 50 kHz. Aunque MAS ayuda a reducir la anchura de línea, es difícil obtener señales con alta resolución, incluso a las velocidades de giro actuales (30 kHz).

Anisotropía de desplazamiento químico

La anisotropía de desplazamiento químico, a la que también nombraremos como CSA del inglés “chemical shift anisotropy”, proviene de la interacción del campo magnético externo B_0 con los electrones que rodean el núcleo, que también poseen momento magnético. Los campos magnéticos secundarios débiles que se generan se suman o restan a B_0 , modificando el campo magnético que siente el núcleo y por lo tanto su frecuencia de resonancia. Esto es lo que se denomina “apantallamiento” y da lugar al desplazamiento químico.

La dependencia del desplazamiento químico o anisotropía con la orientación respecto al campo B_0 puede ser muy marcada. La CSA resulta del hecho de que los átomos en las moléculas raramente poseen una distribución de electrones con simetría esférica; en su lugar, la densidad electrónica tiene más bien forma de elipsoide. El grado en el que la densidad de electrones afecta la frecuencia de resonancia de un núcleo depende de la orientación de la nube de electrones (y por lo tanto de la molécula) con respecto a B_0 . De esta manera, el apantallamiento asociado con un núcleo ya no puede ser descrito por un número, sino que se precisa un tensor de segundo rango representado por una matriz 3 x 3. Es posible definir σ con respecto a un sistema de ejes, denominado el *sistema principal de ejes*, elegido de manera que el tensor σ sea diagonal. Los números que se encuentran en la diagonal son los *valores principales* del tensor apantallamiento, σ_{xx}^P , σ_{yy}^P , σ_{zz}^P , de manera que σ_{xx}^P , por ejemplo, es el valor principal asociado con el eje x del sistema principal de ejes.

Por ejemplo, el tensor apantallamiento de un núcleo en un sitio de simetría axial posee un sistema de ejes principales cuyo eje z coincide con el eje de simetría, y los valores principales son tales que: $\sigma_{xx}^P = \sigma_{yy}^P \neq \sigma_{zz}^P$. Expresándolo en forma de desplazamiento químico, que es el parámetro que medimos en el espectro: $\delta_{xx}^P = \delta_{yy}^P \neq \delta_{zz}^P$.

Los tres valores principales del tensor desplazamiento químico se expresan frecuentemente en función del δ_{iso} , la anisotropía δ_{aniso} , y el parámetro de asimetría η :

$$\begin{aligned}\delta_{iso} &= \frac{1}{3}(\delta_{XX}^P + \delta_{YY}^P + \delta_{ZZ}^P) \\ \delta_{aniso} &= \delta_{ZZ}^P - \delta_{iso} \\ \eta &= \frac{\delta_{YY}^P - \delta_{XX}^P}{\delta_{ZZ}^P}\end{aligned}\quad (\text{ec. 4})$$

El Hamiltoniano que describe la interacción de apantallamiento es:

$$H_{CS} = \gamma I_z \sigma_{ZZ}^{lab} B_0 \quad (\text{ec. 5})$$

Donde z es el eje z del sistema de ejes del laboratorio. Hay que destacar que sólo es necesaria la componente zz del tensor de apantallamiento. La interacción de apantallamiento no genera campos oscilatorios perpendiculares a B_0 , que podrían afectar el sistema de espines. Por lo tanto esta interacción es *heterogénea*; es independiente del tiempo. La cuestión es generar el tensor de apantallamiento en el sistema de ejes de laboratorio a partir del sistema de ejes principales. Para ello hay que reescribir σ_{ZZ}^{lab} en función de los valores principales del tensor apantallamiento y la orientación del sistema de ejes principales con respecto a los del laboratorio.

El tensor apantallamiento se define en función del apantallamiento isótropo, δ_{aniso} y η como:

$$\delta = \delta_{iso} + \frac{1}{2} \Delta_{CS} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (\text{ec. 6})$$

siendo θ y ϕ los ángulos polares que definen la orientación del sistema de ejes principales con respecto a B_0 ; θ es el ángulo formado por el eje z del sistema principal de ejes y B_0 .

Hay que hacer notar que la traza del tensor de anisotropía es invariante respecto a la rotación del sistema de ejes principales. Suponiendo un tensor de apantallamiento con simetría axial, donde $\delta_{xx}=\delta_{yy}\neq\delta_{zz}$, entonces $\eta=0$ y la expresión se simplifica,

$$\delta(\theta) = \delta_{iso} + \frac{1}{2}\Delta(3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{ec. 7})$$

En una muestra en polvo, están presentes todas las orientaciones moleculares. Recordemos que el sistema de ejes principales de apantallamiento está fijo en la molécula, lo que quiere decir que en una muestra en polvo todos los valores de los ángulo θ (y ϕ en una simetría no axial) son posibles. Cada orientación molecular diferente implica una orientación diferente de los ejes principales con respecto a B_0 y por lo tanto según la ecuación [6], diferentes desplazamientos. Las líneas producidas por las diferentes orientaciones se solapan y forman una línea continua produciendo un espectro cubriendo un rango de frecuencias ancho, característico de muestras en polvo (Figura 2A). La intensidad resultante a cualquier frecuencia dada en el diagrama en polvo es proporcional al número de orientaciones moleculares que dan ese desplazamiento químico. Esto significa que la forma de línea de muestras en polvo es muy distinta, dependiendo de la simetría del tensor de apantallamiento, que además depende de la simetría del sitio donde se encuentra el núcleo.

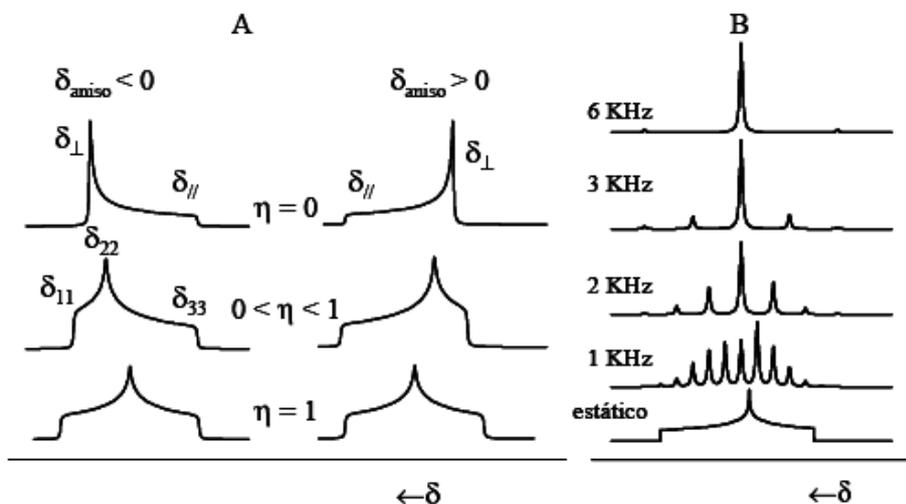


Figura 2: Efecto de la anisotropía del desplazamiento químico en la forma de los espectros de RMN de muestras en polvo: A) en estático, y B) girando al ángulo mágico a distintas velocidades.

Las discontinuidades en la señal dan los valores principales del tensor apantallamiento, que por lo tanto, se pueden leer directamente del espectro. La frecuencia isotrópica δ_{iso} se encuentra en el centro de masas del espectro a 1/3 de camino entre δ_{\perp} y δ_{\parallel} en este caso (Figura 2A). La forma de la señal en este caso presenta una intensidad mucho mayor a δ_{\perp} que en δ_{\parallel} . Cuando una molécula se mueve rápidamente adopta todas las orientaciones posibles, lo que hace que el término que describe la dependencia con la orientación se promedie a cero, dejando sólo la componente isotrópica del desplazamiento químico $\delta_{\text{iso}}\gamma B_0 I_z$, que es la que se observa para muestras líquidas. En los sólidos no es posible mecánicamente simular una orientación al azar, ya que implicaría el movimiento en torno a diferentes ejes a velocidades altas. Sin embargo, también es posible eliminar el término anisótropo del Hamiltoniano del desplazamiento químico girando la muestra alrededor de un eje elegido convenientemente.

Giro al ángulo mágico

El giro al ángulo mágico, o MAS, se utiliza rutinariamente en la mayoría de los experimentos de RMN de estado sólido. El objetivo fundamental es eliminar la anisotropía del desplazamiento químico, y ayudar en la anulación de las interacciones bipolares heteronucleares. Además, también se utiliza para estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear.

Como hemos visto en las secciones anteriores, cuando el vector internuclear forma un ángulo $\theta = 54.74^\circ$ (el ángulo mágico) con el campo externo, el término $(3\cos^2\theta - 1) = 0$ y las interacciones dipolares heteronucleares se anulan. Asimismo, también se anulan la anisotropía de desplazamiento químico cuando el eje principal z de la molécula forma el ángulo mágico con el campo externo B_0 .

Si rotamos la muestra en torno a un eje inclinado a un ángulo θ_R con respecto al campo aplicado, el ángulo θ que describe la orientación del tensor interacción fijo en una molécula de la muestra varía con el tiempo. En estas circunstancias el término $(3\cos^2\theta - 1)$ promedio es:

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_R - 1)(3\cos^2\beta - 1) \quad (\text{ec. 8})$$

donde β es el ángulo formado entre el eje principal z del tensor apantallamiento y el eje de giro, θ_R el formado entre el eje de giro y B_0 y θ es el ángulo entre el eje principal z del tensor interacción y B_0 . En una muestra sólida en polvo β es fijo para un núcleo dado, θ_R está bajo el control del experimentador, y θ puede adoptar todos los posibles valores. Si $\theta_R = 54.74^\circ$, entonces $\langle 3\cos^2\theta_R - 1 \rangle = 0$, así como $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 0$. Rotando una muestra policristalina rápidamente se hace que el eje principal del elipsoide que representa la CSA se alinee con el eje de rotación; el efecto es eliminar la anisotropía. Así pues, si la velocidad de rotación es suficientemente rápida comparada

con la anisotropía de la interacción, ésta se promedia a cero. Cuando una muestra gira, la orientación de los cristales varía, y por lo tanto los valores del CSA de todos los cristalitas se hacen dependientes del tiempo.

Para que el giro al ángulo mágico reduzca un espectro de una muestra en polvo a una única línea al desplazamiento químico isótropo, la velocidad de giro de la muestra debe ser rápida comparada con la interacción anisótropa; un factor de alrededor 3 o 4. Cuando la velocidad de giro es menor, el espectro contiene unas líneas finas que aparecen a números enteros de la velocidad de rotación con respecto a la señal isótropa, y que se denominan *bandas de rotación* (Figura 2B). La línea “isótropa” no es necesariamente la más intensa, pero se puede identificar porque es la única que no modifica su posición cuando se varía la velocidad de giro de la muestra. Las bandas de rotación siempre aparecen en fase en un sólido perfecto, pero pueden aparecer también en antifase cuando existe orientación preferente de los cristales en la muestra. Hay que destacar que la anisotropía de desplazamiento químico en unidades de frecuencia es proporcional a B_0 , y por lo tanto, al trabajar a campos mayores, se hace más difícil eliminar esta anisotropía (se requieren mayores velocidades de giro).

A partir de las ecuaciones que describen el acoplamiento dipolar homonuclear, se desprende que esta interacción también depende del factor geométrico $(3\cos^2\theta-1)$, y por lo tanto se anula con la rotación de la muestra al ángulo mágico, si la velocidad es rápida comparada con la anchura de línea producida por el acoplamiento dipolar homonuclear. Actualmente, existen sondas comerciales que permite alcanzar velocidades de 30 kHz, y es posible girar la muestra hasta 50 kHz. Estas velocidades son suficientemente rápidas para producir espectros de alta resolución de ^1H en muchos sólidos orgánicos cuyo ensanchamiento de línea por acoplamiento dipolar homonuclear, normalmente del orden de 20-50 kHz.

A velocidades de rotación mucho menores que la anchura dipolar homonuclear, el giro al ángulo mágico tiene muy poco efecto en el espectro de RMN, y la señal ancha que se observaría en ausencia de giro al ángulo mágico se altera muy poco. A velocidades de giro intermedias (entre la cuarta parte y la mitad de la anchura de línea dipolar), aparecen líneas de rotación, pero presentan un carácter muy diferente a las que

aparecen debido a la eliminación incompleta de la anisotropía de desplazamiento químico o las interacciones dipolares heteronucleares; las primeras son anchas y las segundas estrechas. En el caso de acoplamiento dipolar homonuclear el estado del sistema de spines cambia en la escala de tiempo de rotación de la muestra, lo que impide que se promedie completamente la interacción dipolar en el sistema de spines

Polarización cruzada

La detección directa de núcleos diluidos como el ^{13}C , el ^{29}Si o el ^{15}N conduce normalmente a una baja polarización de spin por su escasa abundancia isotópica y su baja γ y por lo tanto, a una relación señal/ruido baja. Además, los tiempos de relajación son largos debido a la ausencia de interacciones dipolares homonucleares asociados a núcleos poco abundantes. Para aumentar la intensidad de la señal de núcleos escasos como el ^{13}C y el ^{15}N , muchos experimentos de RMN de estado sólido incluyen la transferencia de polarización de núcleos abundantes (normalmente ^1H) utilizando una técnica que se denomina *polarización cruzada* (PC), normalmente combinada con el MAS (CP/MAS).

La técnica CP se basa en la tendencia de la magnetización para fluir de núcleos muy polarizados a núcleos menos polarizados cuando los dos se ponen en contacto. En el caso de núcleos diferentes se requiere la aplicación de dos campos de radiofrecuencia (RF), uno sintonizado para los spines I, y el otro para los spines S. El experimento de polarización cruzada se describe en la Figura 3. Primero, la magnetización del protón se sitúa en el eje $-y$ mediante la aplicación de un pulso de 90° . A continuación se aplica un pulso en el eje $-y$, que se denomina de “spin lock” $B_1(I)$, para mantener la magnetización del protón en este eje durante lo que se denomina el *tiempo de contacto*. Simultáneamente se aplica otro campo de radiofrecuencia a los spines S durante ese mismo tiempo de contacto. Las amplitudes de los dos pulsos se tienen que ajustar cuidadosamente para que se cumpla la condición de Hartmann-Hahn.

$$\gamma_I B_1^I = \gamma_S B_1^S \quad (\text{ec. 9})$$

siendo γ_I y γ_S las constantes giromagnéticas, y B_I^I y B_I^S los campos de radiofrecuencia. En estas condiciones, cuando las frecuencias de nutación de los dos núcleos en sus respectivos sistemas de ejes rotatorios se igualan, se produce el contacto dipolar y el intercambio de magnetización con conservación de la energía entre los dos sistemas de spines. Finalmente, se detectan los spines S, mientras se desacoplan los I.

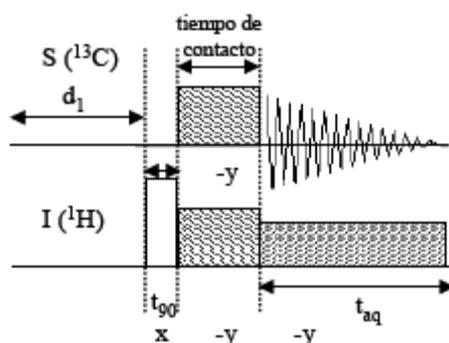


Figura 3: Secuencia de pulsos de polarización cruzada.

El aumento de la magnetización de los spines S en el tiempo de contacto depende de la intensidad de las interacciones dipolares I-S; la máxima transferencia de magnetización se alcanzará a tiempos de contacto corto para ^{13}C que están ligados directamente a protones. Los tiempos de contacto típicos varían entre 100 y 10000 μs . La curva de polarización cruzada (variación de la intensidad de la señal con el tiempo de contacto), comienza a disminuir a partir de un cierto tiempo de contacto debido a fenómenos de relajación y de transporte de la magnetización. El máximo de transferencia de polarización para un tiempo de contacto determinado se produce cuando se cumple la condición de Hartmann-Hahn.

En la mayoría de los experimentos de RMN los tiempos de adquisición o los tiempos de medida están determinados por el tiempo de relajación T_1 del núcleo que se detecta. En las condiciones de polarización cruzada, el tiempo entre dos adquisiciones consecutivas depende del tiempo de relajación del núcleo que transfiere la

magnetización. Como los protones en estado sólido relajan más rápidamente que la mayoría de otros núcleos con $\text{spín } \frac{1}{2}$, en un período de tiempo dado se pueden adquirir muchos más barridos, que en un experimento de un pulso que detecta el núcleo S. Como contrapartida, en este experimento ya no existe una relación directa entre la intensidad de la señal y la abundancia de las correspondientes en la muestra debido a los diferentes parámetros involucrados en el experimento. Las intensidades de las señales no son directamente proporcionales a la población de especies en la muestra.

Como la polarización cruzada está basada en interacciones heteronucleares, es sensible a las distancias internucleares y la movilidad de las moléculas o grupos funcionales involucrados. Esto quiere decir que el experimento de polarización cruzada se puede utilizar también para establecer conectividades entre núcleos acoplados y monitorizar la dinámica molecular en sólidos. La secuencia de polarización cruzada se puede aplicar a una muestra para obtener información acerca de la proximidad relativa de los spins S e I en una muestra sólida. En general, cuanto más próximos estén los núcleos I y S, mayores serán los acoplamientos dipolares, y más eficaz la transferencia de polarización entre ellos y antes (tiempos de contacto más cortos) se alcanzará el máximo en la CP.

Bibliografía

- “Solid State NMR Spectroscopy, Principles and Applications”, Editado por M. J. Duer, Blackwell Science, 2002.
- D. D. Laws, H-M L. Bitter, A. Jerschov, “Solid State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry”, *Angew, Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3096.
- W. Kolodziejski, J. Klinowski “Kinetics of Cross-Polarization in Solid State NMR: A guide for Chemists”, *Chem. Rev.* 102 (2002) 613.
- C. P. Grey “Solid State NMR Spectroscopy of non-integer spin nuclei”, C. R. A.
- Catlow y A. Cheetham Eds., en “New Trends in Material Chemistry”, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 1997.

- Medek, L. Frydman “Multiple Quantum Magic Angle Spinning NMR: A new Technique for Probing Quadrupolar Nuclei in Solids”, J. Braz. Chem. Soc. 10 (1999) 263.
- D. Massiot, “High Resolution Solid State NMR” en “High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy”, LNP Vol. 595, eds C. Berthier, L. P. Levy, G. Martínez, Springer-Verlag, 2002.