



**Facultad de ciencias exactas**

**Departamento de Química**

***TESIS***  
***DOCTORAL***

*Licenciado Ignacio Omar Pérez De Berti*

**“Preparación y caracterización de catalizadores semi-modelo de Fischer-Tropsch utilizando nanopartículas presintetizadas”**

Director: Dr. Sergio Gustavo Marchetti  
Co-Director: Dr. José Fernando Bengoa

*Dedicada a mi otro lado del cerebro, que siempre me espera y me  
acompaña.....a la música.*

# AGRADECIMIENTOS

En estos párrafos quisiera agradecer en principio a todos aquellos que introdujeron conocimiento académico e intelectual en mí y que me ayudaron a procesarlo. A todos los profesores, ayudantes diplomados y alumnos que con paciencia difundieron sus conocimientos en mí. Algunos lograron despertar mi curiosidad y mis ganas por seguir aprendiendo. A mi profesora de Química Orgánica de la secundaria la doctora Scataglini que sin saberlo prendió la primera chispa en mí, a mi profesor de primer año de Física de Ciencias Exactas Jorge “toto” Martínez. También tengo que hacer una mención al Dr. Juan Carlos Autino que me demostró que uno puede ser un hombre de ciencia sin dejar de creer en cosas más allá de nuestro entendimiento, situación poco frecuente en esta facultad.

Agradecer también el tiempo que compartimos a diario con Ana y Norma en almuerzos y mateadas. A mis antecesores de trabajo, Nicolás y Leo, que allanaron el camino para que me sea más fácil trabajar en él y al personal del Cindeca que me dio su apoyo siempre que lo precisé, al “Negrito” Julio, al “Conde”, Marisa, a las Mónicas, Rita y Adriana, al personal externo al Cindeca, Silvana Stewart, José Luis Alessandrini, Roberto Mercader, Gina Pecchi por las medidas y análisis de las muestras.

Pero la realidad me demostró que sin el apoyo emocional no hubiese podido hacer nada en todos estos años de aprendizaje, entonces mi mayor agradecimiento va dedicado a ellos, a los que me bancan día a día y comparten ideas, sentimientos, discusiones y lo cotidiano. A Vir Vetere por su visión de la vejez que me ayuda a esquivar los corchos, a la Andre por hacerme reír con su simpleza externa, a Vir Cagnoli por mostrarme que las segundas oportunidades siempre son lindas, a Romi por siempre estar llena de alegría, aunque más de una vez la vi triste, a la cantidad de amigos que hice en la facultad, Monito, Meli, Magucha, Marcos, Juancito, Valeria, Pablo, Lucas y todos los que me estoy olvidando que siempre me recuerdan que después de las 17hs hay una vida con ellos, quisiera agradecer entre ellos a mi compañera de trabajo y amiga personal Florcita...que decir, no Flor? Tantas cosas!...amor, alegría y colores. Y obviamente a todos mis amigos externos a la facultad en especial a Luky, al Pitu y a Pipo, tres pilares en mi vida. Hermanos, hermanas, mis viejos apoyos del siempre y del ahora. A mi compañera de vida, Valen por tu paciencia, tu amor, tu ternura, por bancar esta cabecita y por hacer crecer nuestro amor en tu vientre. A Lunita hermosa...pobre!, - papa sos peculiar - me dijo, y a Milo por el porvenir que nos espera juntos.

Y como estoy escribiendo una tesis quiero hacer agradecer especialmente a las dos personas que más me ayudaron. Primero al Vasco, todavía no sé muy bien porque conectamos, tal vez porque nunca demostré miedo o excesivo respeto, porque soy músico, porque soy papa, porque demuestro que estoy seguro en lo que busco.....no sé, pero me respetaste desde el principio, nunca me hiciste sentir el rigor de nada, me enseñaste bocha de cosas y me di cuenta que juntos laburamos muy bien a pesar de que somos extremadamente distintos, somos hermosos compañeros de laburo y sé que aprendes mucho de mí también.

Y bueno, al Gustavetti como nos gusta decirle con Flor. La primera vez que nos vimos, nos sentamos y te planteé laburar en el grupo como pasante siempre y cuando hubiera una remuneración económica por que yo era padre y necesitaba que me pagaran si trabajaba. Supongo que ya desde ahí se estableció un tipo de relación, encima me llamo igual que tu hijo. Quisiera destacar que después de conocer a varios directores de grupo me doy cuenta que sos groso, sos un líder distinto, una persona capaz de administrar casi a la perfección a un grupo de trabajo y más cuando estas contento de la vida y te reis. Gracias por respetar mis tiempos, mis subidas y bajadas, por respetar que soy un artista haciendo ciencia (por suerte eso lo descubriste el último año), por depositar una confianza donde a veces parece que no vale la pena y gracias por darme ganas de seguir en este rubro. Es impresionante todo lo que aprendí de vos, de tus maneras. Gracias.

# INDICE

<b>Capítulo 1</b>	
<b>Introducción, Antecedentes bibliográficos generales, Objetivos</b>	pag. 1
1.1. Breve Historia y Antecedentes bibliográficos generales de la Síntesis de Fischer-Tropsch. Objetivos	pag. 2
1.2. Referencias	pag. 8
<b>Capítulo 2.</b>	
<b>Preparación y Caracterización de Nanopartículas de Óxidos de Hierro</b>	pag. 11
2.1. Antecedentes bibliográficos	pag. 12
2.2. Síntesis de las Nanopartículas.	pag. 14
2.2.1. Síntesis de las muestras “B”	pag. 15
2.2.2. Síntesis de las muestras “D”	pag. 17
2.2.3. Síntesis de las muestras “M”	pag. 17
2.3. Caracterización de las Nanopartículas de Óxidos de Fe.	pag. 18
2.4. Resultados y Discusión	pag. 19
2.4.1. Análisis por TEM y DLS-QELS	pag. 19
2.4.1.1. Caracterizaciones de las muestras “B”	pag. 19
2.4.1.2. Caracterizaciones de las muestras “D”	pag. 25
2.4.1.3. Caracterizaciones de las muestras “M”	pag. 27
2.4.1.4. Conclusiones Parciales	pag. 31
2.4.2. Difracción de electrones	pag. 32
2.4.3. Difracción de Rayos X	pag. 35
2.4.4. Espectroscopia Mössbauer	pag. 36
2.4.5. Medidas Magnéticas.	pag. 46
2.4.6. Medidas de FT-IR	pag. 52
2.5. Conclusiones.	pag. 54
2.6. Referencias.	pag. 55
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Soportes a utilizar en la síntesis de Fischer-Tropsch</b>	pag. 58
3.1. Antecedentes bibliográficos	pag. 59
3.1.1. Síntesis de los soportes	pag. 60
3.2. Trabajo Experimental	pag. 63
3.2.1. Síntesis de Soportes con ciclohexano como co-solvente (SC)	pag. 63

3.2.2. Síntesis de Soportes con triisopropilbenceno como co-solvente (ST)	pag. 66
3.3. Caracterización de los soportes	pag. 66
3.3.1. Caracterización utilizando Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> a 77 K.	pag. 66
3.2.2.1. Caracterización utilizando isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> para las SBA-15 utilizando ciclohexano como co-solvente (SC).	pag. 68
3.2.2.2. Caracterización utilizando isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> para las SBA-15 utilizando triisopropilbenceno como co-solvente (ST).	pag. 71
3.3.3. Conclusión parcial	pag. 74
3.3.4. Caracterización de las muestras seleccionadas por DRX y TEM	pag. 74
3.3.4.1. Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX)	pag. 74
3.3.4.2. Espectroscopía de transmisión electrónica (TEM)	pag. 76
3.5. Conclusiones	pag. 79
3.6. Referencias	pag. 80
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Precursores de los catalizadores “cuasi-modelo”</b>	pag. 82
4.1. Antecedentes bibliográficos	pag. 83
4.1.1. Sistema Fe-SBA15	pag. 83
4.2. Impregnación y Precursores	pag. 84
4.2.1. Preparación de los precursores	pag. 84
4.3. Caracterizaciones de los precursores	pag. 85
4.3.1. Caracterización utilizando Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> a 77 K.	pag. 86
4.3.2. Caracterización por DRX	pag. 87
4.3.3. Caracterización por TEM	pag. 89
4.3.4. Caracterización por Espectroscopia Mössbauer	pag. 92
4.3.5. Caracterización por ZFC-FC	pag. 96
4.4 . Conclusiones	pag. 100
4.5. Referencias	pag. 100
<b>Capítulo 5</b>	
<b>Determinación de la atmósfera de activación</b>	pag. 101
5.1 - Antecedentes bibliográficos	pag. 102

5.2 - Activación de los precursores	pag. 103
5.2.1 - Activacion en H <sub>2</sub> :CO	pag. 103
5.2.2 - Activacion en H <sub>2</sub>	pag. 104
5.3 - Caracterización de los catalizadores frescos	pag. 104
5.3.1 – Caracterización por TGA	pag. 104
5.3.2 – Caracterización por espectroscopia Mössbauer	pag. 106
5.3.2.1 – Espectros Mössbauer de los Catalizadores Activados	pag. 110
5.3.2.2 - Espectros Mössbauer de los Catalizadores Usados	pag. 117
5.3.3 - Conclusiones parciales caracterizando los precursores activados y usados por espectroscopía Mössbauer	pag. 123
5.3.4 - Test catalíticos	pag. 125
5.4. Conclusiones	pag. 130
5.5 Referencias	pag. 131
<b>Capítulo 6</b>	
<b>Síntesis de Fischer-Tropsch</b>	pag. 134
6.1. Antecedentes bibliográficos.	pag. 135
6.1.1. Producción del Gas de Síntesis	pag. 137
6.1.2. Reacciones Principales en la SFT	pag. 139
6.1.3. Distribución de Productos (distribución de Anderson -Shulz-Flory)	pag. 140
6.2. Test Catalíticos: Síntesis de Fischer-Tropsh	pag. 143
6.2.1. Medidas de actividad y selectividad	pag. 144
6.2.1.1. Descripción del equipo de reacción	pag. 144
6.2.1.2. Análisis de los productos de reacción	pag. 147
6.2.1.3. Cálculos de parámetros vinculados con la actividad de los catalizadores	pag. 150
6.2.1.3.1. Cálculo de la Conversión de CO	pag. 150
6.2.1.3.2. Cálculo de la Producción de Hidrocarburos y Selectividad	pag. 154
6.2.1.4. Condiciones operativas de reacción	pag. 155
6.2.1.4.1. Decapado	pag. 157
6.2.1.4.2. Activación	pag. 158
6.2.1.4.3. Caracterización por espectroscopia Mössbauer de los precursores activados	pag. 159

6.2.1.4.4. Reacción	pag. 166
6.2.1.5. Resultados de los test catalíticos	pag. 167
6.3. Caracterizaciones de los catalizadores usados	pag. 176
6.3.1. Espectroscopía Mössbauer	pag. 176
6.3.2. Determinación de los sitios activos	pag. 185
6.4. Conclusiones	pag. 191
6.5. Referencias	pag. 192
<b>Conclusiones Generales</b>	pag. 194
Conclusiones Generales del trabajo de Tesis	pag. 195
<b>Apéndice I</b>	
<b>Detalles de las medidas de DLS-QLS</b>	pag. 197
<b>Apéndice II</b>	
<b>Espectroscopia Mössbauer</b>	pag. 200

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS GENERALES

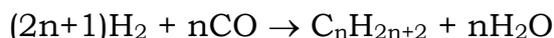
## OBJETIVOS

### **1.1. Breve Historia y Antecedentes bibliográficos generales de la Síntesis de Fischer-Tropsch. Objetivos**

En la actualidad, el petróleo es la fuente principal de producción de combustibles y de una gran cantidad de productos químicos. La escasez de este recurso natural y las exigencias actuales en materia ambiental han obligado a la industria petroquímica a la búsqueda de métodos novedosos de síntesis o a dar nuevo impulso a otros ya abandonados, tales como la producción de diesel a partir de gas natural vía reformado y la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT).

Aunque los datos dependen de la fuente consultada, se estima que las reservas mundiales de carbón y gas natural son más abundantes que las de petróleo. Según datos del “World Energy Council, 2009” a fines del año 2008 la relación entre las reservas y la producción de ese año para el gas natural era 1,5 veces la del petróleo, mientras para el carbón esta relación era 3 veces [BP Statistical Review of World Energy, 2009]. Esta forma de expresar las reservas de combustibles fósiles proporciona una idea del tiempo que durarían las mismas de mantenerse la producción y el consumo al mismo nivel, con lo cual, las reservas de carbón durarían 3 veces más que las del petróleo. Además cada año se descubren nuevas reservas de gas natural mientras que las de petróleo están prácticamente estancadas desde hace unos años. Aquí la SFT aparece como una de las principales alternativas, ya que se pueden obtener todos los derivados del petróleo prescindiendo de él y utilizando reservas naturales más abundantes en su reemplazo. En la actualidad se ha sumado la posibilidad de utilizar la gasificación de residuos de biomasa, con lo cual se incorporan fuentes provenientes de recursos renovables.

La SFT puede ser esquematizada de la siguiente manera:



Esta síntesis ha sido extensamente estudiada durante más de cincuenta años. De las numerosas revisiones y textos sobre el tema se pueden consultar por ejemplo a dos libros de reciente aparición: [Steynberg, A., 2004, Davis, B. H., 2007].

Si bien el proceso Fischer-Tropsch fue patentado en 1925 por los alemanes Franz Fischer (1877-1947) y Hans Tropsch (1889-1935) existen reportes previos sobre la hidrogenación de CO. En 1902 Sabatier y Senderens [Sabatier, P., 1902] descubren la formación de metano a partir de hidrogeno y monóxido de carbono sobre catalizadores de níquel y cobalto. En 1913 la empresa BASF (Badische Anilin-und Soda-Fabrik) patenta la hidrogenación catalítica de CO para producir hidrocarburos y compuestos oxigenados [BASF, 1913]. Según esta patente la síntesis de hidrocarburos se ve favorecida por un exceso de CO ( $CO/H_2 = 2/1$ ), temperaturas de reacción entre 573 y 673 K, presión de 120 atm y catalizadores de óxidos metálicos (Ce, Co o Mo) conteniendo hidróxido de sodio como promotor.

El estallido de la I Guerra Mundial hizo que se diera prioridad a la síntesis industrial de amoniaco y metanol, lo que motivó que BASF no continuara con sus investigaciones en la síntesis de hidrocarburos.

La patente de BASF impulsó a Fischer a investigar en el tema y junto a Tropsch comenzaron a estudiar la reducción catalítica de CO a varias temperaturas y presiones pero utilizando un exceso de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO = 2/1 mezcla denominada gas de síntesis), así evitaban la descomposición de CO que depositaba C sobre el catalizador inactivándolo. En 1923 Fischer y Tropsch realizaron la reacción en un reactor tubular, a altas temperaturas y presiones (673 – 723 K y 100 – 150 atm) utilizando como catalizador óxidos de Fe promovido con metales alcalinos, obteniendo una mezcla de alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos grasos que ellos llamaron “synthol” [Fischer, F., 1923].

Estudios posteriores de los mismos investigadores usando catalizadores de Fe-Co a 523 – 573 K y 1 atm de presión eliminaron completamente los productos oxigenados obteniendo solo hidrocarburos gaseosos (etano, propano, butano) y líquidos (octano, nonano, isononeno) [Fischer, F., 1925].

En los años siguientes Fischer se dedicó a realizar ensayos de la síntesis en planta piloto en Alemania y en el año 1934 la empresa Ruhrchemie AG pone en funcionamiento la primera planta de SFT a gran escala capaz de producir 200.000 toneladas de combustibles al año. Para el año 1935 ya se encontraban en construcción cuatro plantas más de la misma empresa en territorio alemán y en 1938 había nueve plantas en operación [Anderson, R. B., 1956].

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

Entre 1944 y 1945 las plantas alemanas y japonesas fueron muy dañadas por los bombardeos aliados y la mayoría fueron desmanteladas después de la guerra. Los científicos alemanes que habían trabajado en el proceso Fischer-Tropsch fueron capturados por los americanos y siete de ellos enviados a trabajar en EE.UU. en el marco de la “Operación Paperclip”. El programa estadounidense sobre la síntesis fue a su vez abandonado en 1953, para ese momento el proceso dejó de ser rentable debido a la caída del precio del crudo como consecuencia del descubrimiento de gran cantidad de yacimientos petrolíferos. No obstante, en los años '50 el interés por la SFT renace en Sudáfrica que, para hacer frente a un embargo internacional de petróleo (debido al “apartheid”), recurrió a sus grandes reservas de carbón para producir combustibles. Así, en el año 1954 se desarrolló en Sasolburg una planta comercial denominada Sasol I (South African Synthetic Oil Ltd.) que utilizaba carbón como precursor para la obtención de hidrocarburos líquidos con catalizadores de Fe y que permanece operativa en la actualidad junto a dos plantas más (Sasol II y Sasol III) produciendo el 41% de los combustibles de ese país.

Las crisis del petróleo de 1973 y 1980 revitalizaron las investigaciones y desarrollos en combustibles sintéticos en los Estados Unidos y Alemania. Así

varias empresas del sector petrolero y petroquímico (Gulf oil, Exxon, etc.) construyeron plantas piloto de Fischer-Tropsch durante este período, aunque cerraron pocos años después, ante una nueva caída del precio del crudo [Anthony, N., 1983].

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

Durante la década del 90 el precio de barril de crudo descendió considerablemente lo que motivó que se frenaran la mayoría de los desarrollos en fuentes alternativas al petróleo, entre ellos la SFT. Al aumentar el precio a partir del año 2000, renació el interés una vez más y numerosas empresas anunciaron nuevos desarrollos o proyectos industriales. En la tabla 1.1 pueden verse las principales compañías involucradas en Fischer-Tropsch en la actualidad [Perez Alonso, F., 2006].

Esta descripción nos indica que hasta comienzos del siglo XXI la SFT ha seguido las fluctuaciones del valor del crudo y del conocimiento de la existencia de reservas [Dry, M. E., 2002]. Sin embargo, durante los últimos años se observa un progresivo incremento en las investigaciones dedicadas a esta temática. Un indicio de ello lo representa el incremento en el número de patentes presentadas por las principales empresas como: CHEVRON (USA), CONOCOPHILLIPS Co. (USA), SHELL (UK/NL), SASOL (Sudáfrica), EXXONMOBIL (USA) y SYNTROLEUM Corp. (USA) [Antunes, A., 2007]. Algunas de estas empresas son las que poseen plantas comerciales de Fischer-Tropsch en operación: SASOL, Shell y PetroSA.

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

- cuando existen reservas de gas natural en lugares remotos resulta mucho más económico transformarlas en el mismo sitio en hidrocarburos líquidos, lo cual facilita el traslado a los lugares de consumo [Schulz, H., 2002] y evita el quemado del gas en el propio pozo, con la correspondiente generación de CO<sub>2</sub>, gas responsable del “efecto invernadero” [Van Steen, E., 1999],
- todos los productos de la síntesis de Fischer-Tropsch son libres de azufre y nitrógeno, razón por la cual no contribuyen a la formación de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> en la combustión en los motores [Dry, M. E., 2002; Knottenbelt, C., 1999],
- la nafta producida por esta síntesis tiene muy bajo contenido de aromáticos, la cantidad total se encuentra por debajo del 5%, valor inferior a los límites permitidos en la actualidad [Knottenbelt, C., 1999] aunque posee la desventaja de contener una cantidad elevada de alquenos que luego deben ser hidrogenados y/o alquilados,

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

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

- debido a que el diesel obtenido posee predominantemente hidrocarburos lineales, tiene un muy elevado número de cetanos, 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, NO<sub>x</sub> y materia particulada son 56, 33, 28 y 21 % menores que un diesel convencional [Dry, M. E., 2004],

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

- con respecto a la protección del medio ambiente, la SFT está relacionada con la fijación de CO<sub>2</sub> debido a su impacto sobre el ya conocido efecto invernadero. Recientemente, se ha comenzado a estudiar la hidrogenación directa del CO<sub>2</sub> para producir hidrocarburos en una planta de Fischer-Tropsch, siendo esta una opción muy atractiva [Ando, H., 2000; Baiker, A., 1999, Riedel, T., 1999, Borodko, Y., 2003],

- por último, las nuevas legislaciones sobre aditivos de naftas requieren a partir de 2006 la eliminación total de los aromáticos y de metil-terbutil éter (MTBE) en diferentes países. Una de las vías que puede llegar a ser utilizada para conservar el número de octano de las naftas es la introducción de hidrocarburos ramificados obtenidos por alquilación de olefinas de C<sub>5</sub> y superiores. Si esta opción se concreta la demanda global de olefinas crecerá a una elevada velocidad en el futuro [Olivier-Bourguibou, H., 1999]. Las diferencias entre las velocidades de crecimiento de las demandas de las diferentes olefinas introducen la necesidad de crear nuevas fuentes de producción de las mismas. Así, se esperan crecimientos en la demanda del 3.5% para etileno, 5% para propileno y más del 8% para las olefinas superiores [Martino, G., 2000]. Existen grandes expectativas que esta fracción de olefinas pueda ser producida adecuadamente utilizando el proceso de Fischer-Tropsch.

Los catalizadores de hierro fueron los primeros empleados en la SFT. Originalmente contenían, como componentes principales, metales fundidos: Fe ó Co y óxidos promotores sobre la superficie de los mismos [Pichler, H., 1957, Fischer, F, 1939, Fischer, F, 1937]. En la segunda generación de catalizadores se utilizaron varios óxidos inorgánicos como soportes, los que aumentaron la versatilidad de los primeros. El catalizador activo de Fe se obtiene luego de una reducción previa con hidrógeno y un período inicial de síntesis en el cual se forman varias fases de carburos y óxidos de hierro, hierro metálico y carbón elemental [Malan, O. G., 1951, Frohning, C. D., 1977, Schulz, H., 1999, Niemantsverdriet, J. W., 1980, Satterfield, C. N., 1986, Storch, H. H., 1961, Dry, M. E., 1981]. Con los catalizadores de hierro se abrieron dos posibles direcciones de estudio en cuanto a la selectividad buscada. Una dirección ha apuntado a obtener olefinas de bajo peso molecular utilizando un reactor de lecho fluidizado (Proceso Synthol empleado en Sasol). Debido a la relativamente alta temperatura de reacción ( $\approx 613$  K), el peso molecular promedio del producto es tan bajo que no se forma fase líquida en las condiciones de reacción. Así, catalizadores de baja porosidad con pequeños diámetros de poro como los obtenidos a partir de magnetita fundida (con promotores) serían apropiados para este sistema. La

segunda dirección de desarrollo de catalizadores de hierro ha apuntado a lograr la más alta actividad usando temperaturas de reacción bajas, donde la mayor parte del producto está en fase líquida en las condiciones de reacción. Típicamente, tales catalizadores son obtenidos por precipitación de soluciones de nitratos. En este caso, los catalizadores con amplios poros dan mejores resultados y la fracción mayoritaria de producto corresponde a ceras parafínicas que en el caso de Sasol son refinadas a ceras comerciales [Schulz, H., 1977]. Como vemos, los catalizadores de Fe son muy versátiles y al parecer lograr selectividad hacia olefinas lineales en la SFT es solo posible utilizando este metal. Una desventaja de estos catalizadores es que favorecen la reacción de Water Gas Shift (WGS), reacción secundaria indeseada en Fischer-Tropsch. Debido a esta reacción uno de los reactivos (CO) es consumido por una vía diferente a la producción de hidrocarburos:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . A pesar de esta situación, en aquellos casos donde el gas de síntesis es pobre en  $\text{H}_2$  (como sucede con alimentaciones provenientes de gasificación de biomasa) la reacción de WGS resulta beneficiosa ya que aumenta la proporción de  $\text{H}_2$  “in situ”. Esta propiedad le confiere ventaja al Fe frente al Co cuando se usa este tipo de alimentaciones [Xu, J., 2005].

En la actualidad el desarrollo de catalizadores soportados de hierro es altamente deseable ya que los reactores más económicos para la SFT son las columnas de burbujeo tipo “slurry”, en las cuales el hierro no soportado sufre desgaste rápidamente por atricción, lo que lleva a pérdidas económicas y un aumento de la viscosidad de la suspensión de reacción.

Como se desprende de la anterior descripción, la SFT se trata de una tecnología que puede ser considerada “madura”, ya que han transcurrido muchos años desde que se aplica industrialmente. Sin embargo, aún no se ha logrado un proceso que satisfaga las condiciones de selectividad hacia algún determinado “corte” de hidrocarburos. Así, se produce un amplio rango de productos, desde metano (producto indeseado) hasta mas de  $\text{C}_{100}$ , incluyendo alcanos, alquenos y en algunos casos oxigenados. Esto hace necesario llevar a cabo procesos típicos del refinamiento de petróleo luego de la síntesis, con el consiguiente encarecimiento. Se considera que las variables operativas, en general, se encuentran lo suficientemente optimizadas y por lo tanto se sugiere que es necesario seguir buscando nuevos catalizadores que sean capaces de superar este obstáculo.

Una estrategia que aparece como atractiva para intentar incrementar la selectividad en la SFT consiste en controlar el tamaño de cristal de la fase catalíticamente activa. Este método se fundamenta en que en algunas reacciones catalíticas heterogéneas, la actividad del sólido es función del tamaño de cristal de la fase activa, generalmente en el rango de 1 a 10 nm. Estas reacciones son conocidas como “sensibles a la estructura” [Boudart, M., 1975]. En la literatura existe alguna temprana evidencia que la SFT puede ser “sensible a la estructura” [McDonald, M. A., 1986] y mas recientemente nuevos resultados apuntan en la misma dirección utilizando catalizadores soportados de Co y Fe [Mabaso, E. I., 2006, Cano, L. A., 2010, Radstake, P. B., 2007]. Actualmente, el concepto de “sensibilidad a la estructura” involucra la actividad y la selectividad del catalizador. Así, Bezemer y col. [Bezemer, G. L., 2006] encontraron, utilizando nanopartículas (NPs) de Co con tamaños entre 2.6 y 27 nm, que cuando el tamaño se reduce de 16 a 2.6 nm la frecuencia de recambio para la hidrogenación de CO decrece

alrededor de 20 veces y la selectividad a C<sub>5+</sub> disminuye del 85 al 51 % en peso. Sin embargo, otros autores consideran que en realidad no se trata de un verdadero efecto de “sensibilidad a la estructura” sino que las NPs de Co más pequeñas sufren una oxidación que reduce su actividad [Van Steen, E., 2005]. La situación es mucho más compleja en el caso del Fe, donde las especies presentes pueden experimentar cambios continuos durante la operación debido a variaciones en la composición de la atmósfera reaccionante (la cual cambia en función de la conversión) co-existiendo una mezcla de carburos de Fe, magnetita y otros óxidos de Fe [Anderson, R. B., 1984]. Por lo tanto, más investigaciones son necesarias para establecer con mayor certeza si es posible regular la selectividad de los catalizadores de Fe en la SFT controlando su tamaño. Una alternativa para abordar esta tarea consiste en utilizar catalizadores modelo que permitan obtener NPs de un determinado tamaño con una distribución muy estrecha de los mismos con el propósito de no distorsionar los resultados. Sin embargo, los catalizadores modelo en general emplean como soportes films delgados o sustratos [Freund, H-J., 2007] que generan superficies planas muy alejadas de las condiciones reales de un catalizador con poros, los cuales pueden aportar impedimentos difusionales y/o selectividad de forma. En años recientes, se han publicado metodologías de síntesis de nanopartículas (NPs) de óxidos de Fe que permiten obtener distribuciones sumamente estrechas de tamaños [Sun, S., 2004, Perez de Berti, I., 2014]. Esto abre nuevas posibilidades de síntesis de catalizadores de diseño controlado.

Por lo tanto el objetivo del presente trabajo de Tesis consiste en: **“determinar si la SFT es o no “sensible a la estructura” de manera tal que se pueda establecer si es posible regular la actividad y la selectividad controlando el tamaño de cristal de la fase catalíticamente activa o si esta posibilidad debe ser descartada”**. Para alcanzar este objetivo se sintetizarán 4 catalizadores utilizando NPs de un óxido de Fe presintetizadas de 3, 6, 9, 12 nm depositadas sobre un soporte mesoporoso adecuado (se ha elegido una SBA-15 modificada). Estos catalizadores serán denominados “cuasi-modelo” con el propósito de establecer una diferenciación con los catalizadores “reales”, que poseen distribuciones anchas y/o multimodales de cristales y de poros y los catalizadores “modelo” que poseen distribuciones estrechas de tamaño de NPs pero carecen de poros.

Resulta muy importante aclarar que obviamente un catalizador “cuasi-modelo” no puede ser aplicado industrialmente, pero las conclusiones que pueden obtenerse con su utilización serán determinantes para establecer si la búsqueda de una mejor selectividad, regulando el tamaño de fase activa, es un camino que vale la pena ser abordado o no.

## **1.2.Referencias**

- Anderson, R.B., in “Catalysis”, IV (P.H. Emmett Ed.), Reinhold, New York, (1956).

- Anderson, R.B., *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, Orlando, FL, (1984).
- Ando, H., Matsumura, Y., Souma, Y., *J. Mol. Catal. A*, 154 (2000) 23.
- Antunes, A., Alencar, M.S., Tibau, F., Hoefle, D., Gusmão, A., Ribeiro, A., Cartaxo, R., *Natural Gas Conversion VIII, Studies in Surface Science and Catalysis* (F.B. Noronha, M. Schmal and E.F. Sousa-Aguiar, Eds., Elsevier) 167 (2007) 123.
- Baiker, A., in “*Greenhouse Gas Control Technologies*” (B. Eliasson, P. Reimer, and A. Wokaum, Eds., Pergamon Press, Amsterdam) (1999) 391.
- BASF, German Patent 293.787 (8 de marzo de 1913).
- 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) 3956-3964.
- Borodko, Y., Somorjai, G.A., *Appl. Catal. A: General* 186 (1999) 355.
- Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J.A., Khammouma, S., Topsøe, H., *J. Catal.* 37 (1975) 486- 502.
- BP Statistical Review of World Energy, June 2009. [www.bp.com](http://www.bp.com).
- Cano, L.A., Cagnoli, M.V., Fellenz, N.A., Bengoa, J.F., Gallegos, N.G., Alvarez, A.M., Marchetti, S.G., *Appl. Catal. A* 379 (2010) 105-110.
- Davis, B.H., Occelli, M.L., “*Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis*”, *Studies in Surface Science and Catalysis*”, Eds., Elsevier. (2007).
- Dry, M.E., in: J.R.A. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, p. 159 (1981).
- Dry, M.E., *Appl. Catal. A: General* 189 (1999) 185.
- Dry, M.E., *Catal Today*, 71 (2002) 227.
- Dry, M.E., *Appl. Catal. A: General* 276 (2004) 1.
- Fischer, F., Tropsch, H., *Brennst. Chem.* 4 (1923) 276.
- Fischer, F., Tropsch, H., German Patent 484.337 (22 de julio de 1925).
- Fischer, F., Tropsch, H., *Brennstoff-Chem.* 20 (1939) 41.
- Fischer, F., Pichler, H., *Ges. Abh. Kenntn. Kohle* 13 (1937) 407.
- Freund, H.-J., *Surf. Sci.* 601 (2007) 1438–1442.
- Frohning, C.D., Kölbel, H., Ralek, M., Rottig, W., Schnur, F., Schulz, H., in: J. Falbe (Ed.), *Chemierohstoffe aus Kohle*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart p. 219 (1977).
- Knottenbelt, C., *Catal Today* 71 (2002) 437.
- Mabaso, E.I., van Steen, E., Claeys, M., *DGMK Tagungsbericht* 4 (2006) 93-100.

- Malan, G., Louw, J.D., Ferreira, L.C., *Brennstoff-Chem* 42 (1961) 209.
- Martino, G., *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz and J.L.G. Fierro, Eds., Elsevier) 130 (2000) 83.
- McDonald, M.A., Storm, D.A., Boudart, M., *J. Catal.* 102 (1986) 386-400.
- Niemantsverdriet, J.W., van der Kraan, A.M., van Dijk, W.L., van der Baan, H.S., *J. Phys. Chem.* 54 (1980) 3363.
- Olivier –Bourguibou, H., Chodorge, J.A., Travers, P., *PTQ*, (1999) 141.
- Perez Alonso, F., Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (2006).
- Perez De Berti, I.O., Cagnoli, M.V., Pecchi, G., Alessandrini, J.L., Stewart, S.J., Bengoa, J.F., Marchetti, S.G., *Nanotechnology* 24 (2013) 175601 (11pp).
- Pichler, H., Roelen, O., Schnur, F., Rotting, W., Kölbl, H., Kohlenoxidhydrierung, in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3rd ed., vol. 9, Urban a. Schwarzenberg München-Berlin p 685 (1957).
- Radstake, P.B., den Breejen, J.P., Bezemer, G.L., Bitter, J.H., de Jong, K.P., Frøseth, V., Holmen, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 167 (2007) 85-90.
- Riedel, T., Schulz, H., Schaub, G., Jun, K., Hwang, J., Lee, K., *Topics in Catalysis* 26 (2003) 41 .
- Sabatier, P., Senderens, J.B., *C. R. Acad. Sci.* 134 (1902) 514.
- Satterfield, C.N., Hanlon, R.T., Tung, S.E., Zou, Z., Papaefthymiou, G.C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 401.
- Schulz, H., *Appl. Catal. A: General* 186 (1999) 3.
- Schulz, H., Schaub, G., Claeys, M., Riedel, T., *Appl. Catal. A* 186 (1999) 215.
- Schulz, H., Cronjé, J.H., Fischer–Tropsch-Synthese, in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4th ed., vol. 14, Verlag Chemie, Weinheim p 329 (1977).
- Steynberg, A., Dry, M., Eds. “Fischer-Tropsch Technology”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier (2004).
- Storch, H.H., Golumbic, N., Anderson, R.B., *The Fischer–Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New York (1951).
- Stranges, A.N., *Journal of Chemical Education* 60 (1983) 617.
- Sun, S., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P.M., Wang, S.X., Li, G., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (1) (2004) 273–279.
- Van Steen, E., *Catal Today* 71 (2002) 225.
- Van Steen, E., Claeys, M., Dry, M.E., van de Loosdrecht, J., Viljoen, E.L., Visagie, J.L., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3575-3577.
- Xu, J., Bartholomew, C H, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2392-2403.

# CAPITULO 2

## PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO

## **2.1. Antecedentes bibliográficos**

Las nanopartículas (NPs) de óxidos de hierro poseen propiedades físicas y químicas que difieren sustancialmente de aquellas correspondientes al componente “bulk”. Estas diferencias son generadoras de las actuales y de las potenciales aplicaciones en variadas ramas de las ciencias aplicadas. Entre ellas se pueden mencionar:

- **“Delivery” de drogas “in-vivo”**. [Jain, T. K., 2005; Chourpa, I., 2005]
- **Separación de células “in-vitro”**. [Lee, K-B., 2004]
- **Inmunoensayos**. [Mura, C. V., 2002]
- **Agentes de contraste en Resonancia Magnética**. [Kim, D. K., 2001; Modo, M. M. J., 2007; Burtea, C., 2005]
- **Hipertermia**. [Fortin, J. P., 2007]
- **Almacenamiento magnético**. [Sun, S., 2000; Sun, S., 2002]
- **Tintas de impresión magnéticas**. [Peikov, V. T., 1999]
- **Sistemas de refrigeración magnética**. [McMichael, R. D., 1992]
- **Catálisis Orgánica**. [Guin, D., 2007]

Muchas de estas aplicaciones requieren de NPs químicamente estables, con forma y tamaño uniforme, así como también comportamiento superparamagnético y valores altos de magnetización de saturación. Además, el método de preparación debería ser reproducible sin tener procedimientos complejos en su purificación tales como ultracentrifugación o cromatografía por exclusión.

Muchos son los métodos por los cuales se pueden obtener NPs de óxidos de Fe. Según su utilización será la elección del mismo. Así, en bibliografía se pueden encontrar distintas técnicas. La más clásica es la coprecipitación de Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> por una base como NH<sub>4</sub>OH o NaOH. Su principal ventaja es que un gran número de NPs puede ser sintetizado. Sin embargo, esta técnica es extremadamente sensible a variaciones de pH de reacción, de temperatura, de la fuerza iónica, del tiempo de agitación y del tiempo de “envejecimiento” y, comúnmente, cuando se desean obtener NPs con tamaño menor a 20 nm, se producen distribuciones muy anchas y aún poli-dispersas. [Sun, S., 2002]

Actualmente, también se están utilizando microemulsiones agua-aceite para sintetizar NPs de óxidos de Fe con distribuciones de tamaño estrechas y propiedades físicas uniformes [Gupta, A. K., 2004]. Este sistema está formado por “nanogotas” bien definidas de la fase acuosa, dispersadas gracias a la ayuda de moléculas de surfactante en una fase continua no-polar. Por lo tanto, el tamaño de partícula puede ser regulado por el tamaño de estas “nanogotas” ya que el proceso de crecimiento de las NPs de óxido de Fe se produce dentro de las mismas.

Las principales desventajas de este proceso son la dificultad para aumentar la producción de las NPs y el exceso de surfactante que queda en ellas luego del proceso de aislamiento [Teja, A. S., 2009].

Tecnologías de aerosol, como los “sprays” y la pirólisis laser, logran ser atractivas gracias a su sistema de proceso continuo que permite una gran producción [Veintemillas-Vendaguer, S., 2004]. Sin embargo, es muy difícil controlar la forma de las NPs obtenidas y éstas son poco cristalinas [Li, Z., 2004].

Métodos alternativos basados en la descomposición térmica de precursores de sales orgánicas de hierro demostraron ser los más satisfactorios en la producción de NPs de óxidos de hierro de gran calidad y con un excelente control en sus tamaños. Así, Rockenberger et al. [Rockenberger, J., 1999] reportaron la preparación de maghemita monodispersa por descomposición de cupferronatos de Fe {Cup:  $C_6H_5N(NO)O^-$ } en presencia de octilamina y trioctilamina. Tiempo después, Hyeon y col. [Hyeon, Y., 2001] prepararon NPs de maghemita monodispersa con tamaños entre 4 – 16 nm, por descomposición del complejo  $Fe(CO)_5$  en octil éter a 573K en presencia de ácido oleico como surfactante. La estrechez en la dispersión de tamaños de las NPs formadas produce un ordenamiento de las mismas constituyendo una super-red. Sin embargo,  $Fe(CO)_5$ , es altamente tóxico, muy sensible al contacto con el aire y extremadamente costoso. Por otro lado, Sun y col. [Sun, S., 2004] sintetizaron  $Fe_3O_4$  descomponiendo térmicamente  $Fe(acac)_3$  en presencia de oleilamina, ácido oleico y 1,2 hexadecanodiol. En comparación con otros precursores de acetilacetatos o acetatos, el  $Fe(acac)_3$  es menos costoso y menos sensible a la humedad, además permite obtener NPs de mayor uniformidad y monodispersas que utilizando otras recetas.

Desafortunadamente, en la mayoría de los reportes, solo poca cantidad de NPs es producida y alguno de los reactivos son muy costosos. Como una parte de este trabajo de Tesis se realizó un análisis de los precios de mercado de los reactivos usados en la receta de Sun y col. [Sun, S., 2004]. Así, se encontró que el agente reductor (1,2 hexadecanodiol) representa el 86% del costo total de esta receta. Por ello, en nuestro laboratorio se desarrolló un nuevo protocolo de síntesis, que si bien se fundamenta en la receta de Sun, elimina aspectos negativos de la misma, reduciendo sustancialmente los costos y facilitando el manipuleo durante la síntesis. El producto obtenido fueron NPs de  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  en lugar de  $Fe_3O_4$  [Perez De Berti, I. O., 2013].

Las síntesis de NPs por descomposición térmica de sales organometálicas de hierro son extremadamente sensibles a variaciones en la concentración de los reactivos, a su relación molar, a cambios en la temperatura en las distintas etapas de calentamiento, a la atmósfera con la cual se trabaja y a la agitación. Cada reactivo, cada etapa en el calentamiento y el tiempo en que se mantiene cada etapa de calentamiento tienen su función. Así, el  $Fe(acac)_3$  es el precursor de Fe, la fuente que aporta el Fe a las NPs, el ácido oleico y la oleilamina son los surfactantes. Su función es coordinarse a la superficie de las NPs. Así, algunas publicaciones mencionan que el ácido oleico y la oleilamina se coordinan con el  $Fe^{+3}$  de la superficie de las NPs de  $Fe_3O_4$  y/o  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  [Boal, A. K., 2002, Perez De Berti, I. O., 2013] para que estas sean estables y puedan dispersarse en un medio orgánico, tal como el hexano. Además, estos surfactantes también funcionan como reguladores del tamaño de partícula, a mayor concentración de surfactante menor

será el tamaño de éstas. Finalmente, cuando las NPs no están dispersadas en hexano, estos dos surfactantes las protegen de la oxidación que pueden sufrir en contacto con el aire ya que al ser tan pequeñas, la relación superficie expuesta a volumen es tan grande que tienen una gran tendencia a oxidarse. Cuando el objetivo es obtener NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se utiliza el 1,2 hexadecanodiol como agente reductor del  $\text{Fe}^{+3}$ , éste debe agregarse de manera estequiométrica para lograr obtener una magnetita estequiométrica. Además, también regula el tamaño de NPs ya que cuando no se agrega a la mezcla de reacción éste aumenta [Perez De Berti, I. O., 2013]. Otra función aportada por este reactivo es estabilizar el medio de reacción: cuando no se agrega la mezcla de reacción se torna térmicamente más inestable, la ebullición del solvente ocurre por sobrecalentamientos del sistema y por ende el calentamiento debe hacerse aun más controlado. Por ultimo, el solvente de reacción, además de cumplir la función básica de solvente: disolver a todos los reactivos para que estos puedan interactuar entre si, cumple la función de establecer una temperatura máxima de nucleación. Así, solventes con mayor punto de ebullición, logran aumentar el tamaño de las NPs.

Una vez establecidas las relaciones molares entre todos los reactivos, se procede al calentamiento. Este proceso consta de dos etapas, la primera a 473K es el paso de nucleación, el momento en donde se forman los núcleos de las futuras NPs. Durante este paso de calentamiento debe mantenerse la temperatura lo mas controlada posible, ya que variaciones en la misma pueden llevar a producir núcleos de diferente tamaño y en consecuencia tamaños finales distintos de NPs, llevando a que la suspensión final no sea monodispersa. También el tiempo de calentamiento durante este paso cumple una función importante, ya que si no se deja el tiempo suficiente como para que la solución se sature de núcleos habrá mayor cantidad de precursor para agregarse sobre los mismos y conducir a un tamaño de partícula mayor que el deseado. El segundo paso de calentamiento es a la temperatura de ebullición del solvente. La temperatura es controlada por el solvente, como ya se mencionó, a mayor punto de ebullición mayor el tamaño de partícula. El tiempo, en este caso, también es importante ya que si no se deja el tiempo suficiente para que todo el precursor, que no formó núcleos, se agregue sobre estos, el tamaño de partícula será menor de lo esperado y además se estará usando y gastando precursor innecesariamente. Por último, según la especie de óxido de Fe que se desea obtener, la atmosfera de reacción también debe ser controlada. Así, si se desea preparar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en donde para lograr obtenerla previamente tuvo que reducirse el  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ , la atmósfera de reacción no debe ser oxidante, o sea no puede haber oxígeno en la atmósfera de reacción. Por ello, en estos casos se desplaza el aire burbujeando la solución con  $\text{N}_2$  a un caudal constante.

## **2.2. Síntesis de las Nanopartículas.**

El objetivo del presente Capítulo consiste en obtener NPs de óxidos de Fe de 3, 6, 9 y 12 nm, las cuales luego serán soportadas para generar los catalizadores “cuasi-modelo” mencionados en el Capítulo 1. En esta etapa resulta crítica la obtención de los tamaños deseados con distribuciones de los mismos lo más estrechas

posibles. La especie de óxido de hierro no es determinante, ya que, como será descrito en los Capítulos correspondientes, el proceso de activación conduce a las mismas especies de hierro en el catalizador activado fresco, independientemente del óxido de partida. Es por estos motivos que se ha trabajado con diferentes protocolos de síntesis, basados esencialmente en los artículos de Sun y col. y Perez De Berti y col. [Sun, S., 2004; Perez De Berti, I. O., 2013]. Las diferentes partidas fueron cuidadosamente caracterizadas para determinar su tamaño medio y ancho de distribución y aquellos que cumplieron con los requisitos buscados fueron posteriormente caracterizados fisicoquímicamente para contar con el mayor conocimiento posible de sus propiedades estructurales, magnéticas, etc.

Todas las síntesis se llevaron a cabo utilizando reactivos comerciales sin purificación adicional. difeniléter (99%; p.e.: 543 K), ácido oleico (90%), oleilamina (>70%), 1,2-hexadecanodiol (90%) y acetilacetato de Fe(III) fueron adquiridos a Aldrich Chemical Co. y dibenciléter (99%; p.e.: 573 K) fue comprado a Fluka. También se utilizaron etanol (96%) y hexano (pro-análisis) para la purificación y el aislamiento de las NPs.

Se sintetizaron diferentes muestras según el detalle y la nomenclatura mostrada en la Tabla I.

Tabla I: Metodología y nomenclatura utilizada para las diferentes partidas.

Nombre	B	D	M
<b>Solvente</b>	Difeniléter	Dibenciléter	Difeniléter
<b>Reductor</b>	Si	Si	No
<b>Protocolo</b>	Sun y col.	Sun y col.	Perez de Berti y col

### **2.2.1. Síntesis de las muestras “B”**

Se comenzó trabajando exactamente igual que en la síntesis de Sun y col. Se pesaron 2,21 gr de Fe(acac)<sub>3</sub> y 7,79 gr de 1,2-hexadecanodiol. Se colocaron dentro de un balón de tres bocas y se agregaron 60 ml de difeniléter (p.e.: 543 K) como solvente de reacción, comenzando a calentar suavemente para que la solución comience a homogeneizarse y agitando con agitación magnética. Luego se agregaron 6 ml de ácido oleico y 5,8 ml de oleilamina. Sobre la boca superior se colocó el refrigerante, sobre una de las bocas laterales el burbujeador de N<sub>2</sub> y en la otra una vaina de vidrio que se sumerge dentro de la solución. Dentro de esta vaina se coloca la termocupla de control de la temperatura.

El balón se coloca dentro de una platina de calentamiento semiesférica (Barnstead Electrothermal) comenzando con un calentamiento suave para homogeneizar todos los reactivos en el solvente mientras que se hizo circular N<sub>2</sub> a 150 cm<sup>3</sup>/min para evacuar todo el aire que podía quedar alojado dentro del balón. El calentamiento continuó a unos 10 K/min. Una vez que la solución llegó a los 473

K se controló la temperatura manualmente, visualizando la respuesta de la termocupla y aumentando o disminuyendo la potencia del reóstato según correspondiera. Esto se hizo durante 30 min, momento en el cual volvió a aumentarse la potencia de calentamiento a 10 K/min para llevar el solvente a ebullición. Se mantuvo en estas condiciones durante 30 min. Un esquema del equipo utilizado y la metodología de síntesis puede observarse en la Figura 1.

Una vez terminado el proceso de síntesis, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se prosiguió con el aislamiento y la purificación.

Dentro del balón se fueron agregando lentamente 120 ml de etanol para poder arrastrar a todas las NPs. Estas comenzaron a precipitar una vez que se cambió la polaridad de la fase. Se colocó toda la mezcla en los vasos de centrifugación y se centrifugó a 6000 rpm durante 10 min. Se descartó el líquido sobrenadante (etanol, difeniléter y reactivos que no reaccionaron) y se resuspendieron las NPs en hexano, en este momento también se agregan 0,1 ml de ácido oleico y oleilamina por si hubiesen estado en defecto durante la síntesis y alguna de las NPs no se hubiese resuspendido. Se colocó la suspensión en tubos de centrifuga mas pequeños y se volvió a centrifugar en ultracentrífuga a 6000 rpm durante 10 min para eliminar el posible precursor que haya quedado sin reaccionar. Se colocó todo en un vaso de precipitado de 200 ml y se volvieron a agregar 120 ml de etanol para re-precipitar las NPs y así eliminar los mínimos restos de solvente y reactivos en exceso. Se centrifugó por última vez y se volvió a resuspender en hexano. Se guardó en un frasco color caramelo en heladera para evitar la evaporación del hexano.

## Metodología Experimental

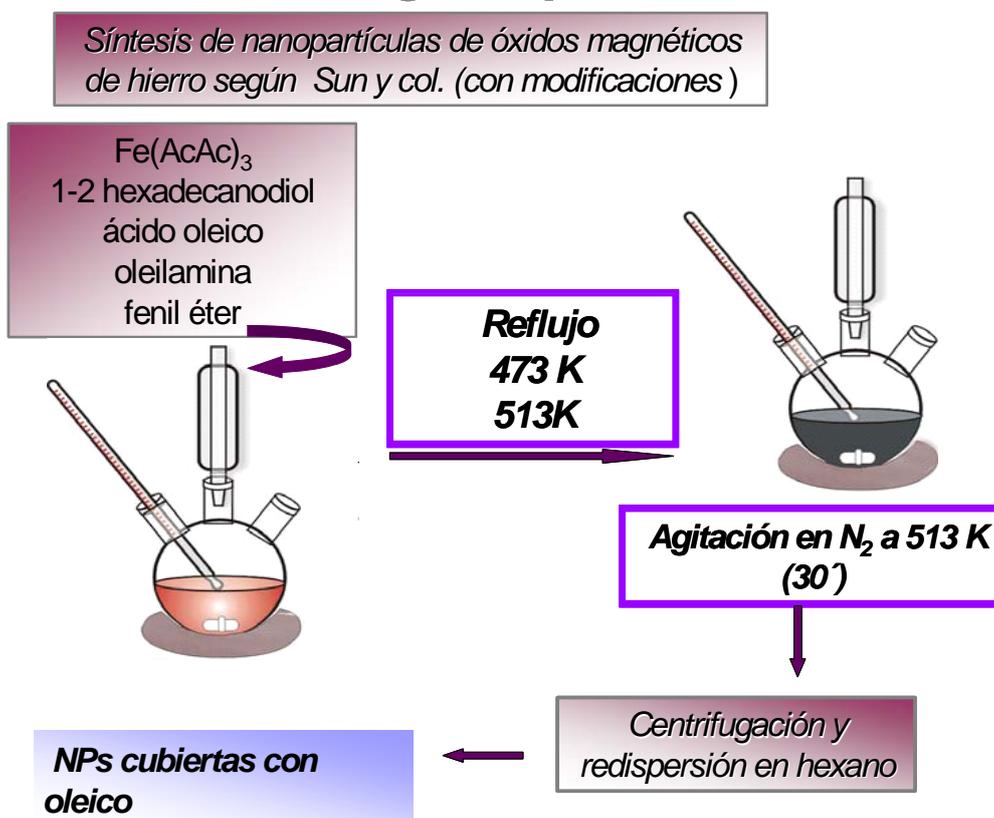


Figura 1. Esquema del equipo y metodología de síntesis

De esta manera se sintetizaron los batches denominados: B1, B2, B3 y B4. En B1 y B2 se repitió la misma metodología tratando de verificar que la síntesis, en nuestras condiciones de reacción, era reproducible. En B3 se sembraron NPs de B1 como núcleos de crecimiento para lograr obtener mayor tamaño de partícula y en B4 se sembraron NPs de B3 para aumentar aun más el tamaño. El método del sembrado se realizó agregando 6 ml de la dispersión de NPs nucleante a la mezcla de reactivos, se calentó suavemente al principio para evaporar el hexano de la dispersión sembrada y luego siguiendo el procedimiento normal de síntesis. Como se describirá debajo, se determinó que al sembrar las soluciones, si bien se aumenta en aproximadamente 2 nm el tamaño de partícula, al mismo tiempo se incrementa el ancho de la distribución de tamaños, o sea a medida que se siembra, la muestra deja de ser monodispersa. En resumen, solo se pudieron utilizar para el objetivo de este trabajo los batches B1 y B2 ya que es de máxima necesidad que las suspensiones sintetizadas sean monodispersas.

### **2.2.2. Síntesis de las muestras “D”**

Se pesaron 2,21 gr de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y 7,79 gr de 1,2-hexadecanodiol y se mezclaron en 45 ml de dibenciléter (p.e.: 573 K). Luego, se agregaron 6 ml de ácido oleico y 5,8 ml de oleilamina. Los procedimientos de síntesis, aislamiento y purificación fueron exactamente iguales que para las muestras B.

Así, se obtuvieron las muestras D1 y D2 siendo la única diferencia con respecto a las síntesis B el cambio del solvente de reacción. Como se mencionó anteriormente la utilización de un solvente de mayor punto de ebullición permite que en la segunda etapa de calentamiento, paso en el cual el precursor se agrega sobre los núcleos formados, se genere un aumento en el tamaño de las partículas finales.

### **2.2.3. Síntesis de las muestras “M”**

Para lograr abaratar los costos de cada síntesis y sabiendo que para la la síntesis de Fischer-Tropsch no es necesario que las NPs sean de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ya que el proceso de activación homogeneizará la especie presente al momento de iniciar la SFT, como se describirá mas adelante), se modificó la síntesis descrita anteriormente eliminando el agente reductor (1,2-hexadecanodiol) ya que lo que se pretende obtener ahora es  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  donde todos los cationes son  $\text{Fe}^{+3}$ . Además, se eliminó el burbujeo con  $\text{N}_2$  ya que tampoco es necesaria una atmosfera inerte.

Se utilizó la misma relación molar que en B1,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (4 mmol), ácido oleico (12 mmol), oleilamina (12 mmol), y difeniléter (60 ml, p.e.=532 K), (relación molar  $\text{Fe}:\text{surfactante}:\text{solvente}=1:6:158$ ) denominando a la primera partida M1. Para estudiar la influencia de estas relaciones sobre el tamaño final de las NPs se llevaron a cabo otras síntesis con las siguientes relaciones molares  $\text{Fe}:\text{surfactante}:\text{solvente}=1:3:158$ ,  $1:30:158$  y  $1:30:316$ . A los batches así obtenidos se los llamó M2, M3 y M4 respectivamente.

### **2.3. Caracterización de las Nanopartículas de Óxidos de Fe.**

La caracterización de las muestras fue llevada a cabo utilizando el siguiente criterio: en primer término se midieron los tamaños medios y los anchos de las distribuciones de todas las partidas sintetizadas. Una vez obtenidos estos datos se seleccionaron aquellas partidas cuyos tamaños medios resultaron mas cercanos a los valores de 3, 6, 9 y 12 nm y sus distribuciones lo mas estrechas posibles. Se procedió de esta manera ya que para el objetivo planteado en el trabajo de Tesis, como primera etapa se deben lograr tamaños de NPs lo mas cercanos posible a los previamente establecidos para poder realizar un estudio correcto de los probables cambios en la actividad y la selectividad de la SFT con respecto a los diferentes tamaños de partículas empleados como catalizadores.

Posteriormente, esas cuatro partidas fueron caracterizadas de una manera mas profunda con el propósito de determinar con mayor precisión sus propiedades estructurales y magnéticas.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), Dispersión Dinámica de Luz/Dispersión cuasielástica de luz (DLS-QELS), Difracción de rayos X (DRX), Difracción de Electrones de un Área Seleccionada (SAED), Espectroscopia Mössbauer (MS) entre 13 y 298 K, medidas magnéticas y Espectroscopia Infra Roja con transformada de Fourier (FT-IR).

El equipo TEM que se utilizó para obtener las microfotografías fue el JEOL Model JEM-1200 EX II. Para poder analizar las diferentes muestras se tomó una gota de cada suspensión y se depositó sobre una grilla de cobre recubierta con un film de carbón amorfo. La estructura y cristalinidad de las partículas fueron determinadas por SAED.

En las medidas de DLS-QELS, la función correlación tiempo-intensidad de dispersión de luz ( $G_{(q,t)}$ ) fue medida a un ángulo de dispersión  $\theta = 90^\circ$  con un goniómetro ALV/CGS-5022F con un correlacionador digital múltiple tau ALV-5000/EPP cubriendo rangos de tiempo entre  $10^{-6} - 10^3$  s. La fuente de luz utilizada fue un láser de helio/neón ( $\lambda = 632.8$  nm) operando a 22 mW. Todas las medidas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente (detalles sobre la técnica pueden ser leídos en el Apéndice I). Con el fin de obtener una estimación apropiada del tamaño de partícula, los radios hidrodinámicos medios “pesados” tanto en “número” como en “masa” fueron calculados con la función de tiempos de correlación del software COUNTIN [Provencher S. W., 1982].

Los difractogramas fueron obtenidos utilizando un equipo Philips PW 1710 automatizado, con un monocromador de grafito y utilizando la radiación  $K_\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5406$  Å) en el rango de  $2\theta = 25-85^\circ$  con pasos de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 16 s/paso.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en geometría de transmisión en un espectrómetro de aceleración constante de 512 canales. Se utilizó una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rh de 50 mCi nominales. La calibración de velocidad se

llevó a cabo con una lámina de  $\alpha$ -Fe de 12  $\mu\text{m}$  de espesor. Todos los corrimientos isoméricos ( $\delta$ ) mencionados fueron referidos a este standard. La temperatura se varió entre 13 y 298 K usando un criógeno ARS de ciclo cerrado de He Modelo ARS 8200. Los espectros fueron evaluados con el software Recoil Spectral Analysis [Lagarec V., 1998]. Aunque algunos espectros presentaron relajación magnética, por simplicidad, se utilizaron líneas Lorentzianas de igual ancho. Finalmente los espectros fueron doblados para minimizar los efectos geométricos. Detalles sobre la técnica pueden ser leídos en el Apéndice II.

Las medidas magnéticas fueron llevadas a cabo utilizando un Sistema de Medidas de Propiedades Magnéticas Multipropósito (MPMS) con un dispositivo de medición superconductor de interferencia cuántica (SQUID) de Quantum Design. Las curvas de magnetización versus campo magnético aplicado (M vs H) fueron registradas a 6 y 300 K, hasta un campo aplicado máximo de 50 kOe. Las curvas de magnetización (M) versus temperatura en las condiciones de enfriamiento sin campo externo aplicado (zero field cooling, ZFC) y de enfriamiento con campo externo aplicado (field cooling, FC) fueron registradas a 100 Oe. Luego de hacer las medidas, las muestras junto a los portamuestras de plástico, fueron calcinadas en aire para eliminar toda la materia orgánica, el óxido de Fe residual fue disuelto en  $\text{HCl}_{(c)}$  y la concentración de  $\text{Fe}^{+2}$  fue determinada por un método colorimétrico [Sandell E. B., 1959]. Esto se hizo para poder normalizar todas las medidas magnéticas a la masa real de NPs que se utilizó. De esta manera, valores tales como la magnetización de saturación no presentan los errores que se pueden generar, por ejemplo, por el peso extra debido al surfactante anclado en la superficie de las NPs (debe tenerse presente que las medidas magnéticas se realizan con masas muy pequeñas, del orden de 3-5 mg).

Los espectros FT-IR fueron obtenidos con un espectrómetro Jasco FT/IR-4200 equipado con accesorio de reflectancia difusa marca PIKE modelo EasiDiff, con una resolución de  $1\text{cm}^{-1}$ . Se realizaron entre 200 y 400 barridos en cada caso. Además de los espectros FT-IR de las NPs, se obtuvieron los del ácido oleico y la oleilamina puros. En cada caso, las muestras se mezclaron en una relación 1:100 con KBr.

## **2.4. Resultados y Discusión**

### **2.4.1. Análisis por TEM y DLS-QELS**

En primera instancia se van a mostrar los análisis realizados por TEM y DLS-QELS para determinar con precisión los diámetros de NPs así como también las correspondientes distribuciones de tamaños.

#### **2.4.1.1. Caracterizaciones de las muestras “B”**

Primeramente, se mostrarán los resultados correspondientes a las síntesis llamadas “B” (B1, B2, B3 y B4), en las cuales se utilizó difeniléter como solvente de reacción y 1,2-hexadecanodiol como agente reductor. Entre las partidas B1 y B2 se buscó verificar la reproducibilidad de la receta. Puede verse en la Tabla II que la misma es muy buena ya que ambas poseen un tamaño de partícula casi idéntico y un ancho de la distribución muy estrecho en coincidencia con lo reportado por Sun y col. [Sun, S., 2004]. Estos valores fueron obtenidos analizando las fotos de TEM con el software *J-IMAGE*, contabilizando 240 partículas para B1 y 320 para B2. Con estas evaluaciones se construyeron los histogramas correspondientes mostrados en la Figura 2. Los mismos fueron ajustados con una distribución log-normal ya que este tipo de distribuciones es el que mejor representa a sistemas de NPs de diámetros inferiores a 20 nm [Granqvist, C. G., (1976)]. Los parámetros obtenidos a partir de estos ajustes son mostrados en la Tabla II. Nótese que por tratarse de distribuciones log-normal el tamaño medio mas representativo se encuentra dado por la media geométrica, ya que ésta divide al área de la distribución en dos partes iguales. En las Figuras 3 y 4 se muestran micrografías representativas de B1 y B2. En ellas puede verse que las NPs presentan una forma prácticamente esférica.

De igual manera fueron analizadas las fotos TEM para B3 y B4, ambas sintetizadas con la técnica del sembrado. En la Tabla II puede verse que en B3 el tamaño de las NPs aumenta aproximadamente en 2 nm, pero también aumenta el ancho en la distribución log-normal, esto se refleja en la disminución de los porcentajes de la población comprendida entre  $\pm \sigma_g$ . Vemos que en B4 se registra una tendencia similar (Figuras 2, 5 y 6). Puede concluirse que la utilización de la “técnica del sembrado” para aumentar el tamaño medio de partícula produce como resultado no deseado un ensanchamiento en la distribución de tamaños. Un resultado similar, aunque aún mas desfavorable con producción de distribuciones bimodales con dos tamaños preponderantes ha sido reportado recientemente en la bibliografía [Goya, G. F., 2008].

Tabla II: Parámetros estadísticos de las muestras “B” obtenidos por TEM.

TEM	$\mu_g(\text{nm})$	$\sigma_g(\text{nm})$	$\mu_a(\text{nm})$	Moda(nm)	P ( $\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g$ ) (%)
<b>B1</b>	2,5	1,3	2,6	2,4	95
<b>B2</b>	3,4	1,2	3,5	3,3	97
<b>B3</b>	5,6	1,3	5,9	5,2	60
<b>B4</b>	6,5	1,2	6,6	6,3	71

$\mu_g$ : media geométrica.

$\sigma_g$ : desviación standard geométrica.

$\mu_a$ : media aritmética.

P ( $\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g$ ) (%): porcentaje de población entre  $\pm \sigma_g$ .

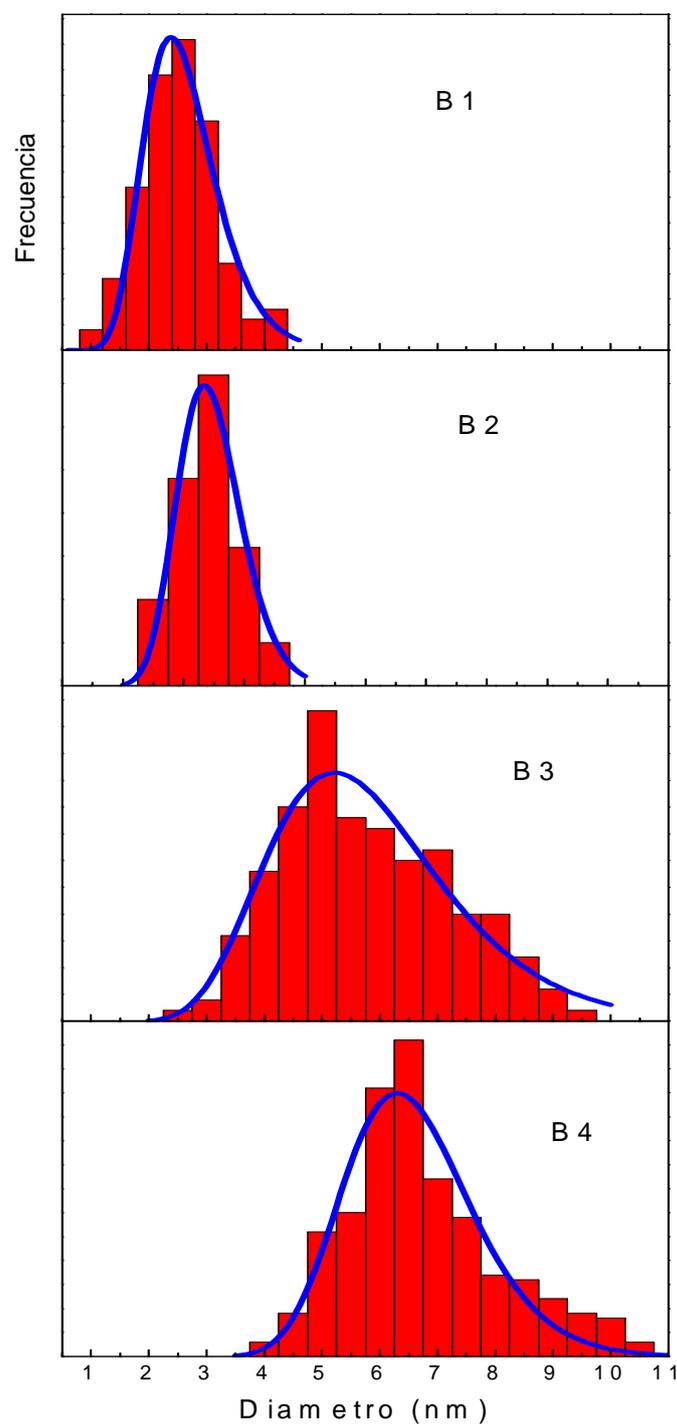


Figura 2: Distribuciones de población en función del diámetro de partícula para todas las síntesis “B”. Los histogramas se obtienen del conteo de las micrografías TEM y las curvas (en azul) son los correspondientes ajustes suponiendo una distribución log-normal.

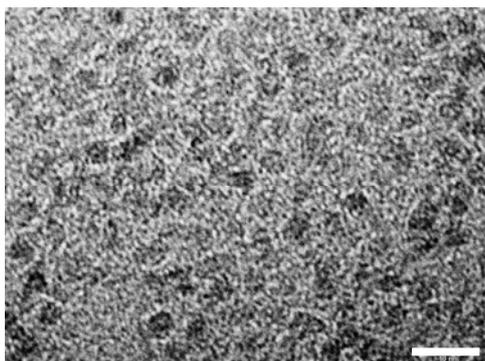


Figura.3: Micrografía TEM de NPs de B1. Escala 10 nm.

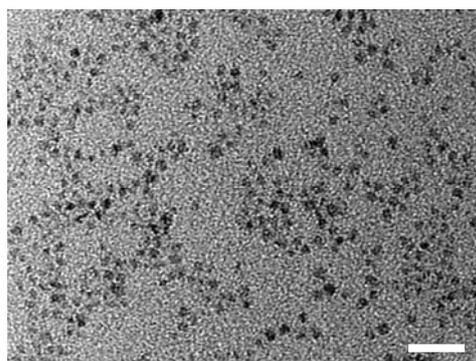


Figura.4: Micrografía TEM de NPs de B2. Escala 20 nm.

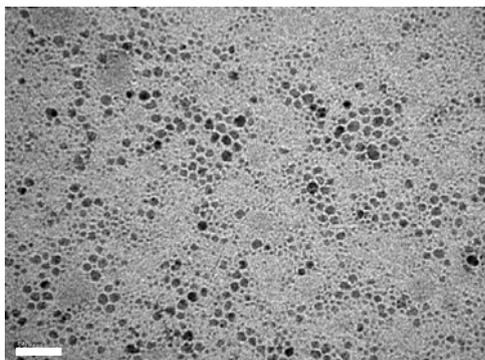


Figura.5: Micrografía TEM de NPs de B3. Escala 50 nm.

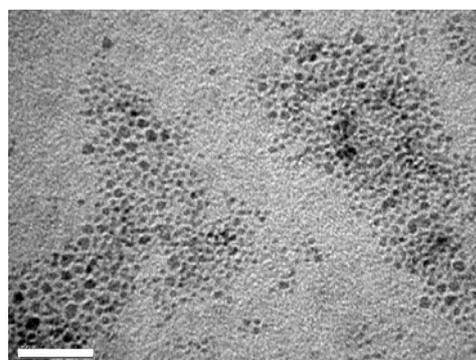


Figura.6: Micrografía TEM de NPs de B4. Escala 50 nm.

Para poder confirmar por otra técnica los tamaños y las distribuciones de tamaño de las NPs que se obtuvieron por TEM, se eligió la Dispersión Dinámica de Luz (DLS-QELS). Es importante mencionar que en esta técnica resulta mucho más rápida la preparación de las muestras a analizar y la realización de las medidas. Además, los resultados son estadísticamente más significativos que los del TEM (se analiza un volumen de suspensión con un número enorme de NPs). Como contrapartida, por DLS se mide el radio hidrodinámico, o sea no se obtiene exactamente el “core” de las NPs si no que se le esta sumando la capa de ácido oleico ligado a éstas y el solvente (hexano) que pudiera desplazarse “adherido” a las NPs. Por ello se esperan resultados de tamaño de partícula mayores en comparación a los del TEM. Esta diferencia, dependerá de cuan distintos resulten los índices de refracción de las diferentes especies. Además, esta técnica es más sensible a los cambios en el ancho de la distribución de tamaños, ya que lo que se

mide es la intensidad de la luz dispersada y partículas más grandes dispersan mayor cantidad de luz que las más chicas y por ende estas “pesan” más en los resultados finales. En consecuencia, distribuciones de tamaños más estrechas conducen a resultados que pueden ser mejor comparados entre TEM y DLS-QELS. En la Tabla III se ven los resultados para las muestras “B” y en la Figura 7 las correspondientes distribuciones. Comparando los resultados de las Tablas II y III puede verse que efectivamente anchos de distribución de tamaños más estrechos reflejan resultados muy similares entre TEM y DLS. Al igual que por TEM en B3 y B4, ambas síntesis poseen valores mayores de  $\sigma_g$  que en B1 y B2. Además, los resultados de tamaño de partícula obtenidos por DLS son mayores en relación con los obtenidos por TEM.

Tabla III: Parámetros estadísticos de las muestras “B” obtenidos por DLS-QELS.

<b>DLS</b>	$\mu_g$	$\sigma_g$	$\mu_a$	<b>Moda</b>	<b>P (<math>\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g</math>) (%)</b>
<b>B1</b>	3,3	1,2	3,3	3,2	97
<b>B2</b>	3,4	1,2	3,3	3,2	97
<b>B3</b>	7,1	1,2	5,4	5,2	35
<b>B4</b>	8,5	1,3	5,9	5,7	45

$\mu_g$ : media geométrica

$\sigma_g$ : desviación standard geométrica

$\mu_a$ : media aritmética

**P ( $\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g$ ) (%)**: porcentaje de población entre  $\pm \sigma_g$

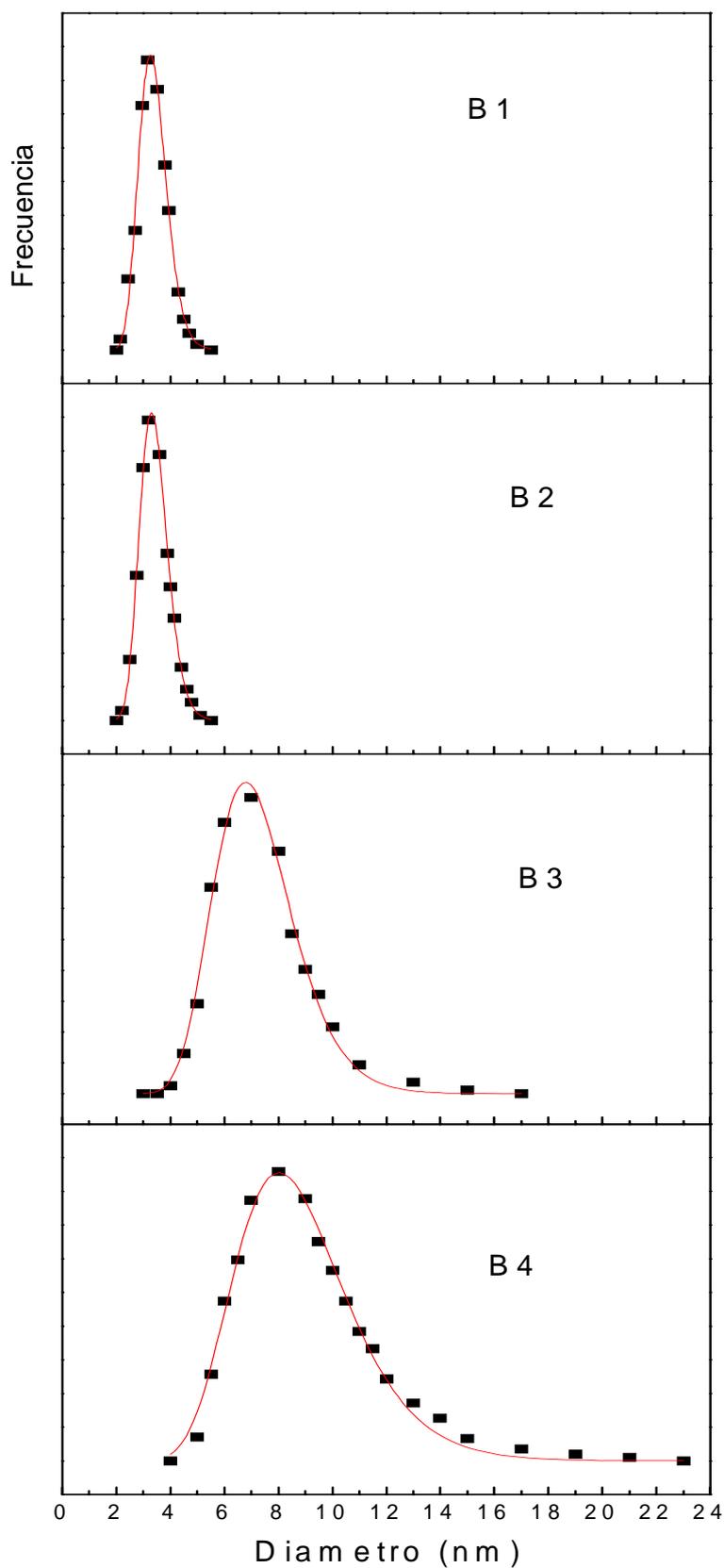


Figura 7: Distribución de tamaño por número de partículas de B1, B2, B3 y B4 por medidas de DLS-QELS. Los ajustes son log-normal.

### 2.4.1.2. Caracterizaciones de las muestras “D”

Las siguientes muestras que fueron analizadas son las denominadas “D”. En estas, como ya fue mencionado en la sección “Síntesis de las Nanopartículas”, se cambió el solvente de reacción de difeniléter a dibenciléter. Estos difieren en su punto de ebullición: p.e.difeniléter = 543 K y p.e.dibenciléter = 573 K. Lo que se intentó lograr es aumentar el tamaño de partícula al cambiar el solvente a uno de mayor p.e. Se sintetizaron dos muestras D1 y D2 intentando repetirla en las mismas condiciones para ver si la síntesis era reproducible.

En la Tabla IV se muestran los parámetros estadísticos para un ajuste log-normal de ambas muestras por TEM y en la Tabla V los caracterizados por DLS. Se logra ver una gran concordancia en todos los parámetros comprobándose que la síntesis es reproducible y que se pudieron obtener NPs de aproximadamente 6 nm. En la Figura 8 pueden verse los ajustes log-normal para cada distribución y en las Figuras 9 y 10 pueden verse las micrografías tomadas a cada una de las muestras donde se refleja que tienen forma esférica y en algunos casos poliédrica.

Tabla IV: Parámetros estadísticos de las muestras D1 y D2 obtenidos por TEM.

TEM	$\mu_g$	$\sigma_g$	$\mu_a$	Moda	P ( $\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g$ ) (%)
D1	5,6	1,2	5,7	5,4	70
D2	5,7	1,2	5,8	5,6	74

$\mu_g$ : media geométrica.

$\sigma_g$ : desviación standard geométrica.

$\mu_a$ : media aritmética.

P ( $\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g$ ) (%): porcentaje de población entre  $\pm \sigma_g$ .

Tabla IV: Parámetros estadísticos de las muestras D1 y D2 obtenidos por DLS.

DLS	$\mu_g$	$\sigma_g$	$\mu_a$	Moda	P ( $\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g$ ) (%)
D1	6,6	1,3	6,8	6,2	95
D2	9,4	1,1	9,5	9,4	82

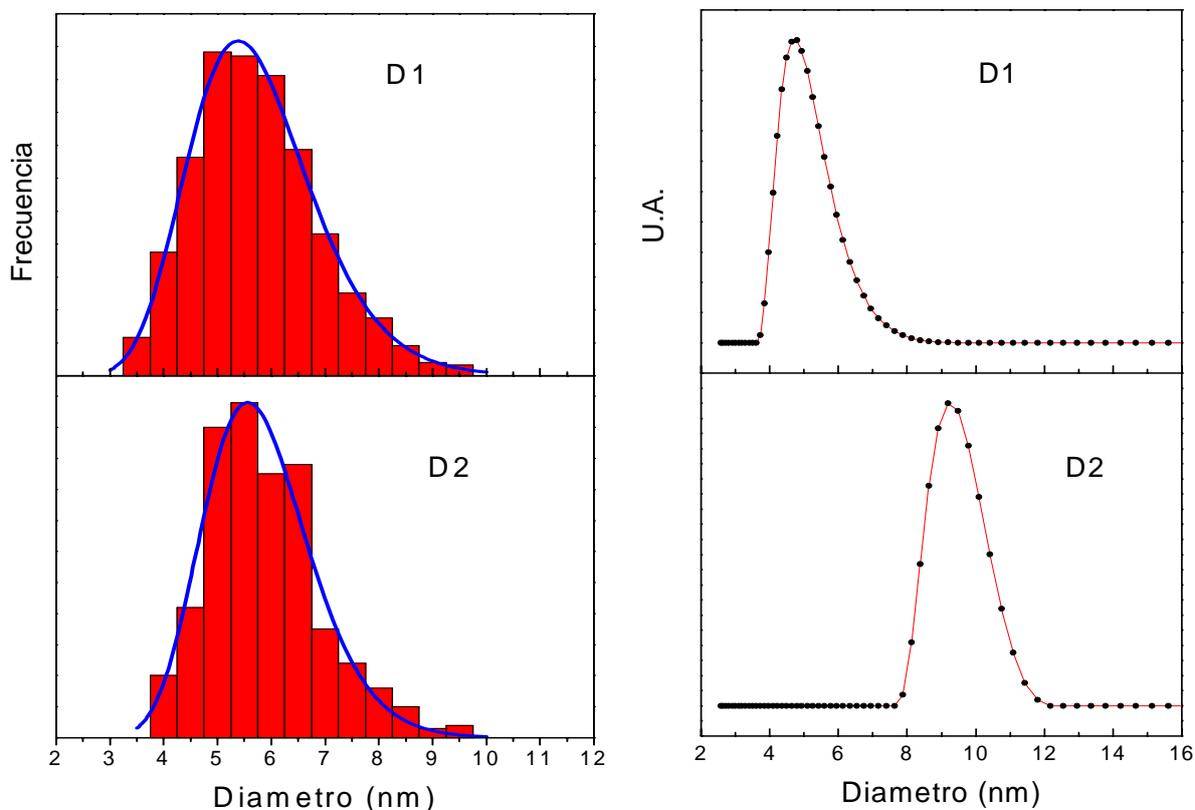


Figura 8: Distribución de tamaño de partículas para D1 y D2 utilizando ajustes log-normal. **Izquierda** - Distribuciones por TEM en función del diámetro de partícula. **Derecha** - Distribución por número de partículas por medidas de DLS-QELS.

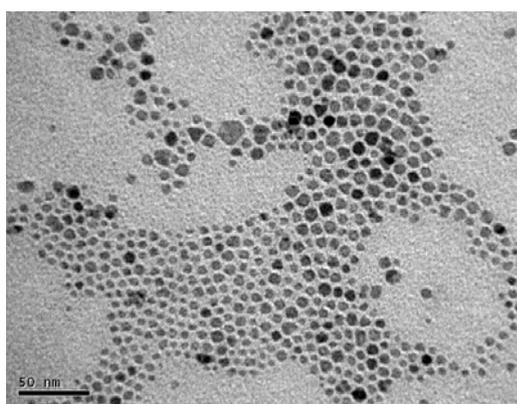


Figura 9: Micrografía TEM de NPs D1

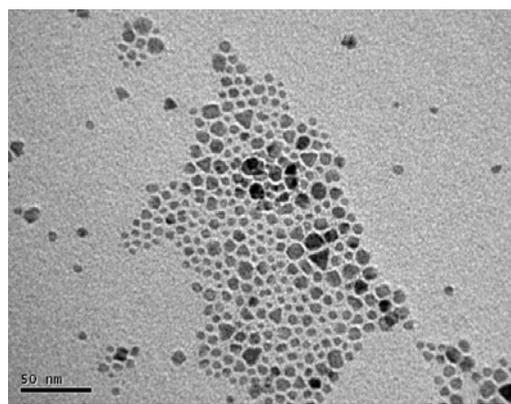


Figura 10: Micrografía TEM de NPs de D2

### **2.4.1.3. Caracterizaciones de las muestras “M”**

Finalmente, fueron caracterizadas las distintas partidas de las muestras denominadas “M”, donde no se utilizó el agente reductor, 1,2-hexadecanodiol, durante el proceso de síntesis. En el análisis por TEM se ve que M1 y M2 tienen una distribución de tamaños estrecha. En las Figuras 11 y 12 pueden verse las imágenes de ambas muestras que fueron depositadas directamente desde la suspensión en hexano y dejándolas secar en condiciones ambientales. Al igual que en las síntesis anteriores puede visualizarse que tienen forma esférica aunque algunas partículas de M2 presentan un cierto facetamiento con formas que podrían resultar ligeramente poliédricas. La Figura 13 muestra los histogramas obtenidos contabilizando 636 y 1165 partículas que se midieron desde las fotos para M1 y M2 respectivamente. Ambos histogramas fueron ajustados suponiendo una distribución log-normal. [Granqvist, C. G., 1976]. Los parámetros estadísticos se muestran en la Tabla VI. Puede observarse que el tamaño medio para M1 es aproximadamente el doble que el logrado por Sun y col. en la obtención de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [Sun S., 2004]; (4 nm vs 8.8). Este resultado es atribuido a la ausencia del agente reductor 1,2-hexadecanodiol en las síntesis “M”. Respecto a M2 se ve un aumento en el tamaño medio y en el ancho de su distribución comparando con M1. Este efecto puede atribuirse al menor contenido de los surfactantes agregado en la mezcla de reacción.

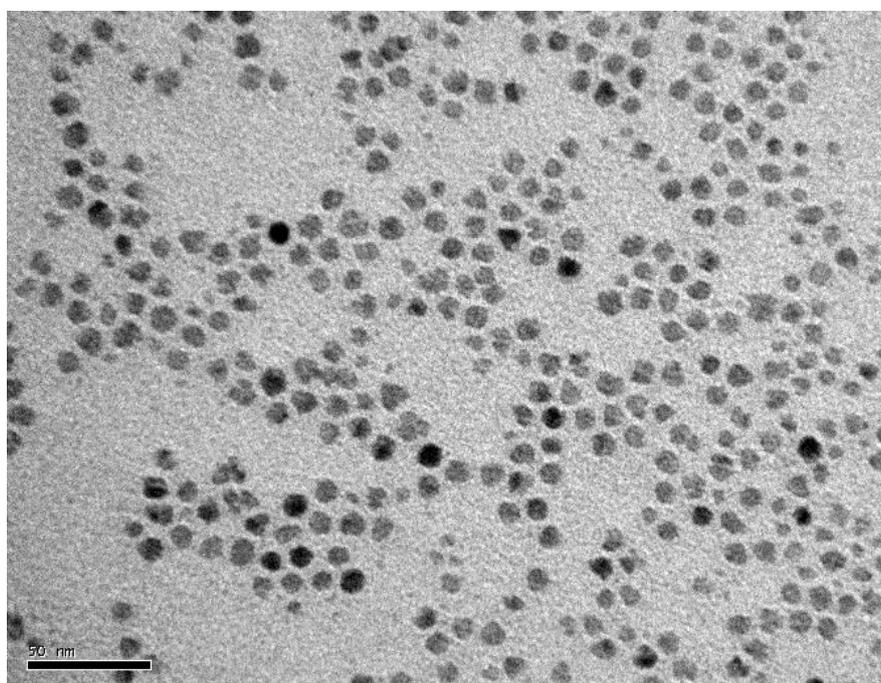


Figura 11: Micrografía TEM de NPs de M1

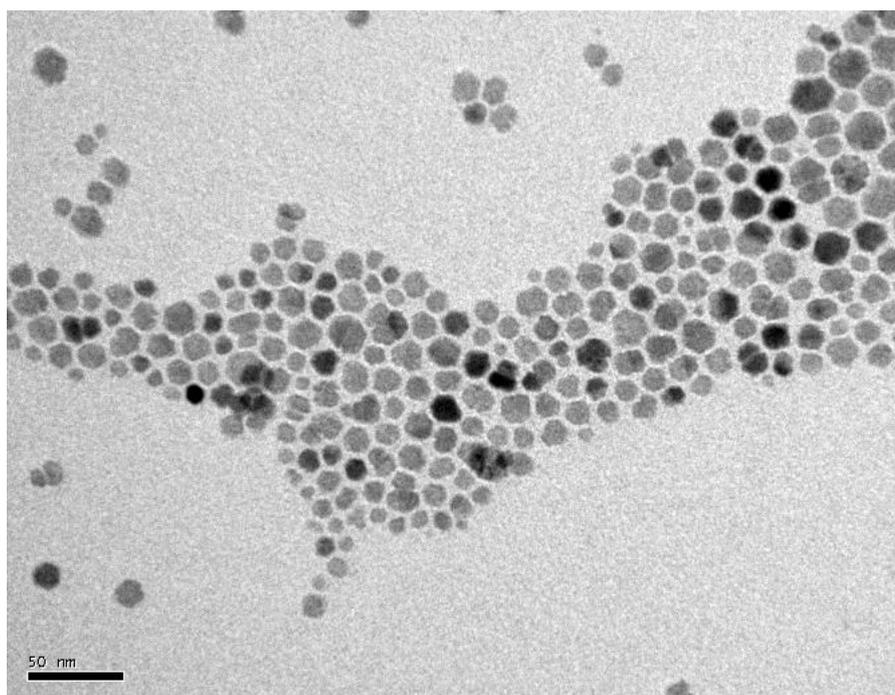


Figura 12: Micrografía TEM de NPs de M2

Tabla VI: Parámetros estadísticos de las muestras M1 y M2 obtenidos por TEM.

TEM	$\mu_g$	$\sigma_g$	$\mu_a$	Moda	$P(\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g)$ (%)
M1	8,8	1,2	8,9	8,5	55
M2	11,3	1,2	11,5	10,9	44

$\mu_g$ : media geométrica

$\sigma_g$ : desviación standard geométrica

$\mu_a$ : media aritmética

$P(\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g)$  (%): porcentaje de población entre  $\pm \sigma_g$

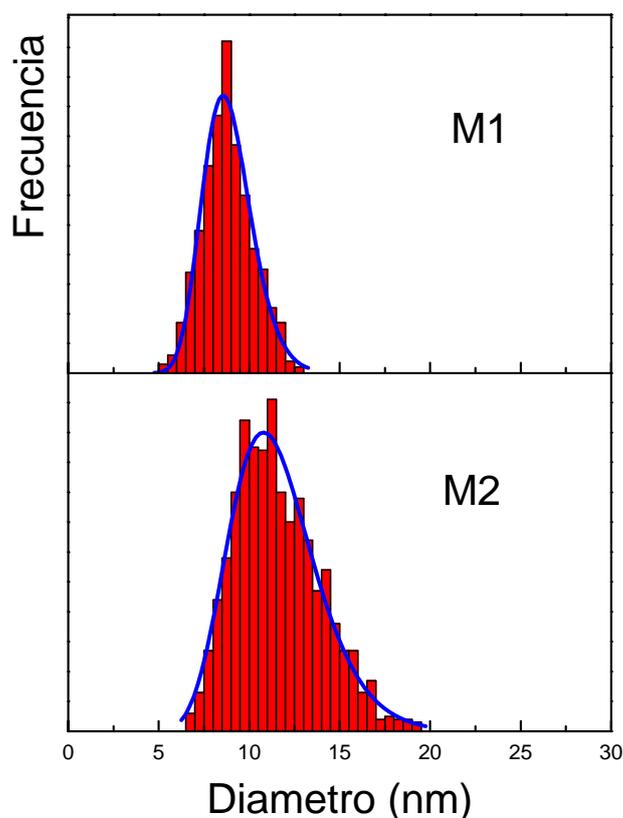


Figura 13: Distribuciones de población en función del diámetro de partícula para las muestras M1 y M2. Los histogramas se obtienen del conteo de las micrografías TEM y las curvas (en azul) son los correspondientes ajustes suponiendo una distribución log-normal.

Para poder contrastar con otra técnica el tamaño de partícula que obtuvimos por TEM, se midieron también por DLS-QELS. En la Tabla VII pueden observarse los parámetros estadísticos obtenidos del ajuste de las curvas obtenidas por DLS-QELS. Comparando las Tablas VI y VII se puede observar que hay una excelente concordancia entre los valores de M1. Sin embargo, para M2, este no resulta tan bueno. Probablemente esto ocurre porque el ancho de la distribución de tamaños en esta muestra es mayor que en M1. Como ya se mencionó, los valores de tamaño de partícula en DLS son más confiables cuando los anchos en las distribuciones de tamaños son estrechos.

Tabla VII: Parámetros estadísticos de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5 obtenidos por medidas de DLS.

Muestras	$\mu_g$	$\sigma_g$	$\mu_a$	Mode	$P(\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g)$ (%)
<b>M1</b>	9,5	1,2	9,6	9,2	81
<b>M2</b>	17,0	1,1	17,1	16,8	37
<b>M3</b>	3,9	1,1	3,9	3,9	99
<b>M4</b>	3,5	1,2	3,6	3,4	94

$\mu_g$ : media geométrica

$\sigma_g$ : desviación standard geométrica

$\mu_a$ : media aritmética

$P(\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g)$  (%): porcentaje de población entre  $\pm \sigma_g$

Teniendo a favor la facilidad de esta técnica, medimos todas las muestras “M” (Figura 14). El efecto de las diferentes condiciones de síntesis es evidente. De hecho, un decrecimiento a la mitad en la relación molar del surfactante respecto a la usada en M1, produce partículas de mayor tamaño (M2), pero con un mayor  $\sigma_g$ . El porcentaje de población entre  $\pm \sigma_g$  (desviación Standard geométrica) decrece de un 81 a un 37 %. Si se aumenta unas cinco veces la cantidad de surfactante con respecto a la relación molar usada en M1 (M3), el tamaño de partícula decrece una tres veces, pero mas importante aun, la muestra se vuelve monodispersa: 99% de las partículas están incluidas dentro del  $\pm \sigma_g$ . Cuando mantenemos constante la cantidad de surfactante y aumentamos al doble el solvente de reacción (M4) no hubo cambios, ni en el tamaño de partícula ni en el ancho de la distribución de tamaños.

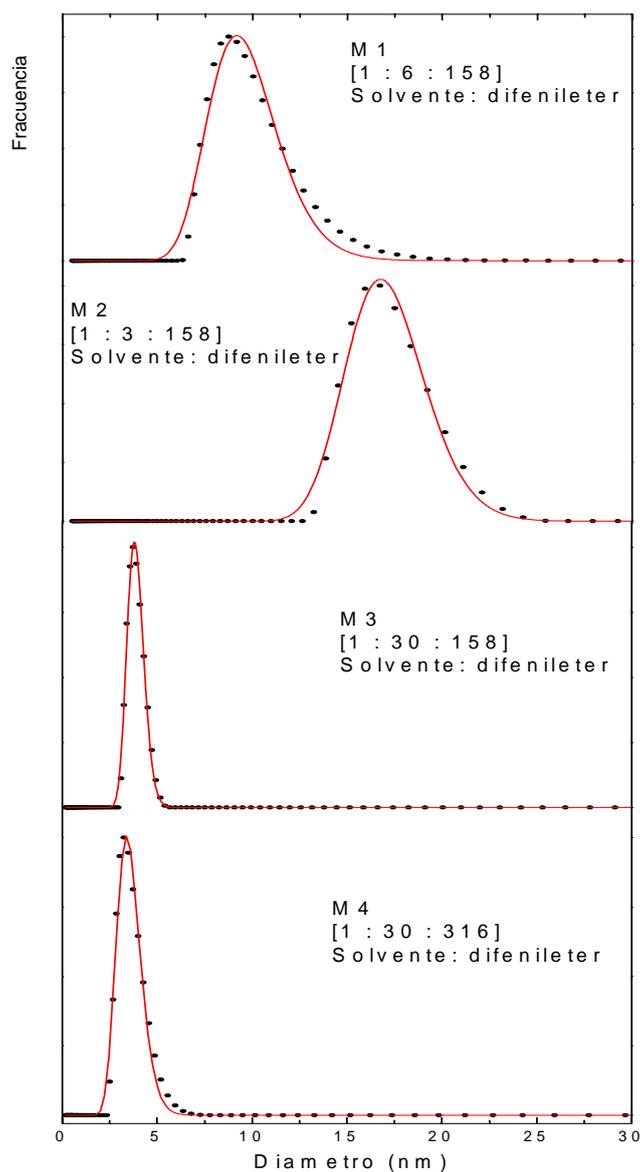


Figura 14: Distribución de tamaño por número de partículas de M1, M2, M3 y M4 por medidas de DLS-QELS. Entre corchetes se muestra la relación molar sal de Fe: surfactante: solvente usada en cada síntesis. Las líneas rojas son el ajuste por log-normal para cada distribución.

#### **2.4.1.4. Conclusiones Parciales**

Como ya se mencionó, para poder llevar a cabo los objetivos deseados en el siguiente trabajo de tesis es necesario obtener NPs de 3, 6, 9 y 12 nm. Por ello, del total de partidas sintetizadas, serán utilizadas las muestras B1, D1, M1 y M2, cuyos valores medios resultaron muy cercanos a los buscados. En la Tabla VIII se muestran los resultados finales de TEM de las muestras a utilizar. En adelante,

para facilitar la nomenclatura las NPs serán denominadas por su tamaño: 3, 6, 9 y 12 nm. En el caso de las muestras seleccionadas se completó la caracterización estructural como se describe a continuación.

Tabla VIII: Parámetros estadísticos TEM de las muestras seleccionadas.

Muestras	$\mu_g$	$\sigma_g$	$\mu_a$	Mode	$P(\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g)$ (%)
<b>B1 (3nm)</b>	2,5	1,3	2,6	2,4	95
<b>D1 (6nm)</b>	5,6	1,2	5,7	5,4	70
<b>M1 (9nm)</b>	8,8	1,2	8,9	8,5	55
<b>M2 (12nm)</b>	11,3	1,2	11,5	10,9	44

$\mu_g$ : media geométrica

$\sigma_g$ : desviación standard geométrica

$\mu_a$ : media aritmética

$P(\mu_g - \sigma_g \leq x \leq \mu_g + \sigma_g)$  (%): porcentaje de población entre  $\pm \sigma_g$

### 2.4.2. Difracción de electrones

Para obtener información estructural, se adquirieron y analizaron los espectros de difracción de electrones de un área seleccionada de las muestras de NPs. Las Tablas IX y X muestran los espaciados reticulares basados en los anillos de difracción obtenidos (Figuras 15, 16 y 17) comparados con los espaciados reticulares (h k l) de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> máxicos indexados en la base de datos PDF (puede descartarse la presencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que sus reflexiones típicas están ausentes). Tomando en cuenta que  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tienen patrones de difracción muy similares (tienen la misma estructura de espinela con solo una diferencia de  $\approx$  1% en sus constantes reticulares) [Zhu Y., 2011] no es posible distinguir  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por esta técnica. Tanto en las NPs de 6nm como las de 12 nm pueden distinguirse claramente todos los planos cristalinos, en cambio para las NPs de 9 nm los planos (1 1 1) y (4 2 2) no pudieron detectarse.

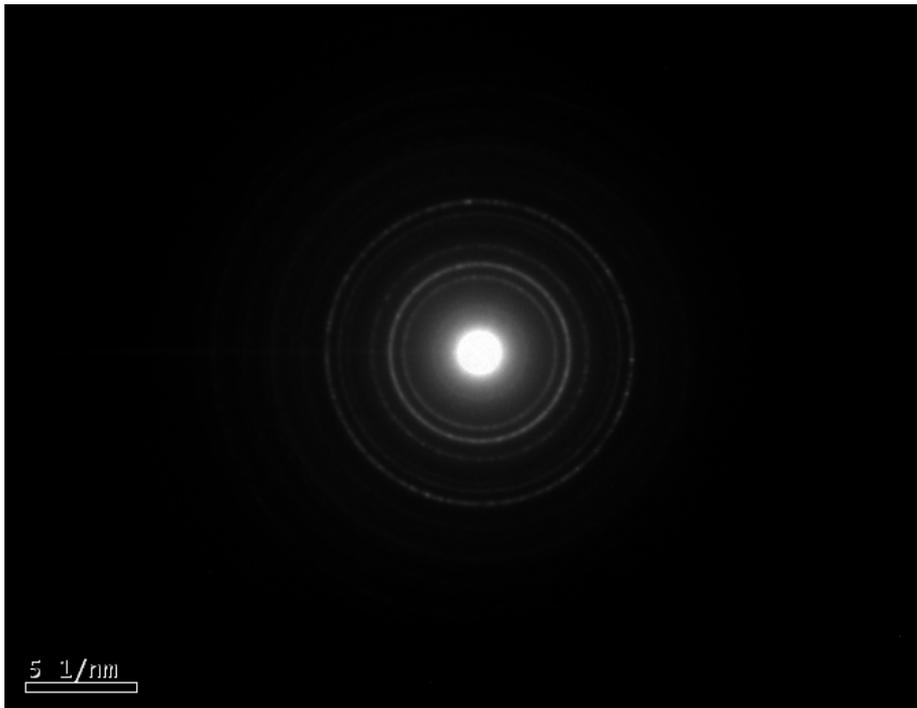


Figura 15: Difracción de electrones en NPs de 6 nm.

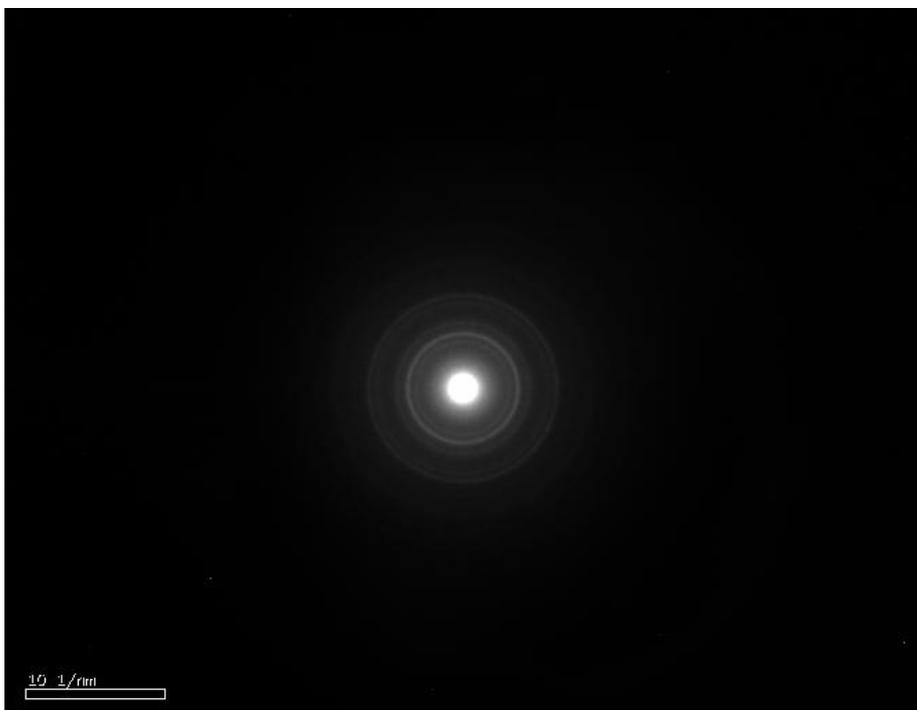


Figura 16: Difracción de electrones en NPs de 9 nm.

Tabla IX: Espaciado reticular para las NPs de 6 nm basados en los anillos de difracción de electrones mostrados en la figura 15, comparados con los espaciados reticulares (h k l) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  másicos indexados en la base de datos.

<b>NPs de 6 nm</b>	<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>	<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>
<b>d(hkl) (nm)</b>	<b>11-614</b>	<b>19-629</b>
0,4720	0,485	0,4852
0,2989	0,2966	0,2967
0,2520	0,2530	0,2532
0,2110	0,2096	0,2099
0,1709	0,1712	0,1715
0,1613	0,1614	0,1616
0,1481	0,1483	0,1485

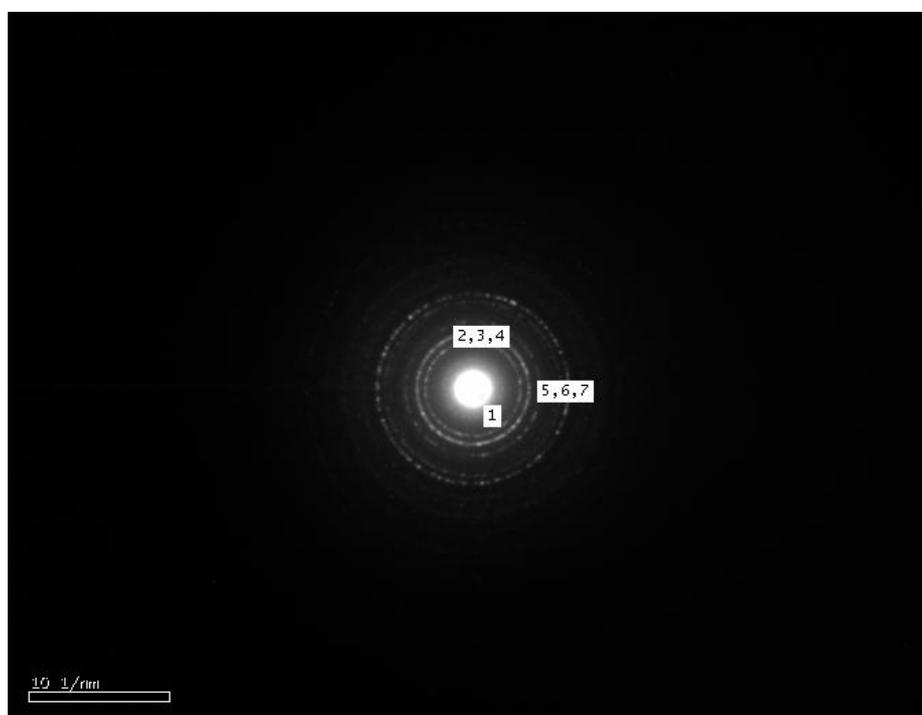


Figura 17: Difracción de electrones en NPs de 12 nm.

Tabla X: Espaciado reticular para las NPs de 9 y 12 nm basados en los anillos de difracción de electrones mostrados en las figuras 16 y 17, comparados con los espaciados reticulares (h k l) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> máxicos indexados en la base de datos.

(hkl)	NPs de 9 nm (nm)	NPs de 12 nm (nm)	Standard $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PDF 895892 (nm)	Standard Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PDF 893854 (nm)
(1 1 1)	n.d. <sup>a</sup>	0,4709	0,482	0,4852
(2 2 0)	0,2991	0,2985	0,2953	0,2967
(3 1 1)	0,2556	0,2527	0,2518	0,2532
(4 0 0)	0,2114	0,2092	0,2089	0,2099
(4 2 2)	n.d. <sup>a</sup>	0,1706	0,1703	0,1715
(5 1 1)	0,1609	0,1616	0,1607	0,1616
(4 4 0)	0,1490	0,1474	0,1476	0,1485

### 2.4.3. Difracción de Rayos X

La estructura cristalina fue verificada obteniendo el difractograma de las NPs de 9 nm (Figura 18). Este difractograma solo presenta los picos característicos de la estructura de espinela. Por los motivos ya mencionados sólo puede descartarse la presencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero no es posible distinguir entre  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ya que ambos tienen patrones de difracción muy similares. El difractograma fue ajustado por el método de Rietveld y dentro de los parámetros del ajuste se obtuvo el tamaño de cristalita. Este resultó de 8.8 nm, mostrando una excelente coincidencia con la media geométrica determinada por TEM para esta muestra. Por lo tanto, puede concluirse que las NPs son monocristalinas. También se obtuvo el difractograma de las NPs de 3 nm pero debido a su extremadamente pequeño tamaño, solo se obtuvieron halos difusos los cuales no pudieron ser refinados.

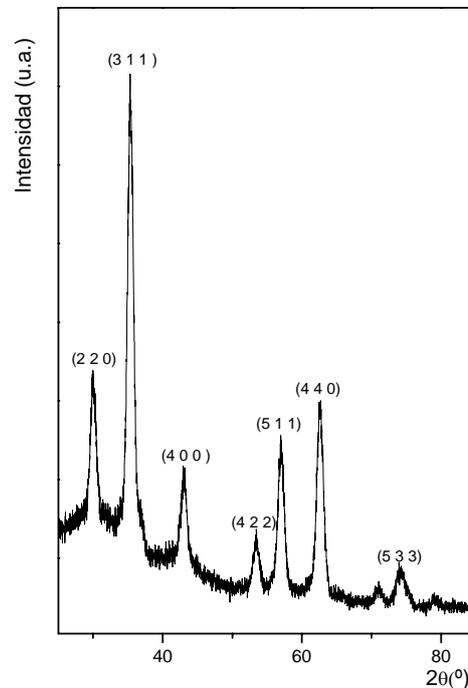


Figura 18: DRX de NPs de 9 nm.

#### **2.4.4. Espectroscopía Mössbauer**

La espectroscopia Mössbauer en el rango de 13 a 298 K fue utilizada para identificar cual es el óxido presente en las NPs de diferentes tamaños y además para obtener cierta información acerca del comportamiento magnético de las mismas.

Cualitativamente las cuatro muestras presentaron un comportamiento semejante: a temperatura ambiente mostraron superparamagnetismo [Bean, C. P., 1959] y cuando fue disminuyendo la temperatura de medida fue ocurriendo un progresivo bloqueo magnético que en algunas de ellas resultó completo a 13 K como se describirá. Muy brevemente, el superparamagnetismo (SP) aparece cuando se trabaja con partículas magnéticas monodominio muy pequeñas. En esos casos el vector magnetización  $M$  resultante de cada partícula no permanece fijo en un dirección determinada del espacio (dirección fácil) sino que la energía térmica resulta suficiente para que el mismo fluctúe a muy alta frecuencia desde una dirección fácil a otra. Cuando esta frecuencia es mayor que la frecuencia que emplea la técnica de medida utilizada (en el caso de la espectroscopia Mössbauer

del orden de  $2$  a  $10 \text{ ns}^{-1}$ )  $M$  promedia a cero en el tiempo de medida y la partícula se comporta como si fuese un paramagneto. Con una diferencia fundamental: como el sólido se encuentra por debajo de su temperatura de acoplamiento magnético (temperatura de Curie) todos los spines de una NP fluctúan al unísono con lo cual el momento fluctuante puede resultar hasta cinco órdenes de magnitud mayor que en un paramagneto. La barrera energética que debe superar  $M$  para pasar de una dirección fácil a otra se denomina energía de anisotropía magnética y resulta proporcional al volumen de la partícula.

En las Figuras 19-22 pueden observarse los correspondientes espectros Mössbauer medidos a diferentes temperaturas y en las Tablas XI-XIV se muestran los parámetros hiperfinos obtenidos a través de los procesos de ajuste de los espectros experimentales.

El espectro a  $13 \text{ K}$  de las NPs de  $3 \text{ nm}$  muestra seis líneas ensanchadas con el fondo curvado (los “valles” entre los picos no alcanzan el valor de la línea de base). Estos aspectos revelan que la muestra no ha alcanzado un bloqueo magnético total. Por esta razón el ajuste se realizó con un sextuplete bloqueado y uno relajante (interacciones rojas). Ambos poseen parámetros hiperfinos típicos de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [Murad E., 1998] no resultando posible distinguir entre los iones  $\text{Fe}^{3+}$  situados en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) de esta espinela. Este impedimento es atribuido al extremadamente pequeño tamaño de las NPs. Los campos hiperfinos magnéticos se encuentran disminuidos con respecto al valor del óxido másico por efectos de relajación (en el sextuplete relajante) y por excitaciones magnéticas colectivas (en el sextuplete bloqueado) [Mørup S., 1976]. Es importante destacar que en el ajuste no fue detectada ninguna interacción correspondiente a iones  $\text{Fe}^{2+}$ , lo cual permite eliminar la posibilidad de existencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  siendo la única especie presente la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Recordando que las NPs de  $3 \text{ nm}$  fueron sintetizadas siguiendo la metodología propuesta por Sun y col. [Sun, S., 2004], utilizando agente reductor y atmósfera inerte, debiera haberse obtenido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (según lo reportado por estos autores). Por lo tanto, es probable que en alguna de las etapas de aislamiento y purificación de las mismas haya ocurrido una oxidación teniendo en cuenta los tamaños extremadamente pequeños de las NPs. Para completar el ajuste fue necesario incluir un pequeño doblete central (interacción azul) asignable a una especie paramagnética ya que se conserva como doblete aún a  $13 \text{ K}$ . Considerando que recientemente se ha encontrado que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  superficiales de las NPs pueden complejarse con el ácido oleico usado como surfactante a través de los grupos carboxilatos en forma mono y bidentada [Bronstein, L. M., 2007; Lin M. M., 2012] es posible atribuir en principio esta interacción a dicha especie. Como se discutirá mas adelante estos resultados fueron confirmados por FT-IR.

Al aumentar la temperatura a  $30 \text{ K}$  disminuye la fracción bloqueada magnéticamente y finalmente a  $298 \text{ K}$  un cierto porcentaje de la muestra se encuentra en régimen superparamagnético puro y el resto está comenzando el bloqueo. Por este motivo, el doblete a  $298 \text{ K}$  representa un porcentaje mas elevado que a  $30$  y  $13 \text{ K}$ , ya que incluye al  $\text{Fe}^{3+}$  coordinado al ácido oleico y a la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (SP).

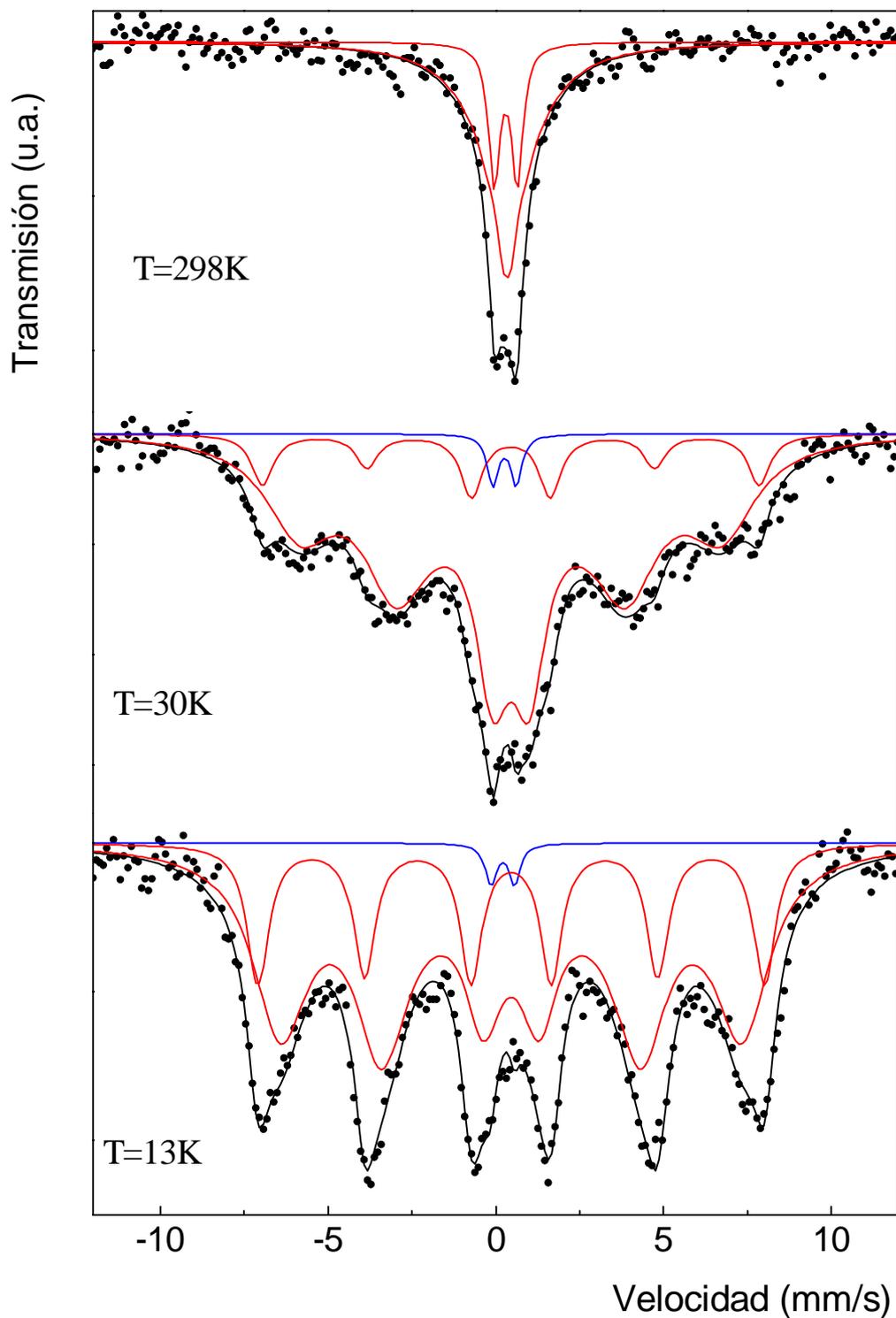


Figura 19: Espectros Mössbauer de NPs de 3 nm a diferentes temperaturas.

Tabla XI: Parámetros Mössbauer de NPs de 3nm a diferentes temperaturas.

Especies	Parámetros	298 K	30 K	13 K
<b><math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sitios A+B)</b>	H (kG)	—	459 ± 7	468 ± 3
	$\delta$ (mm/s)	—	0.45 (*)	0.46 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	—	0 (*)	0 (*)
	%	—	13 ± 3	25 ± 4
<b>"Señal Relajante"</b>	H (kG)	300 (*)	403 ± 8	434 ± 8
	$\delta$ (mm/s)	0.34 ± 0.04	0.45 (*)	0.46 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	0 (*)	0 (*)	0 (*)
	%	77 ± 7	85 ± 4	73 ± 6
<b>Fe<sup>3+</sup> superficial coordinado con ácido oleico</b>	$\Delta$ (mm/s)	0.69 ± 0.07	0.7 (*)	0.7 (*)
	$\delta$ (mm/s)	0.30 ± 0.03	0.27 ± 0.08	0.2 ± 0.1
	%	23 ± 5	2 (*)	2 (*)

**H:** campo hiperfino magnético en Teslas.

**$\delta$ :** corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a  $\alpha$ -Fe a 298K).

**2 $\epsilon$ :** corrimiento cuadrupolar.

**$\Delta$ :** desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*):** parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

El espectro de las NPs de 6 nm a 13 K fue ajustado con la misma metodología que se empleó para las NPs de 3 nm, sólo que en este caso resultó posible distinguir los dos sextupletes asignables a los iones Fe<sup>3+</sup> situados en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) de la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la fracción bloqueada magnéticamente. Al igual que en las NPs de 3 nm no fue detectada Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de manera que es aplicable el mismo razonamiento que se describió anteriormente. Por otro lado, el porcentaje bloqueado es mayor que en las NPs de 3 nm, lo cual es coherente con un aumento del tamaño de partícula. Sin embargo, como se discutirá en las Medidas Magnéticas, estos resultados pueden encontrarse distorsionados por interacciones magnéticas interparticulares. También, en esta muestra se observa el pequeño componente paramagnético asignable a los iones Fe<sup>3+</sup> coordinados con el ácido oleico. El comportamiento, a medida que aumenta la temperatura de medida, sigue una secuencia similar a la mostrada por las NPs de 3 nm, sólo que el proceso de bloqueo magnético comienza a mayores temperaturas: a 45 K ya se ha alcanzado un 30 % de fracción bloqueada.

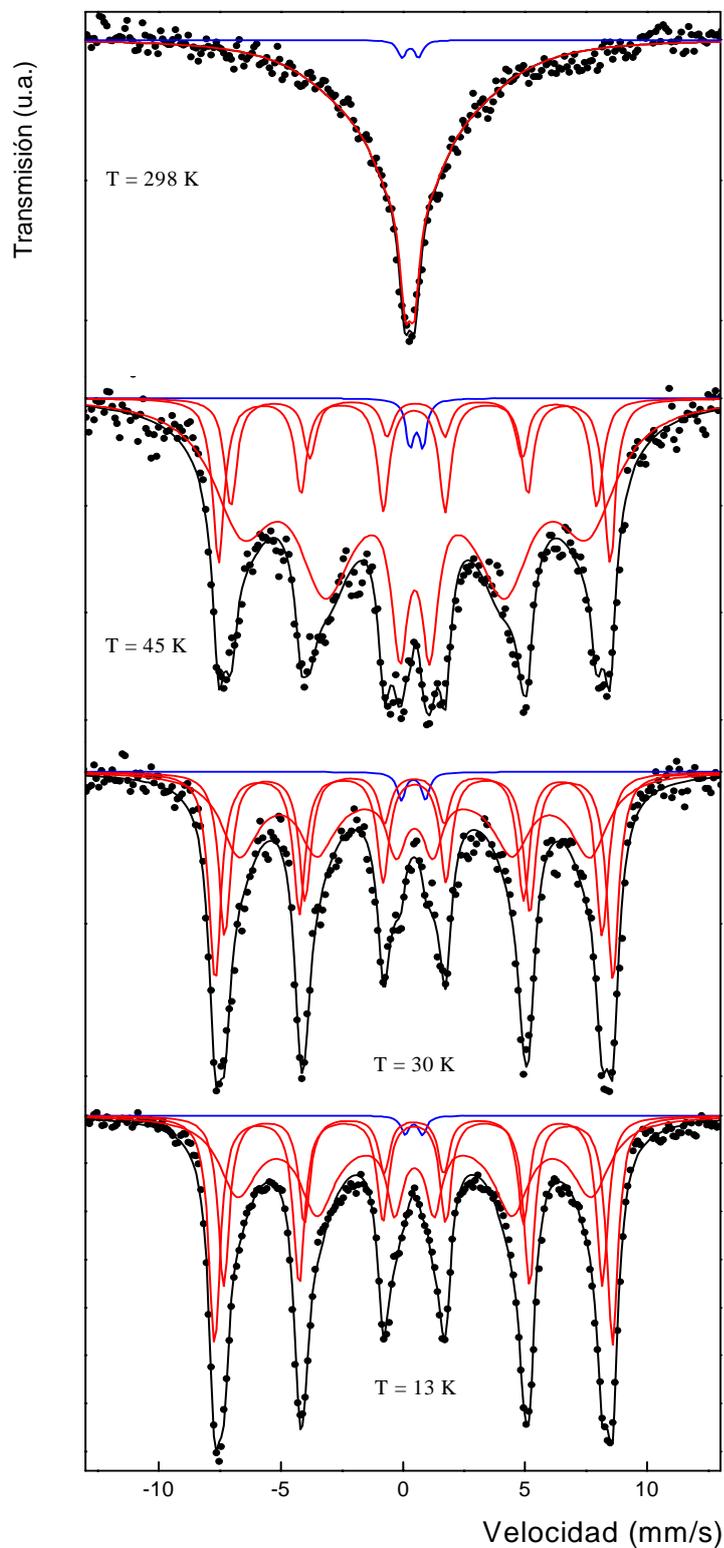


Figura 20: Espectros Mössbauer de NPs de 6 nm a diferentes temperaturas.

Tabla XII: Parámetros Mössbauer de NPs de 6 nm a diferentes temperaturas.

Especies	Parámetros	298 K	45 K	30 K	13 K
<b><math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sitios A</b>	H (kG)	—	465 ± 4	479 ± 3	481 ± 1
	$\delta$ (mm/s)	—	0.49 (*)	0.45 (*)	0.43 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	—	-0.09 (*)	-0.04 (*)	-0.04 (*)
	%	—	10 ± 2	24 ± 4	22 ± 2
<b><math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sitios B</b>	H (kG)	—	497 ± 3	505 ± 2	505.3 ± 0.7
	$\delta$ (mm/s)	—	0.46 (*)	0.46 (*)	0.45 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	—	-0.01 (*)	-0.03 (*)	-0.03 (*)
	%	—	17 ± 2	33 ± 4	33 ± 2
<b>"Señal Relajante"</b>	H (kG)	300 (*)	464 ± 10	455 ± 13	461 ± 0.5
	$\delta$ (mm/s)	0.28 ± 0.03	0.49 (*)	0.47 (*)	0.47 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	0 (*)	0 (*)	0 (*)	0 (*)
	%	98 ± 3	72 ± 5	42 ± 7	44 ± 2
<b>Fe<sup>3+</sup> superficial coordinado con ácido oleico</b>	$\Delta$ (mm/s)	0.68 (*)	0.5 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.7 ± 0.2
	$\delta$ (mm/s)	0.3 (*)	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.44 ± 0.09
	%	2 (*)	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

**$\delta$** : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a  $\alpha$ -Fe a 298K).

**2 $\epsilon$** : corrimiento cuadrupolar.

**$\Delta$** : desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*)**: parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

En los espectros correspondientes a las NPs de 9 nm a 263 y 80 K y en los de 12 nm a 298, 230 y 150 K se utilizaron las mismas metodologías de ajuste y se detectaron las mismas especies que en los casos anteriores. A las temperaturas mas bajas: 30 y 13 K para 9 nm y 50 y 13 K para 12 nm, no fue necesario incluir ninguna señal relajante. Es decir que por debajo de 30 K para 9 nm y de 50 K para 12 nm el proceso de bloqueo magnético es total. Nuevamente se menciona que este puede estar influido no solamente por el tamaño de las NPs (a mayor tamaño mayor temperatura de bloqueo) sino también por la presencia de interacciones magnéticas interparticulares. La probabilidad e intensidad de estas últimas también crece con el tamaño de las NPs, ya que aumenta el momento magnético de cada una de ellas. Esta discusión se complementará con los resultados de las medidas magnéticas.

Por lo tanto, la espectroscopia Mössbauer ha permitido confirmar que el único óxido de Fe presente en todas las NPs es el  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y que las temperaturas de bloqueo magnético aumentan a medida que aumenta el tamaño de las NPs, aunque esta técnica no permite descartar la presencia de interacciones magnéticas interparticulares. Finalmente, también en todas las NPs, existe un pequeño porcentaje de una especie paramagnética asignada a iones Fe<sup>3+</sup> superficiales coordinados con los carboxilatos del ácido oleico, lo cual será confirmado por FT-IR.

Un detalle mas para mencionar es que las NPs de 9 nm son las únicas que no dieron señal Mössbauer a 298K, fue necesario disminuir la temperatura de medida por debajo del punto de fusión del ácido oleico para poder obtener el espectro. Este hecho es coincidente con que es el tamaño que registra el mayor porcentaje de especie paramagnética. Por lo tanto, puede pensarse que debido a alguna dificultad en las etapas de purificación y aislamiento, esta muestra, haya retenido una mayor cantidad de ácido oleico rodeando a las NPs. El conjunto NPs/oleico presentaría un comportamiento más cercano al de una suspensión que al de un sólido y como es bien sabido el efecto Mössbauer sólo se detecta en sólidos.

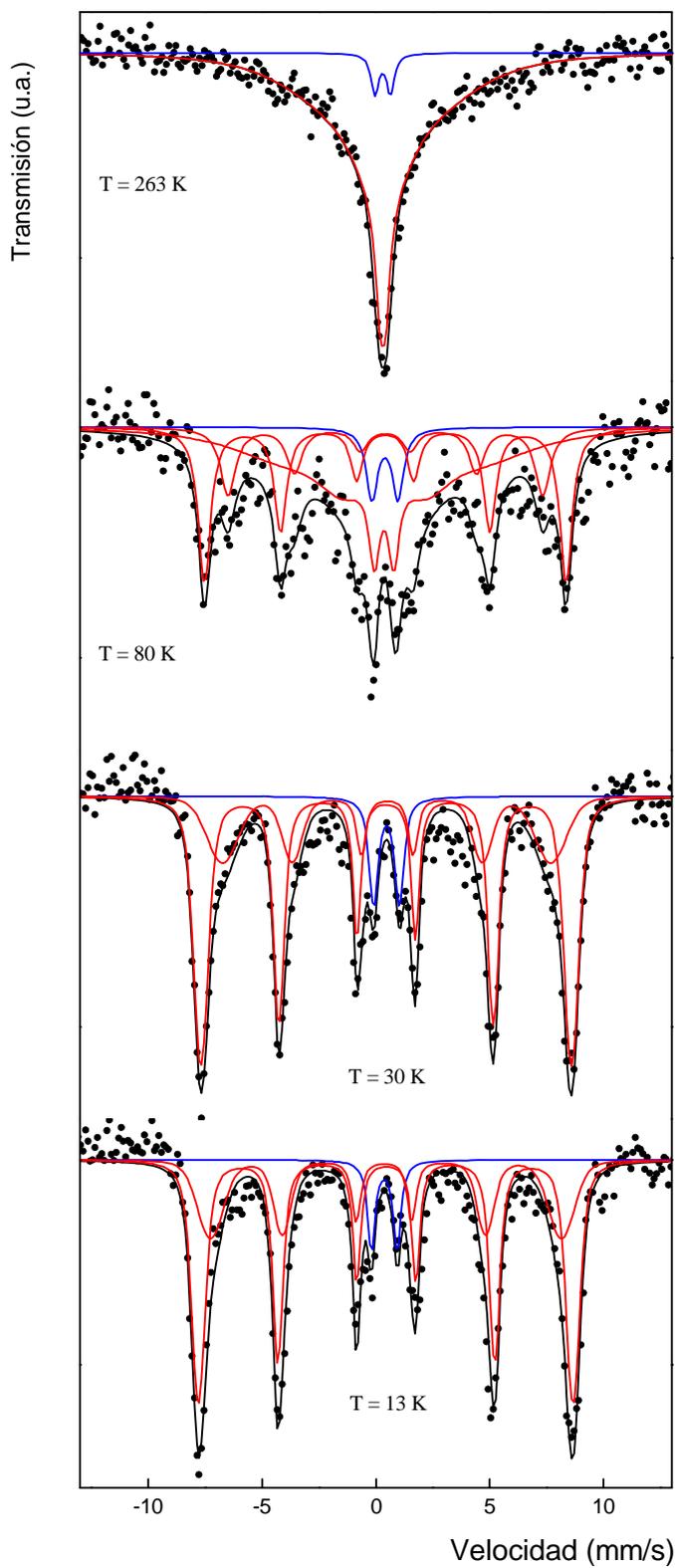


Figura 21: Espectros Mössbauer de NPs de 9 nm a diferentes temperaturas.

Tabla XIII : Parámetros Mössbauer de NPs de 9 nm a diferentes temperaturas.

Especies	Parámetros	263 K	80 K	30 K	13 K
<b><math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sitios A</b>	H (kG)	—	429 ± 8	447 ± 11	477 ± 10
	$\delta$ (mm/s)	—	0.4 (*)	0.49 ± 0.08	0.40±0.05
	2 $\epsilon$ (mm/s)	—	0 (*)	-0.1 ± 0.1	0.1±0.1
	%	—	17 ± 5	29 ± 4	33 ± 6
<b><math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sitios B</b>	H (kG)	—	492 ± 3	505 ± 2	510 ± 1
	$\delta$ (mm/s)	—	0.41 ± 0.04	0.45 ± 0.02	0.45 ± 0.02
	2 $\epsilon$ (mm/s)	—	0 (*)	0.00 ± 0.03	-0.02 ± 0.03
	%	—	31 ± 4	62 ± 4	60 ± 6
<b>"Señal Relajante"</b>	H (kG)	300 (*)	450 (*)	—	—
	$\delta$ (mm/s)	0.31 ± 0.04	0.4 ± 0.1	—	—
	2 $\epsilon$ (mm/s)	0 (*)	0 (*)	—	—
	%	95 ± 6	45 ± 11	—	—
<b>Fe<sup>3+</sup> superficial coordinado con ácido oleico</b>	$\Delta$ (mm/s)	0.68 (*)	1.1 (*)	1.13 ± 0.09	1.1 ± 0.1
	$\delta$ (mm/s)	0.3 (*)	0.4 (*)	0.47 ± 0.05	0.37 ± 0.05
	%	5 ± 3	7 ± 3	9 ± 1	7 ± 1

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

**$\delta$** : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a  $\alpha$ -Fe a 298K).

**2 $\epsilon$** : corrimiento cuadrupolar.

**$\Delta$** : desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*)**: parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

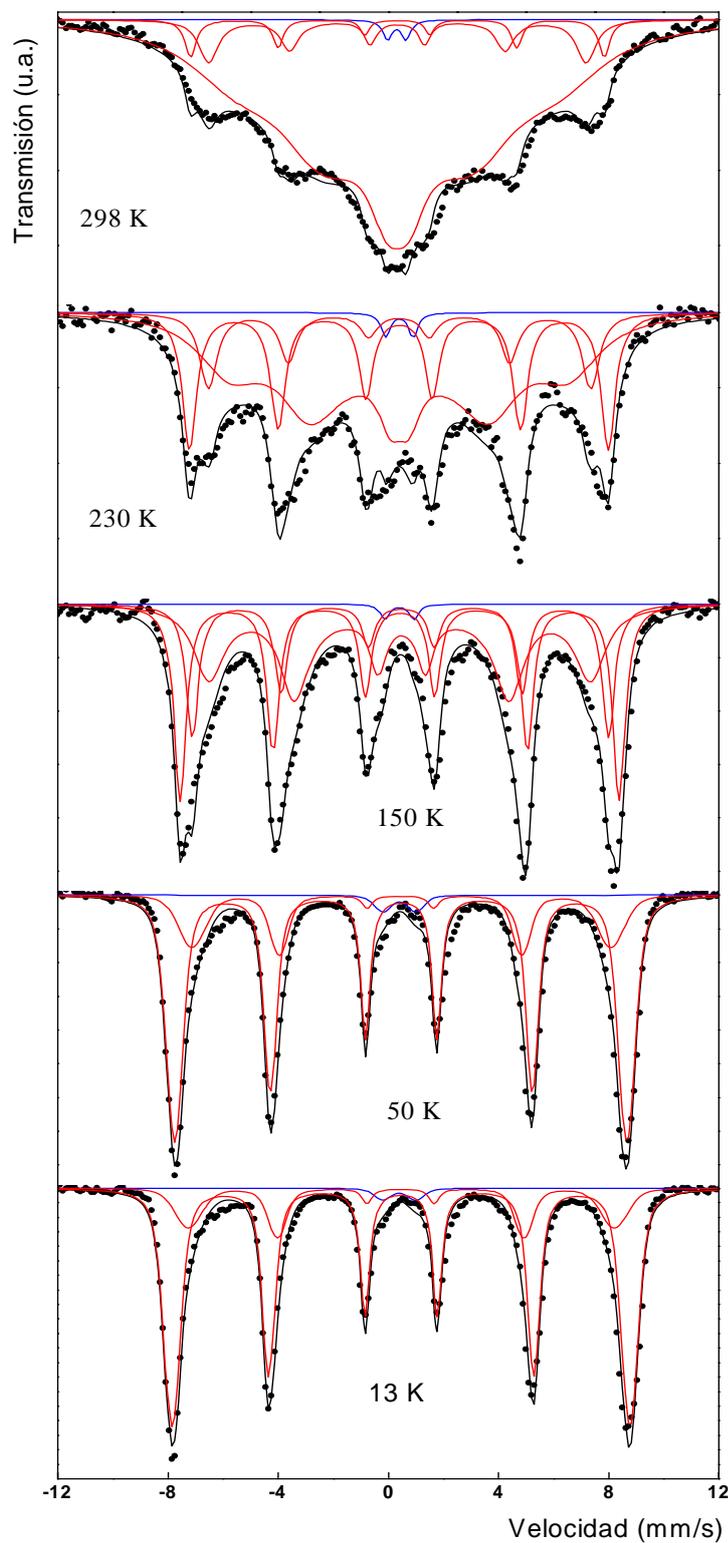


Figura 22: Espectros Mössbauer de NPs de 12 nm a diferentes temperaturas.

Tabla XIV: Parámetros Mössbauer de NPs de 12 nm a diferentes temperaturas.

Especies	Parámetros	298 K	230 K	150 K	50 K	13 K
<b><math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sitios A</b>	H (kG)	429 ± 3	431 ± 3	469 ± 1	472 ± 2	480 ± 3
	$\delta$ (mm/s)	0.33 (*)	0.4 (*)	0.46 (*)	0.46 (*)	0.46 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	0 (*)	0.02 (*)	-0.03 (*)	0.04 ± 0.02	0.03 ± 0.02
	%	9 ± 1	14 ± 1	22 ± 2	23 ± 1	20 ± 2
<b><math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sitios B</b>	H (kG)	470 ± 2	472 ± 1	494 ± 1	509.2 ± 0.3	515.4 ± 0.3
	$\delta$ (mm/s)	0.33 (*)	0.39 (*)	0.42 (*)	0.46 (*)	0.46 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	0 (*)	-0.01 (*)	-0.02 (*)	-0.02 ± 0.01	-0.01 ± 0.01
	%	5 ± 1	27 ± 1	36 ± 2	75 ± 1	78 ± 2
<b>"Señal Relajante"</b>	H (kG)	400 (*)	399 (*)	436 ± 4	—	—
	$\delta$ (mm/s)	0.33 (*)	0.4	0.45	—	—
	2 $\epsilon$ (mm/s)	0 (*)	0 (*)	-0.07 (*)	—	—
	%	85 ± 1	58 ± 2	41 ± 2	—	—
<b>Fe<sup>3+</sup> superficial coordinado con ácido oleico</b>	$\Delta$ (mm/s)	0.68 (*)	1.0 (*)	1.1 ± 0.2	1.2 (*)	1.2 (*)
	$\delta$ (mm/s)	0.3 (*)	0.4 (*)	0.4 (*)	0.4 (*)	0.4 (*)
	%	1 (*)	1 (*)	1 (*)	2 ± 1	2 ± 1

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

**$\delta$** : corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a  $\alpha$ -Fe a 298K).

**2 $\epsilon$** : corrimiento cuadrupolar.

**$\Delta$** : desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*)**: parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

### **2.4.5. Medidas Magnéticas.**

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo usando el equipo y la técnica descritos con anterioridad. Las medidas de magnetización versus el campo magnético aplicado (M vs H) fueron registradas a 5 y 300 K y hasta un máximo de 50 kOe. Además, se realizó el estudio de la dependencia térmica de la magnetización de las NPs utilizando la técnica denominada Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC). La curva de ZFC se obtiene enfriando las NPs en ausencia de campo externo y calentando, luego, desde una temperatura muy baja ( $\approx 4$  K) en presencia de un campo externo constante (50-100 Oe). A continuación se vuelve a

enfriar la muestra hasta la temperatura inicial siempre en presencia del mismo campo externo, obteniéndose la curva de FC.

En las Figuras 23-25 se muestran las curvas de M vs H para las NPs de 3, 9 y 12 nm. Como ya fue mencionado los valores de magnetización obtenidos son valores absolutos ya que se encuentran normalizados por la masa de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  utilizada en cada medida. Las curvas de M vs H evaluadas a 298 K prácticamente no poseen histéresis. Así, se obtuvieron valores de campo coercitivo ( $H_c$ ) de 13, 17 y 29 Oe para las NPs de 3, 9 y 12 nm respectivamente. Este es un comportamiento típico de sistemas de NPs superparamagnéticas, lo cual se encuentra en coincidencia con las caracterizaciones previas. En la Tabla XV se muestran los valores de magnetización de saturación ( $M_s$ ), campo coercitivo ( $H_c$ ) y remanencia ( $M_r$ ) a 5 K. Los valores de  $M_s$  obtenidos para 3, 9 y 12 nm son aproximadamente 41, 34 y 18 % menores que para la fase másica (74 emu/g para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [Feltin, N, 1997]). Este efecto ha sido reportado frecuentemente, siendo el primero en estudiar el decrecimiento de  $M_s$  en NPs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Coey [Coey J M D, 1971]. Este autor muestra que el decrecimiento en  $M_s$  se debe a la existencia de espines no colineales en la superficie de la NPs. Además, Morales et al. [Morales, M P, 1999] encontraron que diferencias en las características orden-desorden de la muestra también tienen una gran influencia en los valores de  $M_s$  de NPs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Estos resultados son nuevas confirmaciones de los muy pequeños tamaños de partícula obtenidos.

Tabla XV: valores de magnetización de saturación, remanencia y campo coercitivo de las NPs evaluados a 5 K.

<b>NPs</b>	<b><math>M_s</math></b> <b>(emu/g <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</b>	<b><math>M_r</math></b> <b>(emu/g <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</b>	<b><math>H_c</math></b> <b>(Oe)</b>
<b>3 nm</b>	44	6	91
<b>9 nm</b>	49	14	230
<b>12 nm</b>	61	15	309

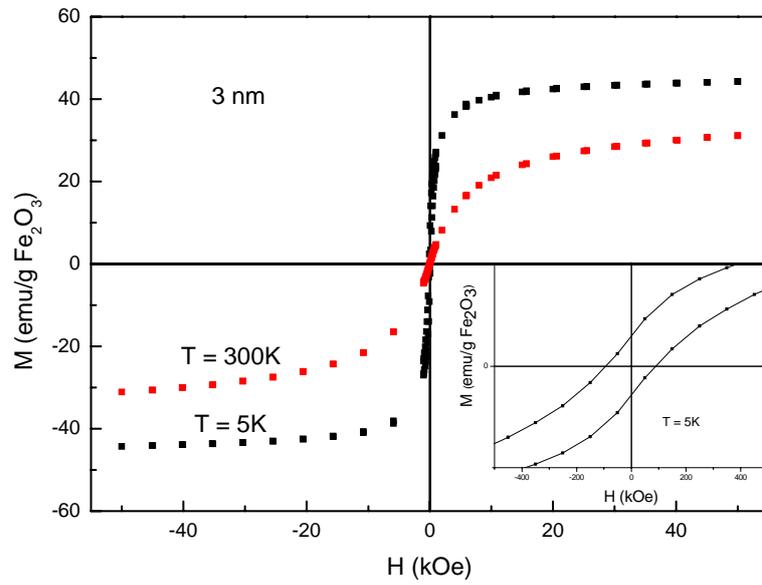


Figura 23: curvas de M vs H a 300 y 5 K para las NPs de 3 nm

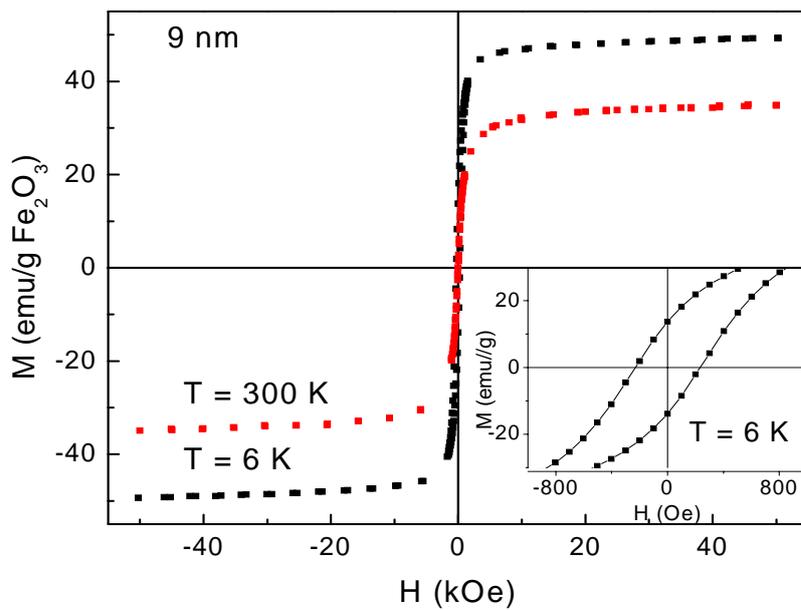


Figura 24: curvas de M vs H a 300 y 5 K para las NPs de 9 nm

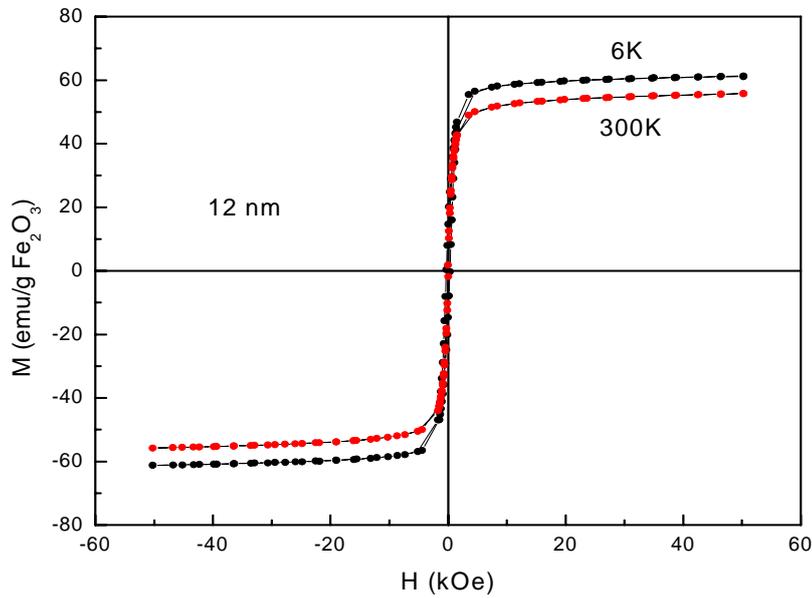


Figura 25: curvas de  $M$  vs  $H$  a 300 y 5 K para las NPs de 12 nm.

Las curvas ZFC-FC correspondientes a las NPs de 3, 6, 9 y 12 nm se muestran en las Figuras 26-29.

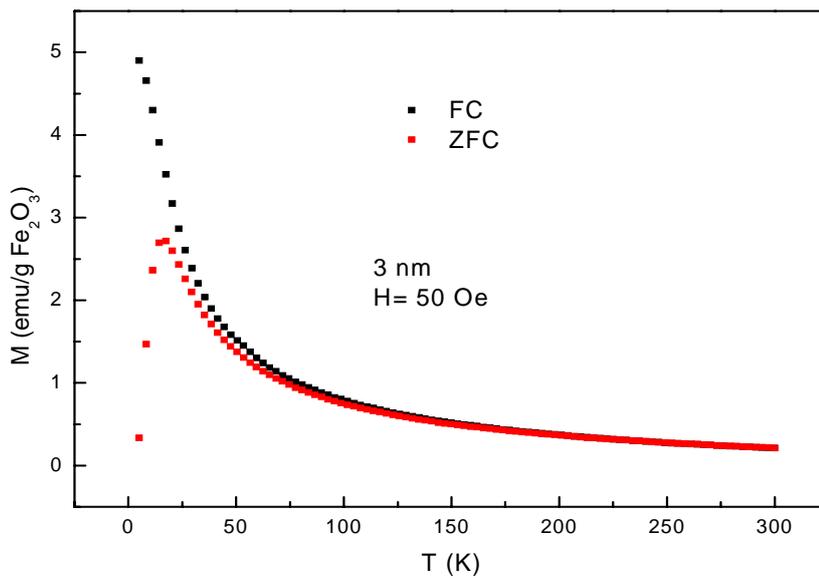


Figura 26: curvas de ZFC-FC para las NPs de 3 nm

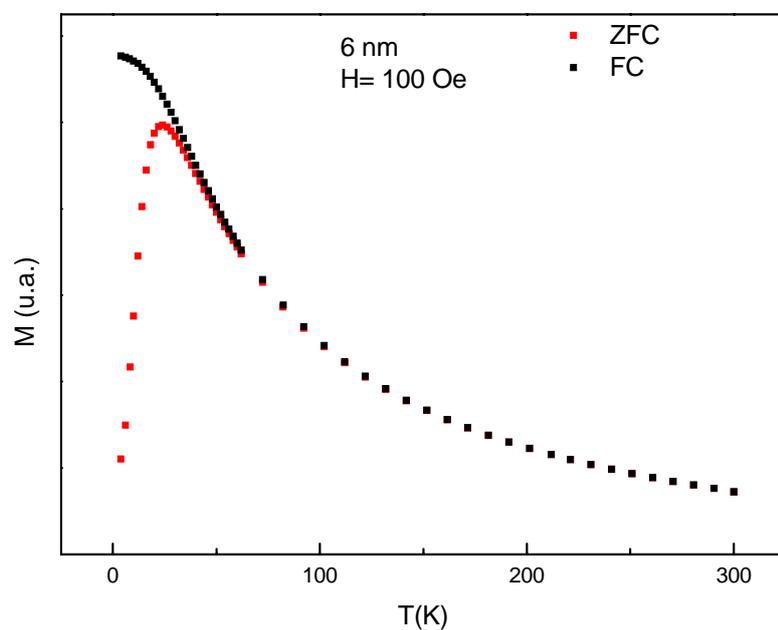


Figura 27: curvas de ZFC-FC para las NPs de 6 nm

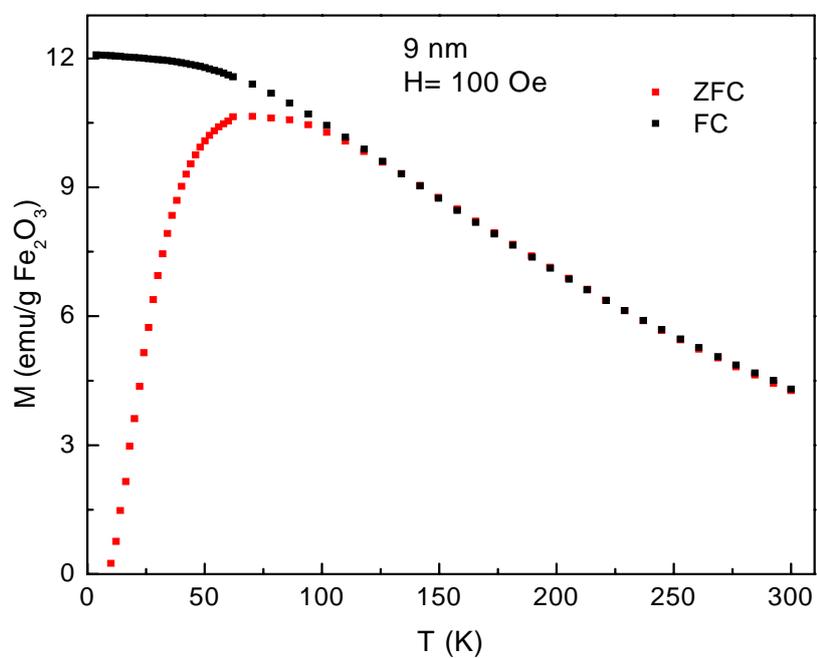


Figura 28: curvas de ZFC-FC para las NPs de 9 nm

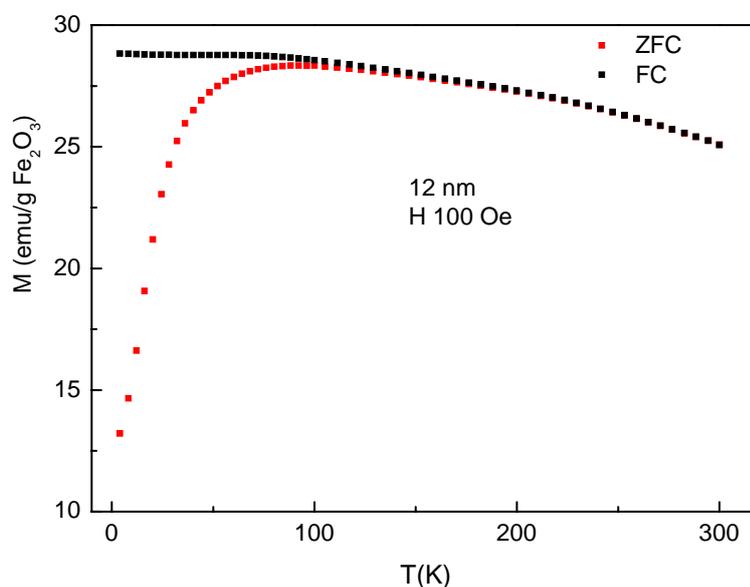


Figura 29: curvas de ZFC-FC para las NPs de 12 nm

Las curvas presentan una serie de aspectos comunes a todas ellas y ciertas características que cambian en función del tamaño de las NPs. Así, todas las curvas de ZFC muestran un máximo a temperaturas que crecen a medida que aumenta el tamaño de las NPs. Esta temperatura se denomina temperatura de bloqueo del sistema ( $T_B$ ) y se encuentra asociada con la temperatura a la cual ha bloqueado magnéticamente el 50% de la población de las NPs. Este valor puede estar alterado por la presencia de interacciones magnéticas interparticulares. Los valores obtenidos para  $T_B$  son de 17, 24, 70 y alrededor de 80-90 K (como la curva no es estrecha no resulta sencillo definir el máximo) para las NPs de 3, 6, 9 y 12 nm respectivamente. A temperaturas ligeramente superiores a  $T_B$ , ambas curvas: ZFC y FC coinciden en todo el rango de temperaturas hasta alcanzar la temperatura ambiente. La temperatura a partir de la cual ambas curvas coinciden se denomina de irreversibilidad:  $T_{irr}$ . Este es un comportamiento típico de un arreglo de NPs superparamagnéticas, cuyos momentos magnéticos bloquean progresivamente cuando la temperatura decrece. La diferencia cualitativa más importante entre los cuatro tamaños de NPs se observa en la rama de FC a bajas temperaturas: para 3 nm la curva resulta siempre creciente, para 6 nm aparece un ligero aplanamiento, que crece significativamente para 9 nm y es sumamente importante para 12 nm. Este comportamiento indica que el sistema de NPs de 3 nm es no interactuante, mientras que en los otros tres sistemas las interacciones magnéticas interparticulares crecen a medida que crece el tamaño de NPs en coincidencia con el aumento del momento magnético individual de las NPs. Recordando que los resultados Mössbauer sugieren la presencia de una capa de ácido oleico que cubre la superficie de las NPs (lo cual será confirmado en la

siguiente sección por FT-IR) la distancia mínima entre la superficie de dos NPs vecinas debiera ser de alrededor de 3 nm teniendo en cuenta que la longitud de la cadena del ácido oleico es de alrededor de 1.5 nm [Yang, K., 2010]. Esta distancia mínima podría ser obtenida si un auto-ensamble en una estructura tal como una bicapa lipídica fuese producida entre las “colas” de las moléculas de ácido oleico coordinado con dos NPs vecinas. Esta situación se encuentra esquemáticamente representada en la Figura 30. A partir de este modelo sumamente simplificado podría concluirse que una separación aproximada de 3 nm es suficiente para anular las interacciones interparticulares en NPs de 3 nm de diámetro. Pero para tamaños mayores, dichas interacciones se hacen presentes y crecen a medida que crece el tamaño de las NPs.

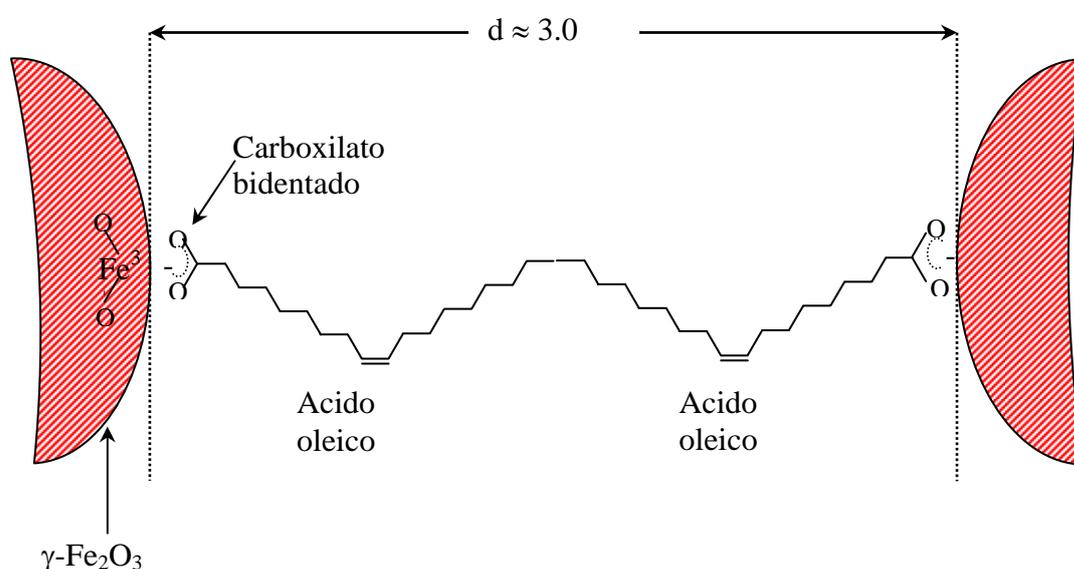


Figura 30: Representación esquemática de las NPs recubiertas por ácido oleico y ordenadas según la mínima distancia posible entre ellas

#### **2.4.6. Medidas de FT-IR**

Para confirmar la posibilidad de que los iones  $\text{Fe}^{3+}$ , presentes en la superficie de las NPs, están coordinados por el ácido oleico se obtuvieron los espectros de FT-IR del ácido oleico puro y de las NPs de 3 nm luego de ser purificadas. Elegimos esta muestra ya que son las NPs más pequeñas que se obtuvieron y por lo tanto se obtendrá la mayor relación superficie a volumen produciendo la mayor intensidad en la señal buscada. En la Figura 31 se presentan los espectros obtenidos. El

ácido oleico puro presenta los modos característicos del grupo oleilo (cadena carbonada + doble enlace en C9): picos en 2851-2853 y 2922-2925  $\text{cm}^{-1}$  se deben a los modos de estiramiento simétricos y asimétricos de los grupos  $\text{CH}_2$  respectivamente, y picos en 3003-3006  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignados al modo  $\nu(\text{C-H})$  de la unión C-H adyacente al C=C [Lee D. H., 2000]. Un pico débil a 1650-1657  $\text{cm}^{-1}$  se debe al modo de estiramiento de  $\nu(\text{C=C})$  [Lee D. H., 2000]. Todas estas bandas fueron detectadas en el espectro FT-IR de las NPs de 3nm.

Además, el espectro del ácido oleico puro muestra modos característicos del grupo carboxílico: el modo  $\nu(\text{C=O})$  es observado a 1707  $\text{cm}^{-1}$  y el modo débil a 2674  $\text{cm}^{-1}$  es atribuido al estiramiento  $\nu(\text{O-H})$  de ácido dimerizado [Lee D. H., 1999; Lee D. H., 2000]. El hombro ancho que se observa en la región entre 3100 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  podría ser asignado al dímero del ácido oleico formando una estructura en bicapa [Bronstein L. M., 2007].

El espectro FT-IR de las NPs de 3nm no muestra la banda típica del grupo carbonilo del ácido oleico a 1707  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto, la posibilidad de la coordinación unidentada del ácido oleico con los iones  $\text{Fe}^{3+}$  superficiales puede ser descartada, ya que esta coordinación implica la presencia del grupo carbonilo libre [Bronstein L. M., 2007]. Por otro lado, las bandas características para carboxilatos metálicos están entre 1650-1510  $\text{cm}^{-1}$  para las vibraciones asimétricas y 1400-1280  $\text{cm}^{-1}$  para las simétricas [Lu, Y., 2002]. Claramente, el espectro FT-IR de las NPs de 3 nm muestra dos bandas en 1562 y en 1525  $\text{cm}^{-1}$ . Ambas, están ausentes en el espectro FT-IR del ácido oleico. La situación es menos obvia con el pico a 1425  $\text{cm}^{-1}$ , ya que el ácido oleico presenta una banda entre 1460 y 1416  $\text{cm}^{-1}$ . A pesar de esto, los resultados mostrados demuestran la existencia de especies de carboxilato de hierro superficial. Además, la separación de las bandas ( $\Delta$ ), en la región de 1300-1700  $\text{cm}^{-1}$ , se puede utilizar para deducir los modos en que se coordina el carboxilato [Lu, Y., 2002]. Para  $\Delta > 200 \text{ cm}^{-1}$ , se espera un ligando monodentado, para  $\Delta < 110 \text{ cm}^{-1}$ , se espera un ligando bidentado y para  $140 \text{ cm}^{-1} < \Delta < 200 \text{ cm}^{-1}$  se espera un ligando tipo puente. Para las NPs de 3 nm, la diferencia de las bandas características para el carboxilato mostradas en la Figura 31 son: 37, 100 y 137  $\text{cm}^{-1}$ , que revela una coordinación bidentada. Esta especie, sería la causante del doblete paramagnético detectado en el espectro Mössbauer.

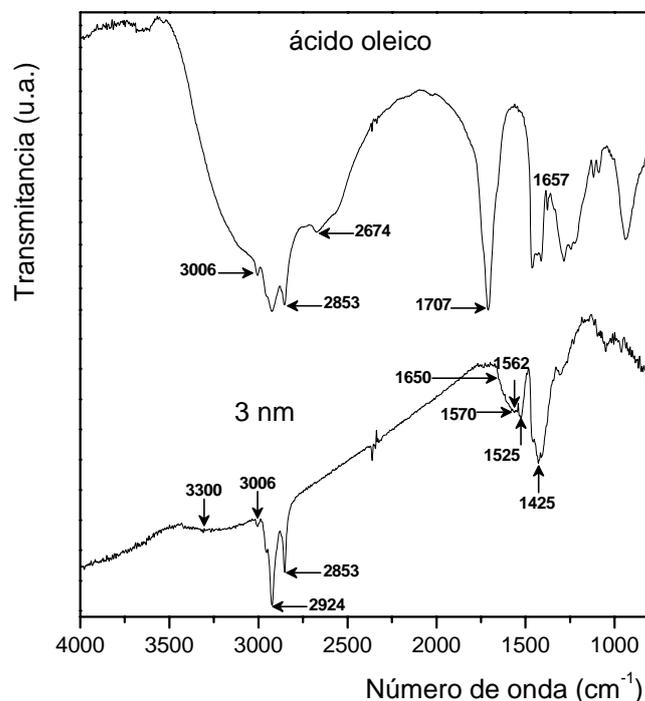


Figura 31: Espectro FT-IR del ácido oleico y las NPs de 3 nm

## **2.5. Conclusiones**

En el presente Capítulo se han reportado diferentes metodologías de síntesis de NPs, las cuales han resultado reproducibles. Se han seleccionado las NPs de 3, 6, 9 y 12 nm en función de los objetivos generales propuestos. Utilizando diferentes técnicas de caracterización se ha demostrado que las NPs son de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura, monocristalinas y monodominios magnéticos. Las mismas se encuentran recubiertas de una capa de ácido oleico coordinada en forma bidentada bajo la forma de carboxilatos.

La separación interparticular generada por la presencia de esta capa de ácido oleico solo es capaz de anular las interacciones magnéticas interparticulares en las NPs de 3 nm.

## **2.6. Referencias.**

- Bean C.P., Livingston, J.D., *J. Appl. Phys.* 30, 4 (1959) 123S-129S.
- Bronstein, L.M., Huang, X., Retrum, J., Schmucker, A., Pink, M., Stein, B.D., Dragnea, B., *Chem. Mater.* 19 (2007) 3624–32
- Boal, A.K., Das, K., Gray, M., Rotello, V.M., *Chem. Mater.* 14 (2002) 2628-2636.
- Burtea, C., Laurent, S., Roch, A., Vander Elst, L., Muller, R. N., *J. Inorg. Biochem.* 99 (5) (2005) 1135-44.
- Chourpa, I., Douziech-Eyrolles, L., Ngaboni-Okassa, L., Fouquenot, J. F., Cohen-Jonathan, S., Souce, M., Marchais, H., Dubois, P., *Analyst* 130 (10) (2005)1395-03.
- Coey, J.M.D., *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1140-42.
- Feltin, N., Pileni, M.P., *Langmuir* 13 (1997) 3927-33.
- Fortin, J.P., Wilhelm, C., Servais, J., Menager, C., Bacri, J.C., Gazeau, F., *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2628–35.
- Goya, G.F., Lima, E. Jr., Arelaro, A.D., Torres, T., Rechenberg, H.R., Rossi, L., Marquina, C., Ibarra, M.R., *IEEE Transactions on Magnetics* 44, 11 (2008) 4444-4447.
- Granqvist, C.G., Buhrman, R.A., *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 5.
- Guin, D., Baruwati, B., Manorama, S.V., *Organic Letters* 9 (2007)1491-21.
- Gupta, A.K., Wells, S., *IEEE Trans. Nanobiosci.* 3 (2004) 66-73.
- Hyeon, T., Lee, S.S., Park, J., Chung, Y., Na, H.B., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001)12798-01.
- Jain, T.K., Morales, M.A., Sahoo, S.K., Leslie-Pelecky, D.L., Labhasetwar, V., *Mol. Pharm.* 2 (3) (2005) 194-205.

- Kim, D.K., Zhang, Y., Kehr, J., Klason, T., Bjelke, B., Muhammed, M., J. Magn. Magn. Mater. 255 (2001) 256-261.
- Lagarec, V., Rancourt, D.G., Mossbauer spectral analysis software Dep. of Phys. University of Ottawa, Version 1.0 (1998).
- Lee, D.H., Condrate Sr., R.A., J. Mater. Sci. 34 (1999) 139-46.
- Lee, D.H., Condrate Sr., R.A., Lacourse, W.C., J. Mater. Sci. 35 (2000) 4961-70.
- Lee, K-B., Park, S., Mirkin C.A., Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 3048-50.
- Li, Z., Chen, H., Bao, H., Gao, M., Chem. Mater. 16 (2004) 1391-93.
- Lin, M.M., Kim, D.K., J. Nanopart. Res. 14 (2012) 688-705
- Lu, Y., Miller, J.D., J. Colloid Interface Sci. 256 (2002) 41-52.
- McMichael, R.D., Shull, R.D., Swartzendruber, L.J., Bennet, L.H., Watson, R.E., J. Magn. Magn. Mater. 111 (1992) 29-33.
- Modo, M.M. J., Bulté, J.W.M., “Molecular and Cellular MR Imaging” eds. Modo, M.M.J and Bulté, J.W.M. (Boca Raton, FL, CRC Press.) (2007).
- Morales, M.P., Andres-Vergés, M., Veintemillas-Verdaguer, S., Montero, M.I., Serna, C.J., Magn. Magn. Mater. 203 (1999) 146-48.
- Mørup, S., Topsøe, H., Appl. Phys. 11 (1976) 63-6.
- Mura, C.V., Becker, M.I, Orellana, A., Wolff, D.J, Immuno. Methods 260 (2002) 263-71.
- Murad, E, Hyperfine Interactions 117 (1998) 39-70.
- Peikov, V.T., Jeon, K.S., Lane, A.M., J. Magn. Magn. Mater. 193 (1999) 307-10.
- Perez De Berti, I.O., Cagnoli, M.V., Pecchi, G., Alessandrini, J.L., Stewart, S.J., Bengoa, J.F., Marchetti, S.G., Nanotechnology 24 (2013) 175601 (11pp).

- Provencher, S.W., *Comput. Phys. Commun.* 27(3) (1982) 213-27.
- Rockenberger, J., Scher, E.C., Alivisatos A.P., *J. Am. Chem. Soc.* 121 (49) (1999) 11595-96.
- Sandell, E.B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals* 3rd ed. (New York Interscience Publishers Inc.) (1959).
- Sun, S., Murray, C., Weller, D., Folks, L., Moser, A., *Science* 287 (2000) 1989-92.
- Sun, S., Zeng, H., *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8204-05.
- Sun, S., Zeng, H., Robinson, D.B., Raoux, S., Rice, P.M., Wang, S.X., Li, G., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 273-79.
- Teja, A.S., Koh, P-Y., *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55 (2009) 22-45
- Veintemillas-Vendaguer, S., Morales, M.P., Bomati-Miguel, O., Batista, C., Zhao, X., Bonville, P., Perez de Alejo, R., Ruiz-Cabello, J., Santos, M., Tendillo-Cortijo, J., Ferreira, J., *J. Phys D-Appl. Phys.* 37 (2004) 2054-59.
- Yang, K., Peng, H., Wen, Y., Li, N., *Applied Surface Science* 256 (2010) 3093-97.
- Zhu, Y., Jiang, F.Y., Chen, K., Kang, F., Tang, Z.K., *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8549- 53

# CAPITULO 3

## SOPORTES A UTILIZAR EN LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

### **3.1. Antecedentes bibliográficos**

Muchos autores han realizado minuciosos estudios de la reacción de Fischer-Tropsch utilizando catalizadores de Fe [Emmett, P. H., 1956 ; Pichler, H., 1964; Pichler, H., 1970] pero todos ellos se basaron en el análisis de catalizadores máxicos. Entre los años 1975 y 1977 aparecieron los primeros trabajos de la reacción de hidrogenación de CO utilizando sólidos amorfos (alúmina y sílica), como soportes para metales del grupo VIII y en especial del Fe [Vannice, M. A., 1975; Vannice, M. A., 1977]. En ellos, Vannice demostró que la naturaleza del soporte utilizado juega un rol significativo sobre la actividad y selectividad del catalizador. Sin embargo, la caracterización de los materiales resultaba verdaderamente insuficiente para obtener mayores conclusiones.

Por ese mismo año, apareció el primer trabajo que empleó un sólido básico cristalino de baja superficie específica (MgO), como soporte para el Fe. En él, Boudart y col. [Boudart, M., 1975] utilizaron técnicas tales como la quimisorción de CO a 193 K, la oxidación volumétrica y la espectroscopía Mössbauer ,para caracterizar sistemas de pequeñas partículas de Fe soportado. Estas medidas les permitieron concluir que habían obtenido partículas verdaderamente pequeñas, del orden de 1.5 a 3.0 nm de Fe metálico, junto con “clusters” de Fe (II) en óxido de magnesio y que este óxido no se comporta como un mero soporte inerte, sino que interactúa con el Fe de una manera muy particular para la producción y estabilización de las pequeñas partículas metálicas.

Recientemente, se han sintetizado nuevas familias de sólidos mesoporosos (M41S y SBA), con paredes amorfas pero con ordenamiento de largo alcance en la disposición de sus poros. El uso de estos sólidos meso estructurados como soportes de catalizadores óxidos y metálicos ha despertado un interés creciente, pues estos catalizadores presentan “selectividad de forma” en ciertas reacciones. Además, dentro de sus canales, los cristales óxidos ó metálicos tienen tamaños que no pueden exceder ciertos diámetros y esto les confiere mayor selectividad en reacciones “sensibles a la estructura”.

Basándose en el tamaño de poro, los sólidos porosos se puede clasificar en [IUPAC Manual of Symbols and Terminology, 1972]:

Microporosos: diámetros de poro inferiores a 2 nm.

Mesoporosos: diámetros de poro entre 2 y 50 nm.

Macroporosos: diámetros superiores a 50 nm.

Los dos primeros tipos son los más usados en catálisis heterogénea ya que sus micro estructuras permiten el acceso de moléculas a sus grandes superficies y cavidades internas, lo que mejora su capacidad de adsorción y su actividad catalítica. La mayor subclase de estos materiales es la de los tamices moleculares, este tipo de materiales se encuentran en la gran familia de los aluminosilicatos conocidos como zeolitas, en los cuales sus microporos son producto de un arreglo uniforme de canales [Meier, W.M., 1992]. Se han hecho grandes esfuerzos en desarrollar materiales con tamaños de poro en el rango de los mesoporosos, estos sólidos normalmente son amorfos, como las silicas o alúminas. Los poros en estos materiales generalmente están irregularmente espaciados y poseen una ancha distribución de tamaños. En 1992, investigadores de Mobil Corporation [Kresge, C. T., 1992] reportaron la síntesis de una nueva familia de silicatos porosos llamada M41S. Lo novedoso de esta síntesis es la utilización de micelas de moléculas de surfactante como moldes o “templates” de la red, lo que permitió lograr sólidos con distribución uniforme de poros, altas superficies específicas y volumen de poro. Según el ordenamiento de las micelas se sintetizaron la MCM-41 [Kresge, C. T., 1992] de arreglo hexagonal de poros, MCM-48 [Vartulli, J. C., 1994] con un ordenamiento cúbico y la laminar MCM-50 [Dubois, M., 1993]. A partir de 1996 investigadores de la Universidad de Santa Bárbara crearon una nueva familia de silicas mesoporosas de alto ordenamiento de poros [Huo, Q. S., 1996], denominadas SBA por “Santa Bárbara Amorphous”. En la síntesis se utilizan polímeros amfifílicos de gran peso molecular como agentes directores de la estructura, lo que permite cambiar el tamaño de poro según el polímero elegido. Los diámetros de poro de las SBA pueden variar entre 5 y 30 nm y estos materiales exhiben estabildades hidrotérmicas mayores a cualquier otro material mesoporoso de estas características. El sólido más usado de esta familia es SBA-15, una estructura hexagonal bidimensional con gran estabilidad hidrotérmica que se obtiene usando un co-polímero de tres bloques de óxidos de polietileno y polipropileno como agente director en un medio altamente ácido [Zhao, D., 1998a]. Una característica interesante de este sólido es que presenta microporos uniendo mesoporos vecinos.

### **3.1.1. Síntesis de los soportes**

Como se ha mencionado anteriormente, la síntesis de Fischer-Tropsch podría involucrar una serie de reacciones sensibles a la estructura del catalizador empleado. Por este motivo las diferentes etapas preparativas de los catalizadores son de vital importancia para lograr los resultados esperados en los test catalíticos. En la elección del método de obtención de los catalizadores se debe recordar la necesidad de obtener soportes que posean estabilidad hidrotérmica, con una distribución estrecha de tamaños de poro, en un rango determinado de tamaños. Es muy importante controlar esta última propiedad ya que luego deberán ser introducidas las NPs de diferentes tamaños dentro de los poros del

soporte para obtener los catalizadores “cuasi-modelo”. Para lograr estos objetivos se ha elegido como soporte del Fe al sólido mesoporoso SBA-15. Por lo tanto, el primer paso experimental del presente Capítulo es lograr sintetizar este soporte de manera reproducible y caracterizarlo para confirmar que es adecuado para cumplir con los objetivos planteados.

En resumen, en este capítulo se describirá la síntesis y la caracterización de los soportes que se utilizarán luego para obtener los precursores y finalmente los catalizadores “cuasi-modelo” que se utilizarán en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Se realizó una búsqueda bibliográfica y de datos anteriores sobre la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15, con el propósito de lograr un método de síntesis que asegure producir SBA-15 con el tamaño de poro buscado, en cantidades suficientes para poder realizar todos los ensayos con el menor número de partidas posible, con sus propiedades texturales típicas: elevada superficie específica, estrecha distribución de tamaños de poro y sobre todo que dicho método sea reproducible. Se tomaron como base dos recetas que son ambas modificaciones de Zhao y col. [Zhao, D., 1998a]. Ambas recetas son descritas en un trabajo de Cao y col. [Cao, L., 2009], la principal diferencia entre ellas es que se utilizan distintos co-solventes para poder expandir la micela formada por el surfactante y así ensanchar el poro de la SBA-15. Una síntesis típica del soporte SBA-15 consiste en un método hidrotérmico donde se produce un autoensamblado entre un compuesto de silicio que formará las paredes del sólido y un surfactante anfifílico que servirá como “template” o agente director de la estructura. Un posible mecanismo propuesto para la síntesis del soporte mesoporoso puede verse en la Figura 1.



Figura 1: Esquema del mecanismo de formación de SBA-15.

La síntesis puede ser encarada de dos diferentes formas, una con sistemas altamente concentrados en los que el surfactante forma una mesofase con agua y otra con sistemas muy diluidos donde el surfactante utiliza su propiedad anfifílica para formar micelas en ausencia de la fuente de silicio [Flodström, K., 2003]. Zhao

y col. [Zhao, D., 1998b] probaron esta segunda opción con diferentes surfactantes oligomericos y co-polímeros. Los sólidos más estables y con mayores tamaños de poro fueron obtenidos usando bloques de co-polímeros de bajo peso molecular, entre ellos, el que mejor resultado ha dado es un tribloque llamado Pluronic.

Este polímero amfifílico consiste en un bloque hidrofóbico de oxido de polipropileno (PO) rodeado de dos bloques hidrofílicos de oxido de polietileno (EO) y esquemáticamente puede representarse como  $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_x$ . Existen diferentes Pluronics de distintos pesos moleculares y relaciones EO/PO según los valores de “x” e “y” [Zhao, D., 1998b]. En la Tabla I se muestran algunos surfactantes Pluronics con su composición y las características de los sólidos obtenidos a partir de ellos.

Del análisis de las características de los distintos Pluronic disponibles surge cuál de estos es más adecuado para nuestra síntesis. El elegido fue el P<sub>123</sub> debido a que provee sólidos con gran estabilidad térmica (mayor espesor de pared), con el tamaño de poro más grande y con una gran área superficial; además permite realizar la síntesis en condiciones menos severas.

Tabla I: Parámetros obtenidos de diferentes caracterizaciones realizadas a diferentes SBA-15 sintetizadas con polímeros de tres bloques.

Nombr e	Peso Molecula r (g/mol)	Y	X	Temperatur a de Síntesis (K)	Estructur a obtenida	Área superficia l (m <sup>2</sup> /g)	Diámetr o de poro	Espeso r de pared
<b>P65</b>	3400	2 9	1 9	348	hexagonal	920	35	44
<b>P84</b>	4200	4 3	1 9	348	hexagonal	840	41	50
<b>P103</b>	4950	5 9	1 7	318	hexagonal	990	52	51
<b>P123</b>	5750	7 0	2 0	308	hexagonal	940	55	56

Para formar las paredes del sólido mesoporoso se necesita una fuente de silicio. Se eligió uno de los compuestos de silicio más utilizados en síntesis previas, este es el tetraetil-orto-silicato (TEOS). Para dar el medio ácido adecuado para la síntesis se utilizó HCl (1,3M) y para poder mejorar la estructura del soporte se agregó NH<sub>4</sub>F [Cao, L., 2009]. Finalmente, se agregó un co-solvente. Cabe destacar que la

potencialidad de expansión que poseen estos co-solventes, se centra en la capacidad de solubilizarse dentro de la micela del surfactante. Por eso es muy importante elegir bien la molécula a utilizar como co-solvente, la cantidad de co-solvente agregada, así como también la temperatura de síntesis y, obviamente, el control de la misma durante el tiempo que lleva la producción del sol-gel. Se utilizaron dos co-solventes de diferente poder de expansión según Cao y col. [Cao, L., 2009]: ciclohexano (CH) y triisopropilbenceno (TIPB). Estos no poseen el mismo poder de expansión, o sea no tienen la misma solubilidad en el surfactante. El CH es menos soluble, por lo tanto, posee menor poder de expansión que el TIPB, pero ambos fueron de igual utilidad ya que se intentaron obtener soportes con dos tamaños de poro distintos para poder mantener aproximadamente constante la distancia libre que existirá entre las NPs depositadas dentro del poro y la pared interna del poro, independientemente de que los tamaños de las NPs vayan creciendo (3, 6, 9 y 12 nm). Este requisito es importante para disminuir posibles efectos de selectividad de forma entre los distintos catalizadores. Por ello se llevaron a cabo dos síntesis distintas llamadas SC (SBA-CH) y ST (SBA-TIPB).

## **3.2. Trabajo Experimental**

### **3.2.1. Síntesis de Soportes con ciclohexano como co-solvente (SC)**

Se comenzó trabajando con las mismas relaciones molares surfactante:co-solvente que utilizaron Cao y col [Cao, L., 2009] y luego se fueron variando para ver los posibles resultados a obtener, principalmente, para determinar si al agregarle mayor cantidad de co-solvente aumenta el tamaño de poro. En la Tabla II se pueden ver las diferentes relaciones utilizadas para las diferentes partidas.

Tabla II: Relaciones molares y masa/volumen de TEOS:surfactante:co-solvente para las muestras obtenidas utilizando ciclohexano como co-solvente.

<b>Nombre</b>	<b>Relacion Molar TEOS:Surf.:Co-sv.</b>	<b>Relacion masa/volumen TEOS:Surf.:Co-sv.</b>
<b>SCI</b>	1:0,0168:0,199	5,5ml:2,4g:1,2ml
<b>SCII</b>	1:0,0168:0,298	5,5ml:2,4g:1,8ml
<b>SCIII</b>	1:0,0168:0,398	5,5ml:2,4g:2,4ml
<b>SCIV</b>	1:0,0168:0,796	5,5ml:2,4g:4,8ml
<b>SCV</b>	1:0,0168:1,194	5,5ml:2,4g:7,2ml

En el siguiente esquema se muestran los pasos para la síntesis de SCI:

Se agregaron en un vaso de precipitados 2,4 gr de  $P_{123}$  con 84 ml de HCl (1,3M) agitando hasta total disolución, luego se añadieron 0,027 gr de  $NH_4F$ .



Se colocó el vaso de precipitados sumergido en un baño termostático a la temperatura inicial deseada:  $T=287$  K durante una hora.



Luego se mezclaron 1,2 ml de ciclohexano con 5,5 ml de TEOS y se agregaron lentamente para no aumentar la temperatura de trabajo.



Se dejó en agitación mecánica a la temperatura deseada durante 24 hs.



Se cortó la agitación, se llevó toda la mezcla de reacción a un autoclave y el mismo se introdujo en estufa a  $T= 373$  K durante 48 hs.



Se sacó de la estufa, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.



Se filtró el sólido formado en Buchner y se lavo tres veces con 30 ml de solución 1:1 etanol:agua.



Se secó el sólido filtrado en estufa a  $T= 333$  K.



Se calcinó en atmósfera de aire con un caudal de  $Q= 150$  cm<sup>3</sup>/min durante 5 hs hasta  $T= 823$  K con una rampa de calentamiento de 2 K/min

El procedimiento para las demás síntesis fue el mismo, solo se cambio la cantidad agregada del co-solvente ciclohexano como se indica en la Tabla II.

### **3.2.2. Síntesis de Soportes con triisopropilbenceno como co-solvente (ST)**

Utilizando el TIPB como co-solvente también se comenzó trabajando con las mismas relaciones molares que Cao y col. [Cao, L., 2009]. El procedimiento y los volúmenes de co-solvente utilizados fueron exactamente los mismos que para las síntesis denominadas “SC”. En la Tabla III se muestran las relaciones molares de trabajo utilizadas.

Tabla III: Relaciones molares y masa/volumen de TEOS:surfactante:co-solvente para las muestras obtenidas utilizando triisopropilbenceno como co-solvente.

<b>Nombre</b>	<b>Relacion Molar TEOS:Surf.:Co-sv.</b>	<b>Relacion masa/volumen TEOS:Surf.:Co-sv.</b>
<b>STI</b>	1:0,0168:0,199	5,5ml:2,4g:1,2ml
<b>STII</b>	1:0,0168:0,298	5,5ml:2,4g:1,8ml

### **3.3. Caracterización de los soportes**

#### **3.3.1. Caracterización utilizando Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.**

El principal objetivo en la síntesis de los soportes a impregnar es obtener un tamaño de poro adecuado como ya se explicó anteriormente. Por ello se caracterizaron los sólidos obtenidos utilizando isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Luego de observar y analizar los datos se eligieron las muestras a utilizar y se continuó con las caracterizaciones de las mismas.

Las isotermas fueron obtenidas utilizando el equipo de Micromeritics ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry analyzer). Este equipo permite obtener las variaciones de volúmenes de N<sub>2</sub> adsorbidos y desorbidos en las muestras que se registran para valores crecientes y decrecientes, respectivamente, de presiones de N<sub>2</sub>. Durante el análisis, primeramente, las muestras fueron desgasificadas

descendiendo la presión hasta 5,0 mmHg empleando una bomba mecánica. Luego, el material se sometió a un calentamiento por medio de una rampa de temperatura de 10 K/min hasta 403 K y se disminuyó la presión hasta 30  $\mu$ mHg empleando una bomba turbomolecular. Se mantuvo a 403 K por 360 minutos. Se tomaron datos desde  $P/P_0 = 0,01-0,98$  a 77 K. Los cálculos para analizar la superficie específica  $S_{BET}$  con el método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) [Brunauer, S., 1938] fueron tomados entre  $P/P_0 = 0,05 - 0,3$  según la ecuación:

$$S_{BET} = (V_m / 22414) \cdot N_A \cdot \sigma$$

**$V_m$** : volumen de monocapa.

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

**$\sigma$** : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa.

Para el caso del  $N_2$  líquido, el valor de  $\sigma$  es de  $0.162 \text{ nm}^2$  según la IUPAC. El valor de  $V_m$  se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción utilizando el modelo de BET:

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

**$P$** : 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.

El Volumen de poro total fue tomado a  $P/P_0 = 0.98$ . Para estimar el tamaño de poro los datos fueron analizados por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [Barret, E. P., 1951] con la ecuación de Kelvin para el menisco cilíndrico sobre la rama de adsorción ya que por la de desorción los valores están menos definidos. El diámetro de poro por BJH se define como el valor máximo de la distribución de

tamaños de poro, la cual se obtiene derivando el gráfico de Cantidad de  $N_2$  Adsorbida vs  $r_p$ .

En todos los casos se obtuvieron isothermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos. La distribución de diámetros de poro es estrecha para algunas muestras y para aquellas en las que el tamaño de poro, o la cantidad de co-solvente agregada, va en aumento comienza a ensancharse así como también a perderse estructura. Además, todos los sólidos muestran una histéresis tipo H1, característica de materiales mesoporosos con poros de tamaño y forma uniforme [Chiker, F, 2003]. Se distingue claramente un primer leve aumento de la adsorción monocapa-multicapa hasta presiones relativas de 0,6, luego se produce el salto en la adsorción (condensación capilar) a altas presiones relativas,  $P/P_0 = 0,8$ . A partir de  $P/P_0 = 0,9$  aproximadamente estaría manifestándose la adsorción de los mesoporos secundarios.

### **3.2.2.1. Caracterización utilizando isothermas de adsorción y desorción de $N_2$ para las SBA-15 utilizando ciclohexano como co-solvente (SC).**

En la Figura 2 pueden observarse las diferentes curvas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los soportes SC.

Lo primero que podemos ver es que la rama de adsorción no presenta un punto de inflexión bien definido a valores de  $P/P_0$  mayores a 0,9 excepto en SCI. Esto puede deberse a que al intentar aumentar el tamaño de poro se produzca una mayor cantidad de mesoporos secundarios y no resulta posible definir a los mesoporos primarios. Además, se ve que la rama de desorción tampoco esta completamente definida pero presenta histéresis como lo hacen los materiales mesoporosos. La isoterma que muestra la mejor definición es la de SCI. Debido a la mejor definición de la isoterma de adsorción se utilizaron estos datos para determinar la distribución de tamaños de poro. En la Figura 3, se muestran las diferentes distribuciones de tamaño de poro analizadas por el método BJH tomando las ramas de adsorción.

Puede verse que al ir en aumento la cantidad de ciclohexano utilizado como co-solvente, las muestras van perdiendo estructura y no siempre se logra un aumento del tamaño de poro. Nuevamente, la muestra SCI es la que mejor estructura tiene y la que posee un tamaño de poro acorde a las necesidades de la tesis (aproximadamente 13 nm). En conclusión, la única partida que se utilizó de las síntesis SC para luego impregnarla es la muestra SCI ya que fue la única que cumple con las condiciones necesarias.

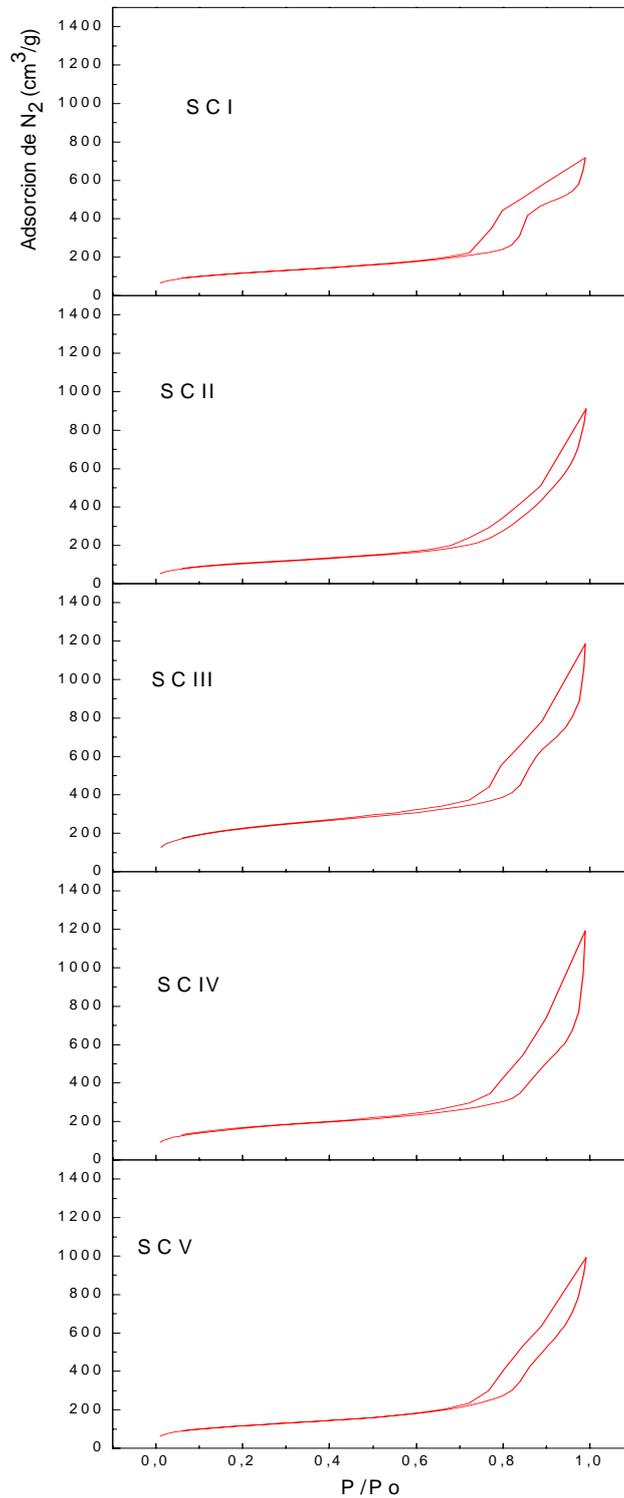


Figura 2: Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para SC I, SC II, SC III, SC IV y SC V.

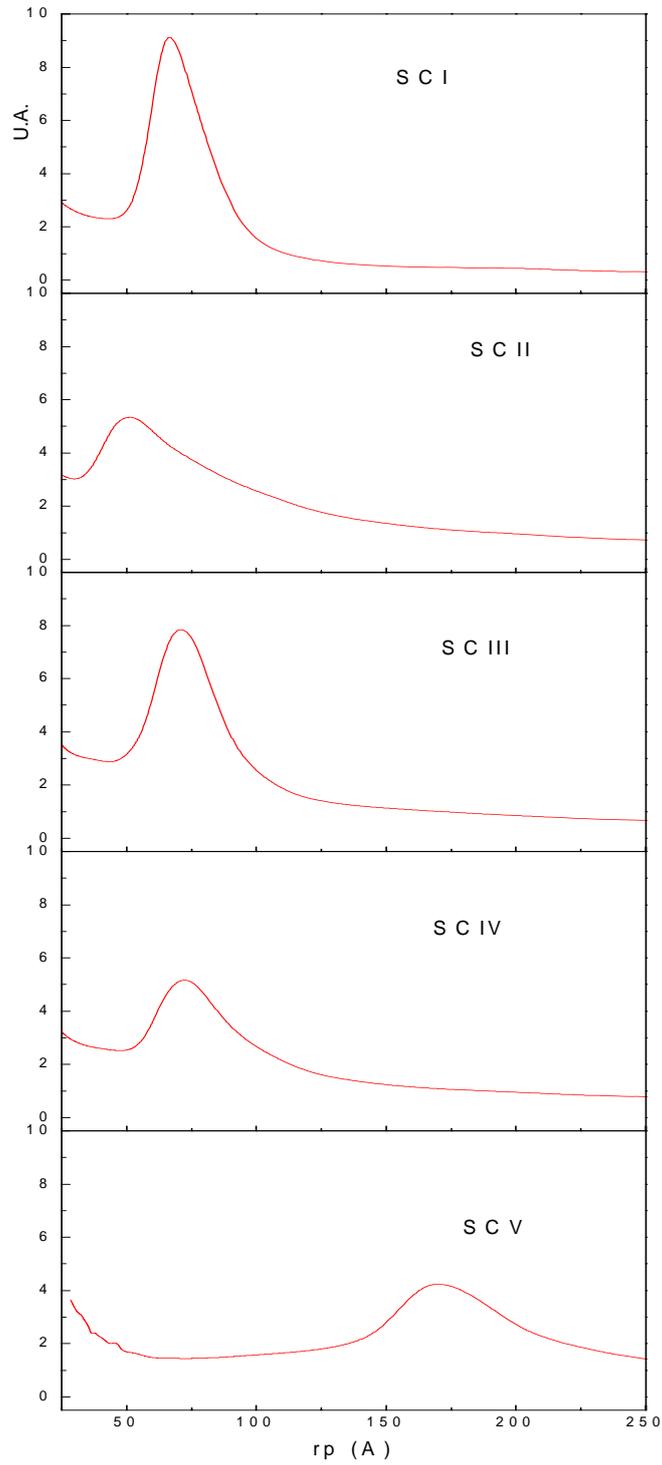


Figura 3: Distribución de tamaños de poro por BJH para SCIII, SCIV y SCV.

**3.2.2.2. Caracterización utilizando isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para las SBA-15 utilizando triisopropilbenceno como co-solvente (ST).**

En la Figura 4 pueden observarse las diferentes curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los soportes ST, y en la Figura 5 la distribución de tamaños de poro por BJH para dichos soportes.

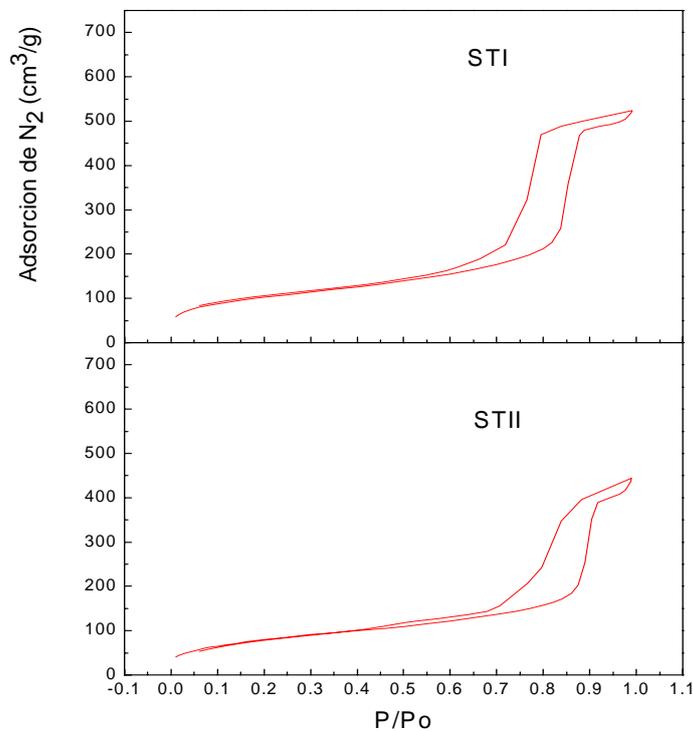


Figura 4: Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para STI y STII

A diferencia de las muestras SC, estas isothermas no pierden la forma a medida que agregamos mayor cantidad de co-solvente, la condensación capilar se va desplazando conforme aumenta el tamaño de poro a valores mayores de P/Po y se forma la meseta después de P/Po aproximadamente 0,9, pudiéndose obtener los valores estadísticos completos. Las ramas de adsorción y desorción se unen a valores menores de P/Po = 0,42 descartando la existencia de cavitación y percolación.

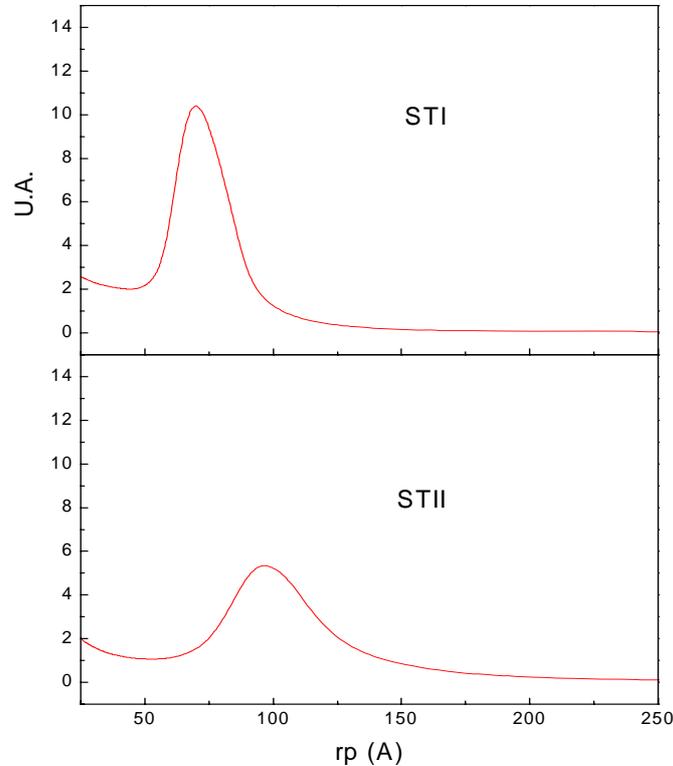


Figura 5: Distribución de tamaños de poro por BJH para STI y STII.

El análisis de la distribución de tamaño de poro nos muestra que el poro aumenta al aumentar la cantidad de co-solvente agregada en mayor medida de lo que ocurre con las muestras SC. La disminución en la intensidad del pico nos revela que la estructura comienza a disminuir con el aumento del tamaño de poro, pero se pueden lograr mayores tamaños de poro con triisopropilbenceno como co-solvente que con ciclohexano.

En la Tabla IV se muestran los parámetros de propiedades texturales generales obtenidas analizando las isotermas de adsorción-desorción para todas las muestras sintetizadas. En el caso de las muestras “SC” se registran algunas variaciones que no siguen las relaciones esperadas, en especial, entre diámetro de poro y  $S_{BET}$ . Estos resultados son atribuidos a la indefinición de la región de P/Po donde finaliza la condensación capilar, como ya fue mencionado. El efecto resultó mas notorio en el caso de la muestra SCIII. En cambio, para las muestras “ST” la

superficie específica descende con el aumento del tamaño de poro producido por el aumento del co-solvente agregado como se esperaría visualizar.

En conclusión, en base a las propiedades texturales, pueden obtenerse mejores soportes con tamaño y estructura adecuado utilizando triisopropilbenceno como co-solvente, pero una cuestión a tener en cuenta es el precio de los mismos, el TIPB es 50 veces mas costoso que el CH.

Tabla IV: Propiedades texturales generales de las muestras SC y ST.

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Param. "C"	$S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_T$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Diam. Poro (BJH) (nm)
SCI	420	106	35	370	1,11	0,03	0,85	13
SCII	380	78	31	—	1,29	0,02	—	10,2
SCIII	810	91	45	—	1,64	0,12	—	14,4
SCIV	590	106	35	—	1,5	0,1	—	14,2
SCV	420	100	35	—	1,41	0,04	—	16
STI	370	111	30	330	0,86	0,02	0,66	14,4
STII	290	57	20	244	0,68	0,02	0,48	18

**$S_{BET}$** : Superficie específica.

**C**: Parámetro de interacción adsorbente-adsorbato.

**$S_{micro}$** : Superficie de microporo.

**$S_{meso}$** : Superficie de mesoporo.

**$V_T$** : Volumen total de poro.

**$V_{micro}$** : Volumen de microporo.

**$V_{meso}$** : Volumen de mesoporo.

### **3.3.3. Conclusión parcial**

Se lograron obtener soportes de SBA-15 pudiendo ensanchar los poros de una SBA-15 normal ( $D_p \cong 5\text{nm}$ ) a los tamaños de poro deseados, aproximadamente 13 y 18 nm. De todas las muestras sintetizadas y caracterizadas por adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  solo se utilizaron SCI y STII, ya que poseen las mejores características deseadas. En adelante dichos soportes serán mencionados SC y ST, respectivamente.

### **3.3.4. Caracterización de las muestras seleccionadas por DRX y TEM**

#### **3.3.4.1. Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX).**

La estructura hexagonal porosa del sólido SBA-15 presenta un diagrama de DRX característico a bajos ángulos de difracción. Según la bibliografía, existen tres líneas de difracción a  $2\theta = 0.9, 1.6$  y  $1.8^\circ$  correspondientes a los planos (100), (110) y (200) asociados a la simetría hexagonal de la SBA-15 [Zhao, D., 1998a; Zhao, D., 1998b; Chiker, F., 2003; Flodström, K., 2003]. Estos parámetros varían según el tamaño de poro del soporte, por ende esperaríamos que los parámetros de las muestras sintetizadas no se ajusten exactamente con los mencionados en bibliografía, pero si que mantengan una relación coherente.

En las Figuras 6 y 7 se muestran los diagramas de difracción de rayos X a bajos ángulos de las dos muestras seleccionadas. En el difractograma de “SC” pueden diferenciarse claramente las tres líneas anteriormente mencionadas. La intensidad de la primera línea (plano 100) da una idea de la alta simetría del sólido obtenido y la presencia de los dos picos a mayores ángulos evidencia una alta periodicidad en la estructura. El desplazamiento del máximo de la línea (100) hacia un ángulo menor que el de una SBA-15 tradicional ( $0.67^\circ$  vs  $0.9^\circ$ ) indica la expansión del tamaño de poro.

En cambio para las muestras “ST”, solo se distingue el pico principal y no los secundarios, mostrando que con el aumento del tamaño de poro se va perdiendo el ordenamiento a largo alcance de la estructura hexagonal característica de las “SBA” como se menciona en bibliografía [Cao, L., 2009]. Otra manifestación de la disminución del ordenamiento estructural viene dado por el ensanchamiento del pico (100). Además, el máximo de este pico experimenta un nuevo desplazamiento hacia menores ángulos en relación con SC, indicando, en concordancia con los resultados texturales que ST posee mayor diámetro de poro que SC.

Aún cuando la calidad estructural de ST es inferior a la de SC, la presencia de la reflexión (100) indica que ambos soportes poseen una estructura hexagonal bidimensional ordenada.

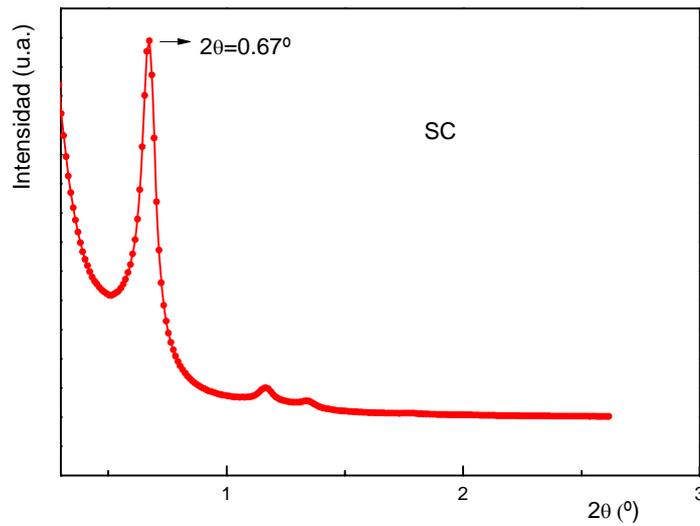


Figura 6: DRX a bajos ángulos de SC

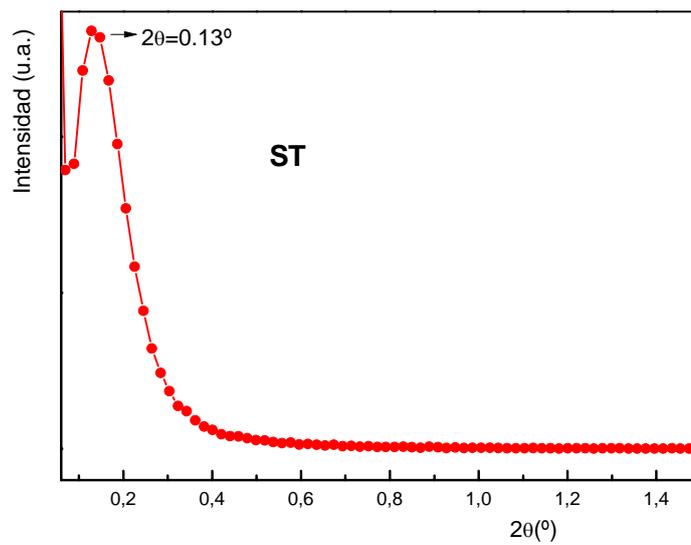


Figura 7: DRX a bajos ángulos de ST

### **3.3.4.2. Espectroscopía de transmisión electrónica (TEM)**

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) permiten verificar la existencia de la estructura mesoporosa. Las muestras fueron dispersadas utilizando ultrasonido y colocadas en un film de carbono amorfo.

Algunas imágenes de TEM representativas de los soportes, con vistas a lo largo y perpendicular al eje de los poros, se muestran en la Figuras 8 y 9.

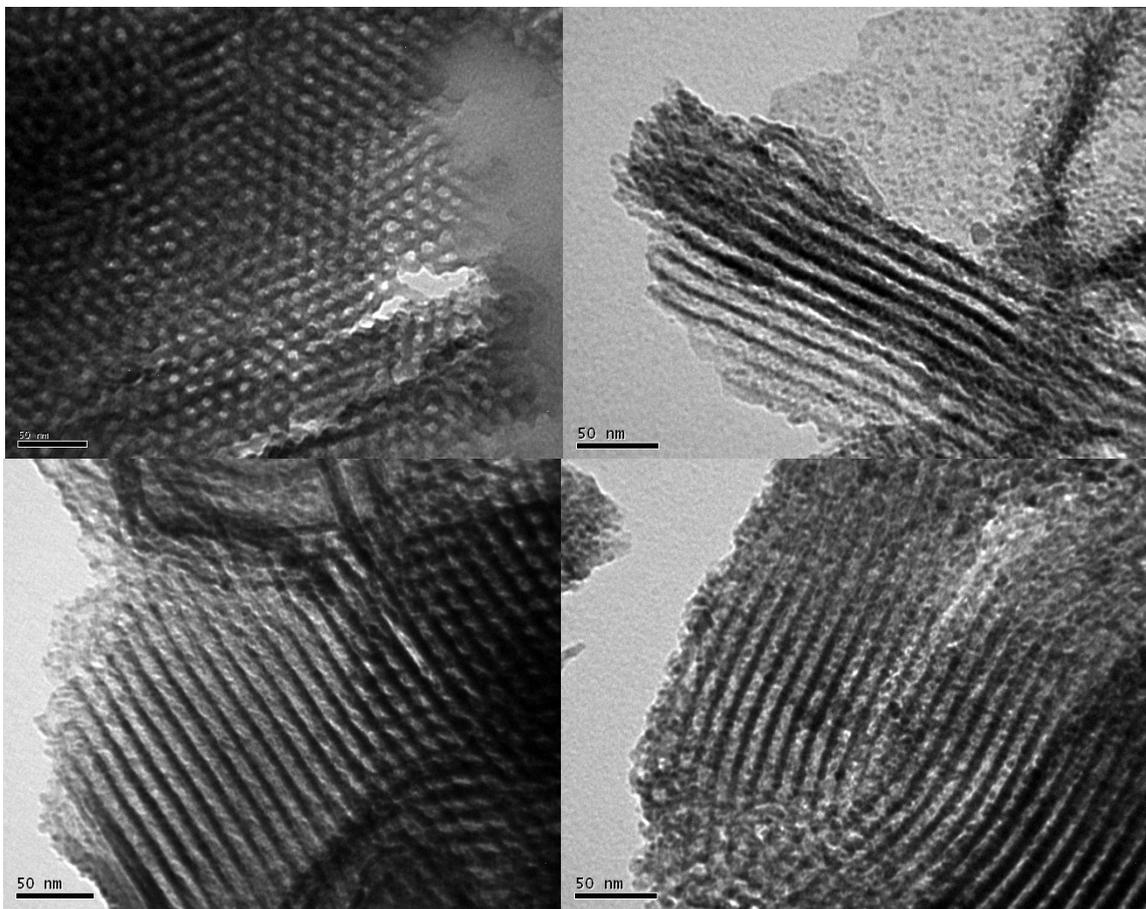


Figura 8: Imágenes por TEM del soporte SC.

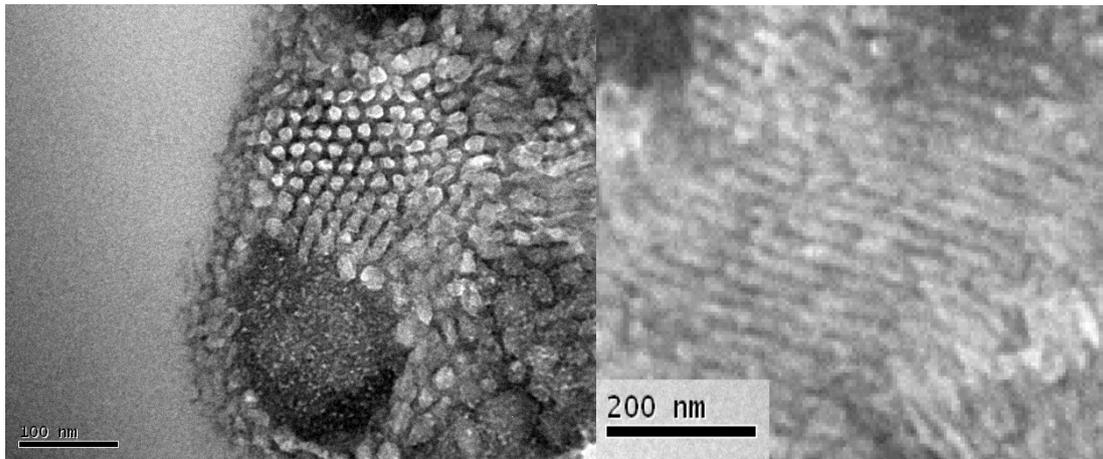


Figura 9: Imágenes por TEM del soporte ST.

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 SBA-15. Esto último, puede ser mayormente apreciado en las fotos de SC que en las de ST mostrando que la primera tiene una estructura con un mejor ordenamiento a largo alcance.

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 80 datos para cada soporte y el histograma fue ajustado con una distribución Gaussiana (Figuras 10 y 11). La comparación de los resultados obtenidos por ambas técnicas se muestra en la Tabla V.

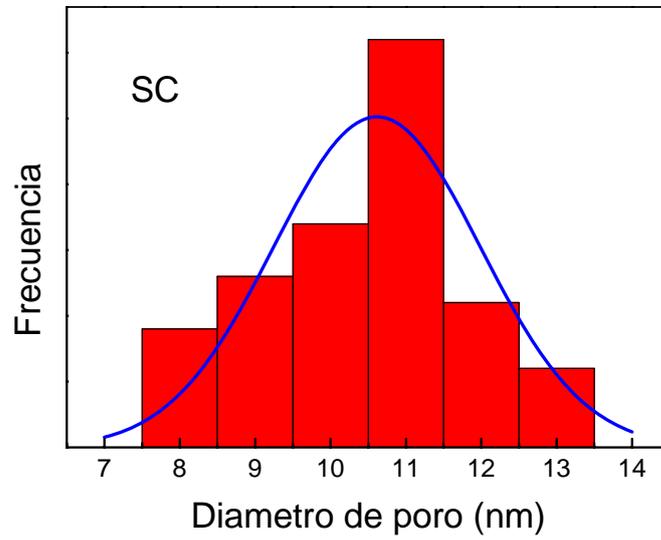


Figura 10: Histograma de diámetros de poro de SC obtenidos por TEM y ajustados con una Gaussiana.

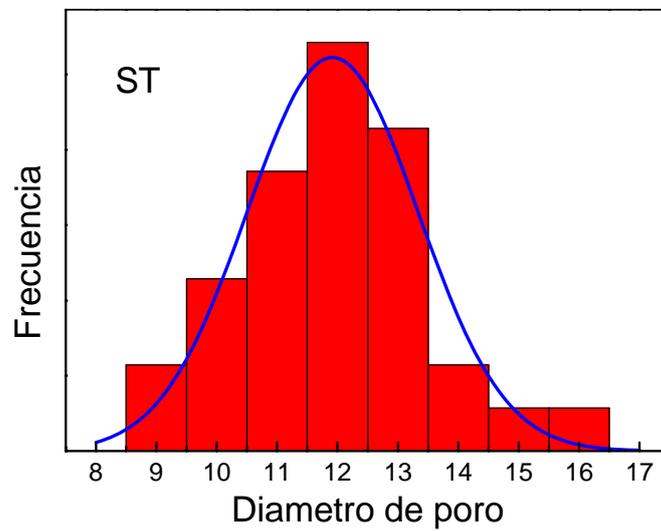


Figura 11: Histograma de diámetros de poro de ST obtenidos por TEM y ajustados con una Gaussiana.

**Tabla V:** Comparación de diámetros de poro de los soportes por TEM e isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

<b>Nombre</b>	<b>SC</b>		<b>ST</b>	
	TEM	Ads. N <sub>2</sub>	TEM	Ads. N <sub>2</sub>
<b>x<sub>c</sub> (nm)</b>	11	13	12	18
<b>w</b>	2,8	-	2,8	-
<b>σ</b>	1,4	-	1,4	-

Existe una discrepancia importante entre los valores de diámetro de poro determinados por ambas técnicas para la muestra ST. Un probable origen de esta diferencia puede encontrarse en que el TEM representa valores muy localizados del total de la muestra y además, no se contó con un número suficiente de datos como para generar una estadística confiable. En cambio, la adsorción de N<sub>2</sub> es estadísticamente más relevante ya que analiza a la muestra como un todo pudiéndose, de los parámetros estadísticos, obtener un valor de tamaño de poro más real. Esta conclusión se ve re-afirmada por los datos de DRX, la cual también es una técnica másica, y como se mencionó, muestra un importante desplazamiento del pico (100) hacia un valor de 2θ menor en ST con respecto a SC, indicando un importante aumento del tamaño de poro.

### **3.5. Conclusiones**

Se lograron obtener dos soportes mesoporosos con estructura hexagonal 2D (tipo SBA-15) con tamaños medios de poro de aproximadamente 13 y 18 nm mediante dos síntesis distintas en las cuales se utilizaron dos agentes de expansión de las micelas: ciclohexano y triisopropilbenceno. Los mismos serán utilizados como soportes para las NPs de óxidos de Fe de 3, 6, 9 y 12 nm con el propósito de obtener los precursores de los catalizadores “cuasi-modelo”.

### **3.6. Referencias**

- Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J.A., Khammouma, S., Topsøe, H., J. Catal. 37 (1975) 486.
- Brunauer, S., Emmett, H., Teller, E., J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- Cao, L., Man, T., Kruk, M., Chem. Mater. 21 (2009) 1144-1153.
- Chiker, F., Nogier, J. Ph., Launay, F., Bonardet, J.L., Appl. Catal. A 243 (2003) 309.
- Dubois, M., Gulik-Krzywicki, T., Cabane, B., Langmuir (1993) 673.
- Emmett, P. H., (Ed.), “*Catalysis*”, vol.4, Reinhold, New York (1956).
- Flodström, K., Alfredsson, V., Microporous and Mesoporous Materials 59 (2003) 167.
- Huo, Q.S., Margolese, D.I., Stucky, G.D., Chem. Mater. 8 (1996) 1147.
- IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 578.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartulli, J.C., Beck, J.S., Nature 359 (1992) 710-712.
- Meier, W.M., Olson D.H., *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3° ed. Revised, Butterworth-Heinemann & Co.; Guildford (1992).
- Pichler, H., Hector, A., Kirk-Othmer Encyclopedia Chem. Tech. IV (1964) 446.
- Pichler, H., Schultz, H., Chem. Ing. Tech. 42 (1970) 1162.
- Vannice, M.A., J. Catal. 37 (1975) 449.
- Vannice, M.A., J. Catal. 50 (1977) 228.
- Vartulli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H., Sheppard, E.W., Chem. Mater. 6 (1994) 2317.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., Science 279 (1998a) 23.

- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., J. Am. Chem. Soc. 120 (1998b) 6024.

# CAPITULO 4

## PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES “CUASI- MODELO”

## **4.1. Antecedentes bibliográficos**

### **4.1.1. Sistema Fe-SBA-15**

Solo en años muy recientes han aparecido investigaciones con el sistema Fe-SBA15 y en muy pocos trabajos se reporta el uso de este catalizador para la síntesis de Fischer-Tropsch. En 2002 investigadores de Santa Bárbara (creadores de la SBA-15) en conjunto con investigadores de Madrid compararon diversos métodos para incorporar el Fe en la SBA-15 [Martinez, F., 2002]. Algunos métodos implicaron el tratamiento post-síntesis de la SBA-15 y en otros se produjo la co-condensación de especies de Fe con la sílica. Estos diferentes métodos producen cambios en la forma de enlace y el entorno del Fe en la red de sílica. Wang y col. [Wang X. Q., 2005] reportaron un incremento de la estabilidad hidrotérmica de la SBA-15 al incorporarle Fe en el proceso de síntesis. Al parecer, los átomos de Fe se dispersan en la red de la SBA-15 y actúan como anclaje de la estructura.

En el año 2006 se publicaron los primeros ensayos del sistema Fe-SBA15 como catalizador en la síntesis de Fischer-Tropsch [Kim, D. J., 2006]. Estos autores encontraron que el mismo es activo para la producción de hidrocarburos vía síntesis de Fischer-Tropsch.

Posteriormente, en 2010, Cano y col. [Cano, L. A., 2010] reportaron una comparación del desempeño catalítico de los sistemas Fe/MCM-41 y Fe/SBA-15, preparados por impregnación tradicional con sales de Fe, de la cual surgiría una probable sensibilidad a la estructura de la SFT. Dicho trabajo fue complementado con un estudio del efecto de la atmósfera de activación sobre las propiedades catalíticas del sistema Fe/SBA-15 [Cano, L. A., 2011].

En el presente capítulo se describe la preparación de los precursores de los catalizadores “cuasi-modelo”, para lo cual las NPs presintetizadas de 3, 6, 9 y 12 nm deberán ser introducidas en los soportes mesoporosos de 13 y 18 nm de diámetro de poro. Dichos sistemas serán caracterizados para demostrar que las NPs no experimentan modificaciones estructurales durante estas etapas preparativas y que se encuentran convenientemente dispersadas sobre los correspondientes soportes.

## **4.2. Impregnación y Precursores**

### **4.2.1. Preparación de los precursores**

La metodología de preparación de los precursores con las diferentes muestras de NPs son similares entre si. Solo se tuvo en cuenta que para las NPs de 3 y 6 nm se utilizó la SBA-15 SC ( $D_p=13\text{nm}$ ) y para los tamaños de 9 y 12 nm se utilizó la SBA-15 ST ( $D_p=18\text{nm}$ ). El procedimiento abajo descrito es el procedimiento para la impregnación de SC con NPs de 3 nm y es general para todos los precursores.

En primer lugar se debe analizar la concentración de la dispersión a impregnar para lograr llevar los precursores a un 15% p/p de concentración nominal de Fe en fase activa. Esta determinación se llevo a cabo por análisis de la absorción UV-visible generada por la formación de un complejo coloreado con  $\text{Fe}^{2+}$ . El agente complejante fue la o-fenantrolina y el complejo  $[\text{Fe}^{+2} - \text{o-fen}]$  tiene un  $\lambda_{\text{max}}= 510 \text{ nm}$  y un  $\epsilon=11100$ . El procedimiento se llevo a cabo de la siguiente manera: se tomaron 0,25 ml de la dispersión de NPs, se colocaron en un crisol de porcelana y se evaporó lentamente el hexano. Luego se calcinó con mechero para eliminar los restos de hexano y de surfactante que tienen las NPs y se agregó  $\text{HCl}_{(c)}$  para poder disolver el óxido de Fe. Se calentó hasta que no quede HCl en el crisol y luego se agregó agua destilada. La solución generada se lleva a un matraz de 250 ml. De esta muestra madre se tomaron 2 ml para cada punto de la recta a medir, y luego se determinó la concentración de la dispersión por el método del sobreagregado utilizando una solución patrón de  $\text{Fe}^{2+}$  de 40 mgr/ml, hidroquinona como agente reductor del  $\text{Fe}^{3+}$ , o-fenantrolina como agente complejante y agua como solvente. En la Tabla I se muestran las concentraciones de las dispersiones utilizadas para impregnar.

Teniendo las concentraciones de las dispersiones de NPs a impregnar, se pudo proceder a calcular, según la SBA-15 necesaria para trabajar, los ml de las dispersiones de NPs necesarios a agregar para alcanzar una concentración del 15% p/p en los precursores. Previo al agregado, 1 g aproximadamente de SBA-15 (SC) se secó en vacío generado por una bomba mecánica y en estufa a 393 K durante 180 minutos. Se presurizó a presión atmosférica, se enfrió a temperatura ambiente sacándolo de la estufa de vacío. Se pesó rápidamente la cantidad de SBA a impregnar y se agregaron sobre esta 10 ml de hexano dejando reposar 10 min. Esta etapa se realizó con el propósito de que los canales se llenen con el solvente de impregnación y la difusión de las NPs hacia dentro de los poros se logre mas

fácilmente. Se tomaron los mililitros calculados anteriormente para la cantidad de SBA seleccionada y se los agregó sobre la SBA + hexano. La suspensión de SBA-15, hexano y NPs se lleva a un rotavapor y se calienta a 373 K, con agitación constante. Se evaporó muy lentamente el hexano hasta eliminación total del solvente. Esto genera que la concentración de la suspensión vaya lenta y gradualmente en aumento, permitiendo que por difusión las NPs ingresen en la mayor cantidad posible en el interior de los canales de la SBA-15. Se secó en estufa a 343 K. Al sólido generado seco se lo denominó precursor p-3-Fe/SBA-15. Así, también se obtuvieron los precursores p-6-Fe/SBA-15, p-9-Fe/SBA-15 y p-12-Fe/SBA-15.

Luego de obtenidos los precursores, se les determinó el contenido de Fe para asegurarnos de que tuvieran el porcentaje esperado. Estos porcentajes se muestran en Tabla I. Para estos el único cambio en el tratamiento es la digestión de la muestra. Ya que como tenemos un sistema Fe-SBA, hay que tratarla con HF<sub>(c)</sub> para poder disolver la sílica. El HF también es capaz de disolver al Fe, y como se utiliza HF se utilizó un crisol de Pt en lugar de uno de porcelana. Luego, el procedimiento para la determinación del contenido de Fe es el mismo que para las NPs.

Tabla I: Concentraciones obtenidas por UV-vis de las dispersiones de NPs y porcentajes de Fe<sup>2+</sup> de los precursores.

Tamaño de NP (nm)	3	6	9	12
Dispersión de NPs (mg/ml)	10,0	26,6	16,2	16,7
Precursores (% p/p)	15,0	13,0	15,5	16,5

### **4.3. Caracterización de los precursores**

Con el propósito de verificar si el tratamiento de preparación de los precursores no afectó a las NPs en su forma, tamaño, y/o especie de óxido de Fe, si el soporte conservó su estructura y si el procedimiento de impregnación fue satisfactorio, o sea si las NPs lograron introducirse dentro de los poros del soporte, estos fueron caracterizados por diferentes técnicas: isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, TEM, DRX, espectroscopía Mössbauer y medidas magnéticas.

### **4.3.1. Caracterización utilizando Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.**

Las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en todos los casos resultaron del tipo IV y muestran una histéresis tipo H1 características de sólidos mesoporosos con poros de tamaño y forma uniforme [Chiker, F., 2003]. Estos resultados son indicativos de que la estructura de los soportes no experimenta cambios debido a la etapa de impregnación.

En la Tabla II puede verse que tanto la superficie específica BET, como el volumen de poro de los precursores disminuyen con respecto a los soportes. Estos datos mostrarían indirectamente que las NPs habrían entrado dentro de los poros del soporte. Además, comparando p-3-Fe/SBA-15 y p-6-Fe/SBA-15 se observa que estos parámetros disminuyen aun más a medida que el tamaño de partícula aumenta manteniendo el mismo tamaño de poro del soporte. Este es un resultado lógico si se tiene en cuenta que NPs mas grandes ocupan mayor espacio, esto da otro indicio de que los poros están siendo ocupados por las NPs. En cambio, entre p-9-Fe/SBA-15 y p-12-Fe/SBA-15 vemos que esta disminución de los parámetros a medida que aumenta el tamaño de las NPs no ocurre. Este resultado daría un indicio de que el ingreso de las NPs en los poros de la SBA-15 puede no haber resultado tan efectivo en p-12-Fe/SBA-15.

Tabla II: Propiedades texturales generales, comparando los soportes y los precursores.

Parámetros	SC	ST	p-3- Fe/SBA-15	p-6- Fe/SBA-15	p-9- Fe/SBA-15	p-12- Fe/SBA-15
Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	420	290	258	213	217	196
Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	1.11	0.66	0.89	0.54	0.58	0.64

### 4.3.2. Caracterización por DRX

En las Figuras 1 y 2 se muestran los difractogramas a bajos ángulos de p-6-Fe/SBA-15 y p-9-Fe/SBA-15. En ellos puede verse que, en coincidencia con lo anticipado a partir de los resultados texturales, la impregnación con las NPs no modificó las propiedades estructurales de ninguno de los dos soportes: SC y ST.

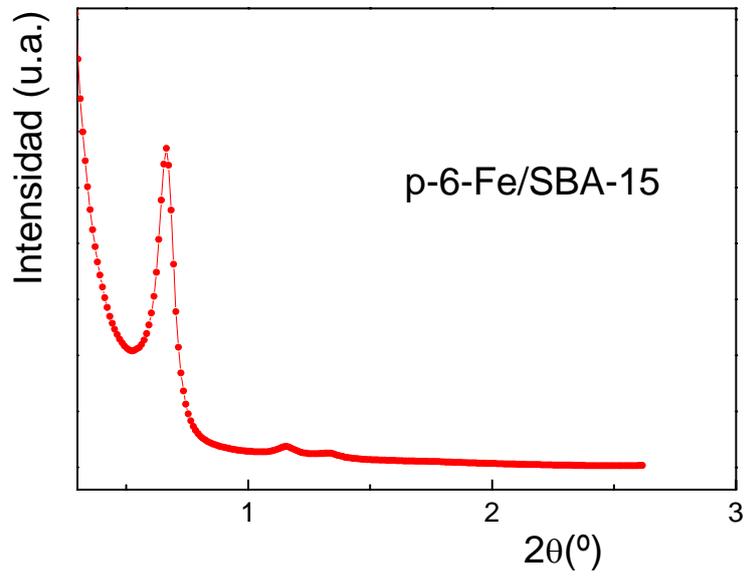


Figura 1: DRX a bajos ángulos de p-6-Fe/SBA-15

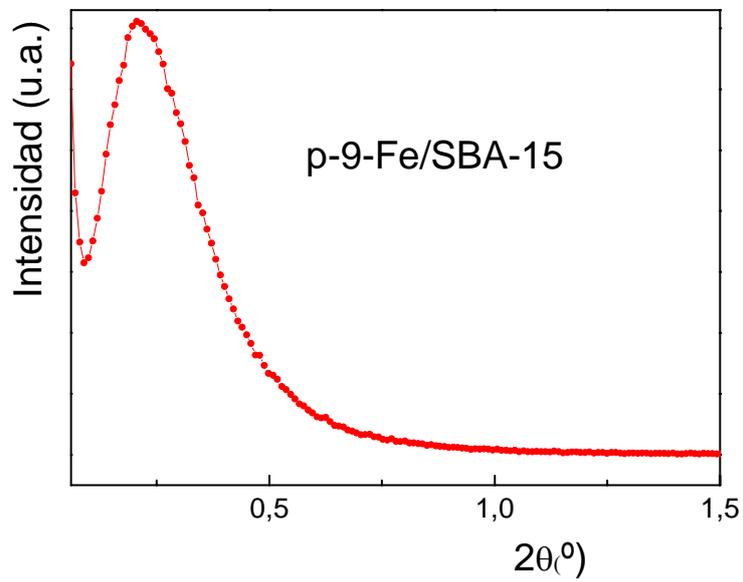


Figura 2: DRX a bajos ángulos de p-9-Fe/SBA-15

### **4.3.3. Caracterización por TEM**

En las Figuras 3-8 pueden observarse las diferentes micrografías de los precursores de p-3-Fe/SBA-15, p-6-Fe/SBA-15 y p-12-Fe/SBA-15 tomadas por TEM, normal, de campo oscuro y con cortes realizados con un ultramicrotomo. En estas logra verse que para 3 y 6 nm las NPs no presentan cambio de tamaño, se encuentran dentro de los canales del soporte, en coincidencia con lo adelantado por los valores estadísticos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y los soportes han conservado su estructura ordenada hexagonal (en coincidencia con los resultados de DRX). En la Figura 3 dentro de los círculos rojos se resaltan algunas NPs (que aparecen como puntos negros) ubicadas dentro de los poros, y en las Figuras 4 y 5 de campo oscuro, los puntos blancos son las NPs que, claramente, están uniformemente distribuidas dentro de los canales del soporte.

En contraposición, en las microfotografías TEM tomadas al precursor de 12 nm se observa una localización preponderante de las NPs en la superficie del soporte y una muy escasa introducción de las mismas en el interior de los canales. Esto coincide con los datos obtenidos por las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

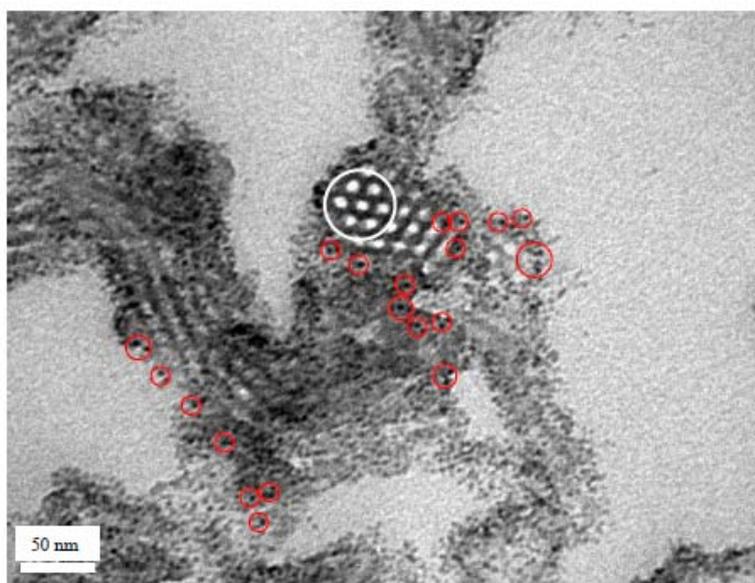


Figura 3: Micrografía TEM de p-3-Fe/SBA-15. Círculos rojos: NPs. Círculo blanco: soporte mesoporoso de SBA-15 (puede ser visto el arreglo hexagonal).

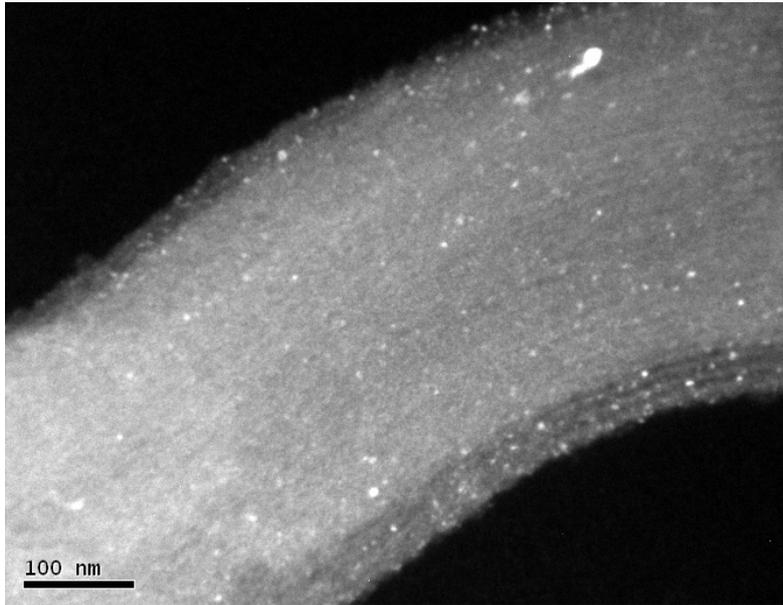


Figura 4: Micrografía TEM de campo oscuro de p-3-Fe/SBA-15. Los puntos blancos son las NPs que se ven dentro de los canales de la SBA. Además, se visualizan los canales del soporte mesoporoso de SBA-15.

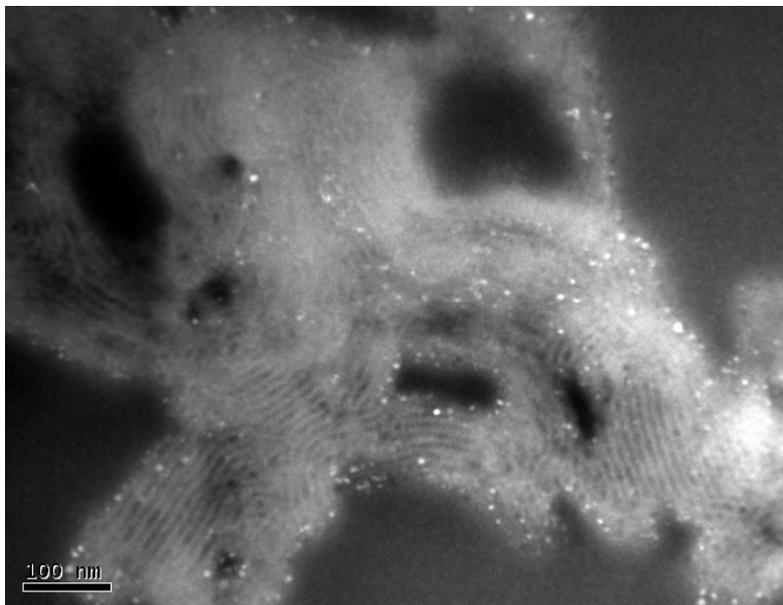


Figura 5: Micrografía TEM de campo oscuro de p-6-Fe/SBA-15. Los puntos blancos son las NPs que se ven dentro de los canales de la SBA. Además, se visualizan los canales del soporte mesoporoso de SBA-15.

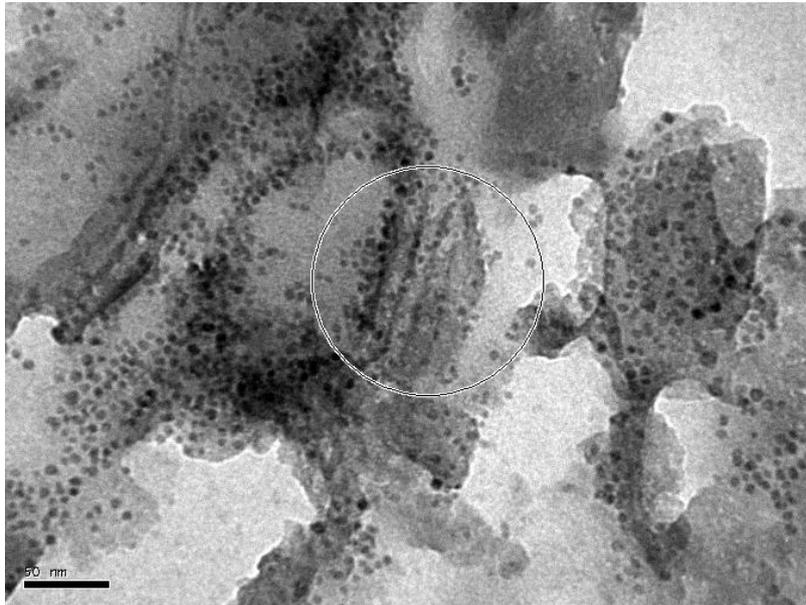


Figura 6: Micrografía de un corte con ultramicrotomo de p-6-Fe/SBA-15. Dentro del círculo se logran visualizar las NPs dentro de los canales de la SBA.

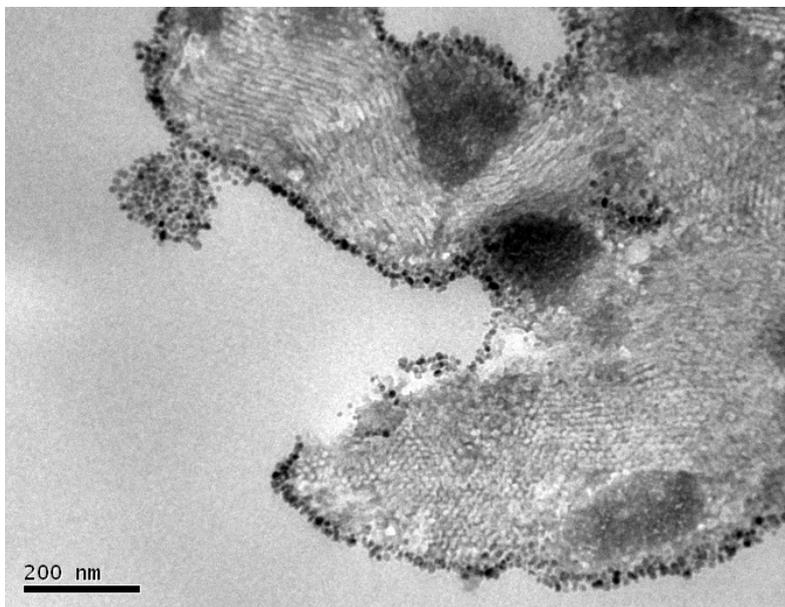


Figura 7: Micrografía TEM de p-12-Fe/SBA-15. Se logra ver que las NPs se encuentran predominantemente sobre la superficie del soporte. También, puede verse el arreglo hexagonal del soporte.

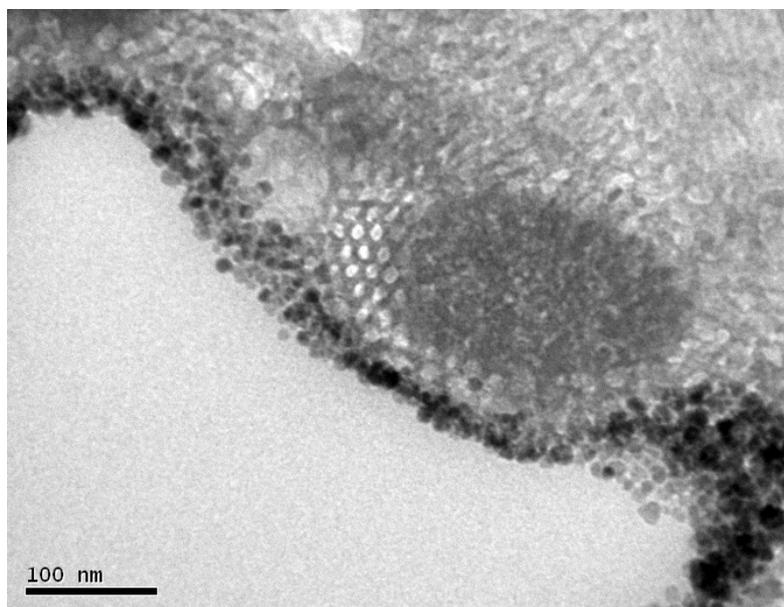


Figura 8: Micrografía TEM de p-12-Fe/SBA-15. Se logra ver a las NPs predominantemente sobre la superficie del soporte. También puede verse el arreglo hexagonal del soporte.

#### **4.3.4. Caracterización por Espectroscopía Mössbauer**

La espectroscopía Mössbauer fue utilizada para verificar que las NPs no cambiaron de especie durante el proceso de impregnación y también para corroborar, indirectamente, si se han ubicado en los poros de la SBA-15. Esto último puede visualizarse en principio verificando que las NPs siguen comportándose en forma SP a 298K. Si en lugar de ingresar en los canales se aglomeraran se generaría un bloqueo magnético producto de las interacciones interparticulares. Esta característica no puede ser utilizada en las NPs de 12 nm ya que las mismas mostraban un importante bloqueo magnético a temperatura ambiente. Los espectros de todos los precursores a diferentes temperaturas se muestran en las Figuras 9-12. Los procedimientos de ajuste fueron idénticos a los empleados con las NPs, detectándose las mismas especies: NPs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sup>3+</sup> coordinado con ácido oleico. Los parámetros hiperfinos obtenidos a partir de los ajustes resultaron, dentro de los errores experimentales, iguales a los de las NPs razón por la cual no se muestran las Tablas de los mismos. Además, a 298 K, las NPs

soportadas son superparamagnéticas, lo cual indicaría que el proceso de preparación del precursor no produce agregación de las mismas, no pudiéndose extraer ninguna conclusión al respecto para las NPs de 12 nm.

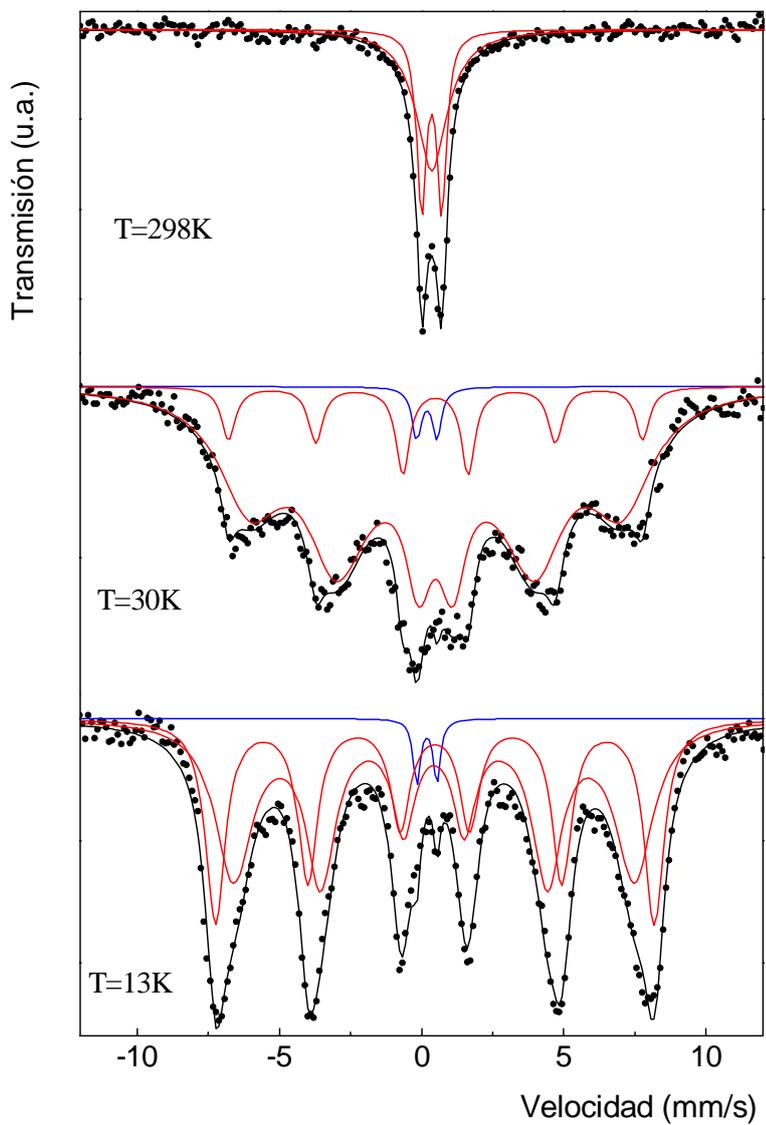


Figura 9: Espectros Mössbauer de p-3-Fe/SBA-15 a 298, 30 y 13 K.

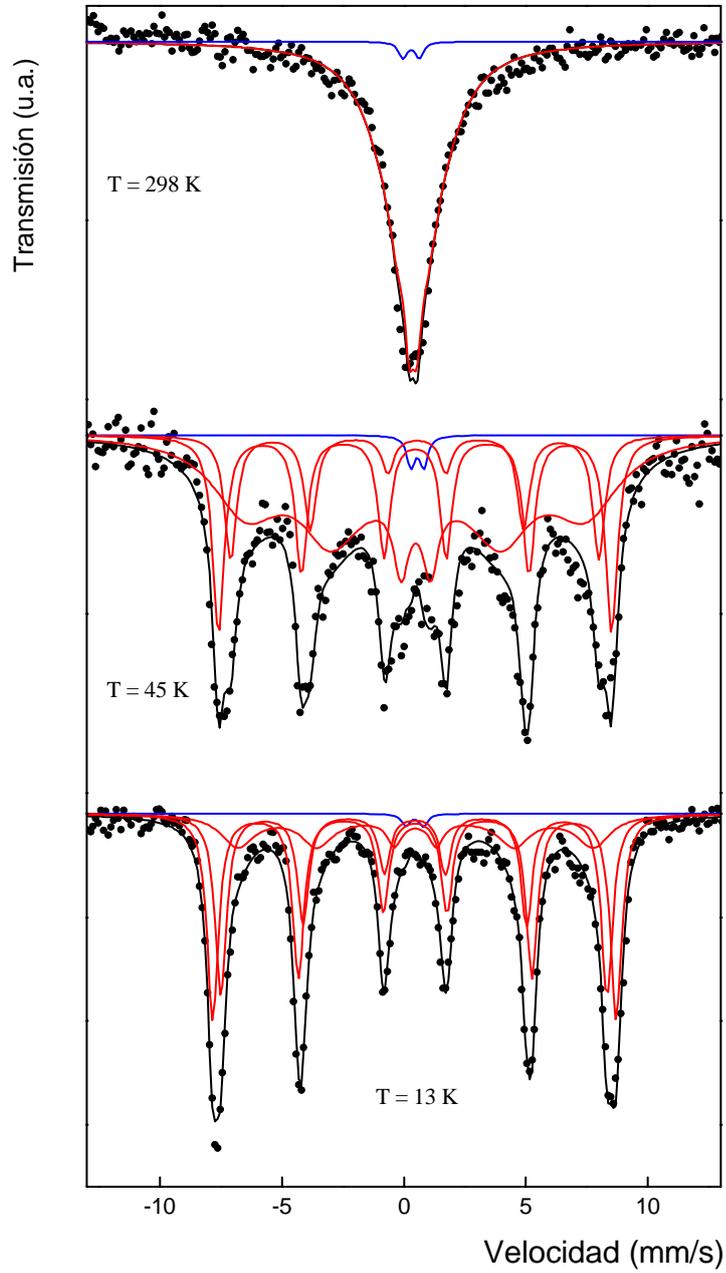


Figura 10: Espectros Mössbauer de p-6-Fe/SBA-15 a 298, 45 y 13 K.

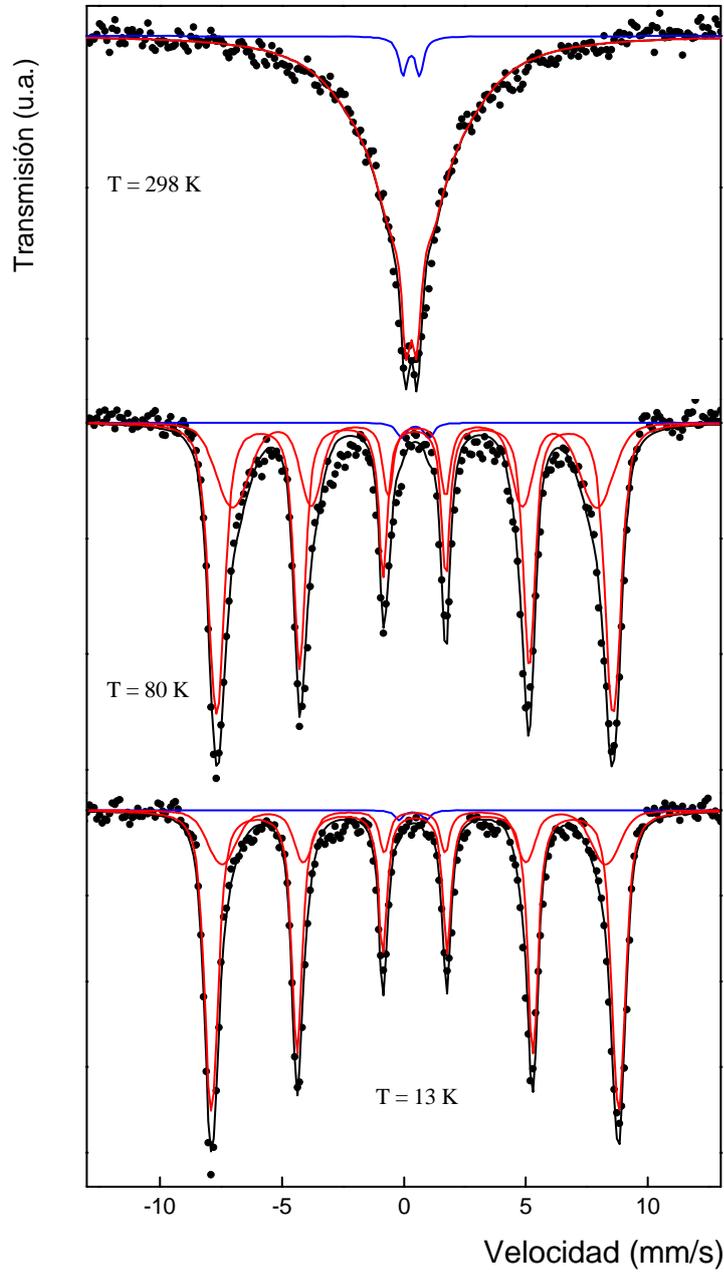


Figura 11: Espectros Mössbauer de p-9-Fe/SBA-15 a 298, 80 y 13 K.

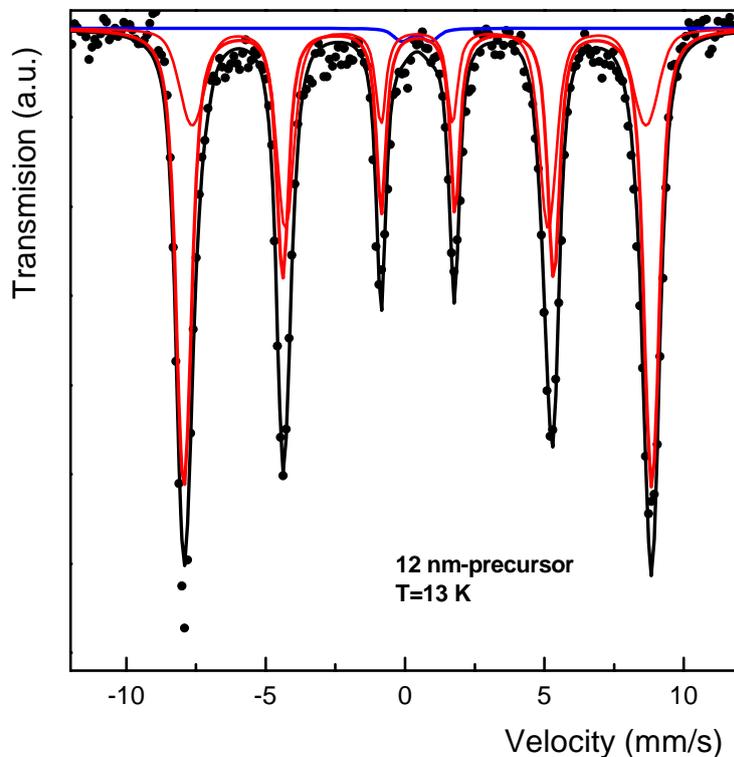


Figura 12: Espectro Mössbauer de p-12-Fe/SBA-15 a 13 K

#### **4.3.5. Caracterización por ZFC-FC**

A partir de la forma de las curvas de FC y los valores de temperatura de bloqueo de las curvas ZFC también es posible obtener información indirecta sobre el grado de dispersión o de aglomeración magnética de las NPs. En las Figuras 13-16 se muestran las curvas de ZFC-FC de los cuatro precursores.

En primera instancia, cuando se comparan las curvas de las NPs de 3 y 6 nm con las de los correspondientes precursores no existen diferencias apreciables entre las mismas: dentro de los errores experimentales las temperaturas de bloqueo son prácticamente iguales y las curvas de FC aparecen siempre “crecientes” al bajar la temperatura. En realidad, en el caso de 6 nm, un muy pequeño “aplanamiento” que aparecía en las NPs ha desaparecido en el precursor. Estos resultados son

completamente coincidentes con las técnicas de caracterización anteriores que indican una excelente dispersión de las NPs dentro de la SBA-15.

Al analizar las NPs de 9 nm se observa un cambio importante: la temperatura de bloqueo que en las NPs es de 70 K se reduce a 38 K en el sistema soportado y la curva de FC, que aparecía “aplanada” en las NPs, resulta creciente en el sistema soportado. Estos resultados también son claros indicios de que se ha conseguido dispersar adecuadamente a las NPs de 9 nm en el interior de los poros de la SBA-15 de 18 nm de diámetro de poro.

La situación resulta diferente para las NPs de 12 nm: la curva de FC aparece fuertemente aplanada en las NPs y este comportamiento no se modifica sustancialmente en el sistema soportado. Por el contrario, la temperatura de bloqueo, que resultó de alrededor de 80-90 K en las NPs (como la curva no es estrecha no resulta sencillo definir el máximo), crece a alrededor de 180 K en el sistema soportado. Esto resulta coherente con las imágenes de TEM, donde las NPs aparecen mayoritariamente ubicadas en las bocas de los poros de la SBA-15. Debe recordarse que los poros de esta SBA-15 tienen un diámetro de alrededor de 18 nm, de manera tal que no debiera haber impedimentos estéricos para el ingreso de las NPs. Un detalle que no fue tenido en cuenta al momento de la preparación, y que surge como consecuencia de este estudio, es que las NPs de 12 nm inicialmente se encuentran bien separadas entre si en la suspensión de hexano. Pero a medida que el proceso de impregnación avanza y el solvente se evapora las NPs se acercan y como fue demostrado comienzan a interactuar magnéticamente. De manera que lo que debiera ingresar no es una NP de 12 nm, sino un grupo de estas NPs y por eso mayoritariamente quedan fuera. Es importante destacar que el hecho de que las NPs interactúen magnéticamente no implica que las mismas hayan sinterizado y por lo tanto que hayan cambiado su diámetro. Esto puede ser observado en las micrografías TEM y en el hecho que por encima de la temperatura de irreversibilidad las curvas de ZFC y de FC siguen superponiéndose.

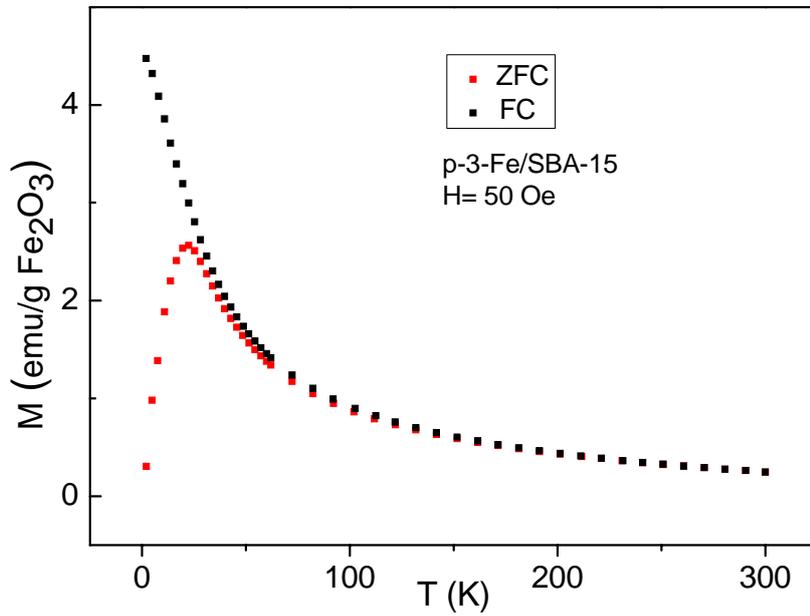


Figura 13: Curvas de ZFC-FC para p-3-Fe/SBA-15

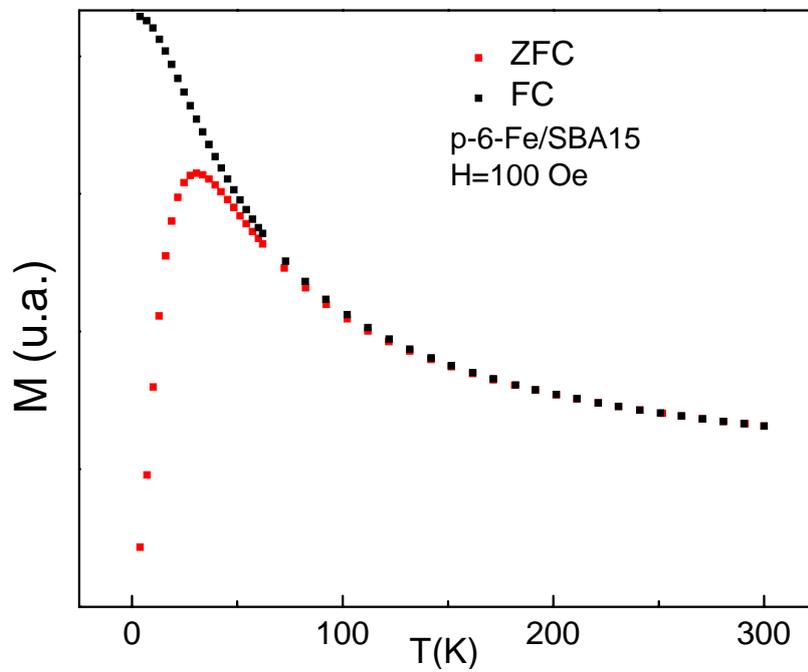


Figura 14: Curvas de ZFC-FC para p-6-Fe/SBA-15

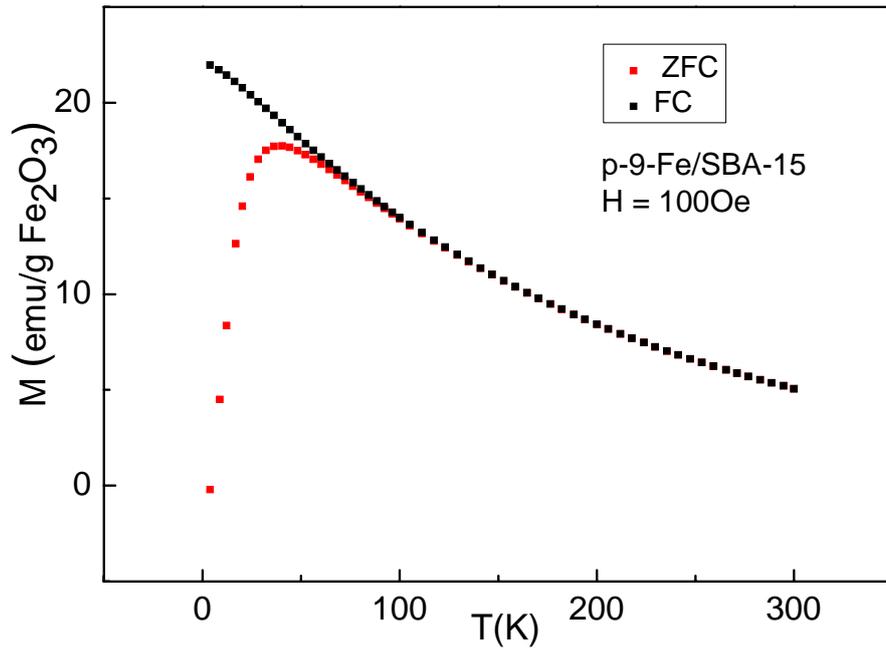


Figura 15: Curvas de ZFC-FC para p-9-Fe/SBA-15

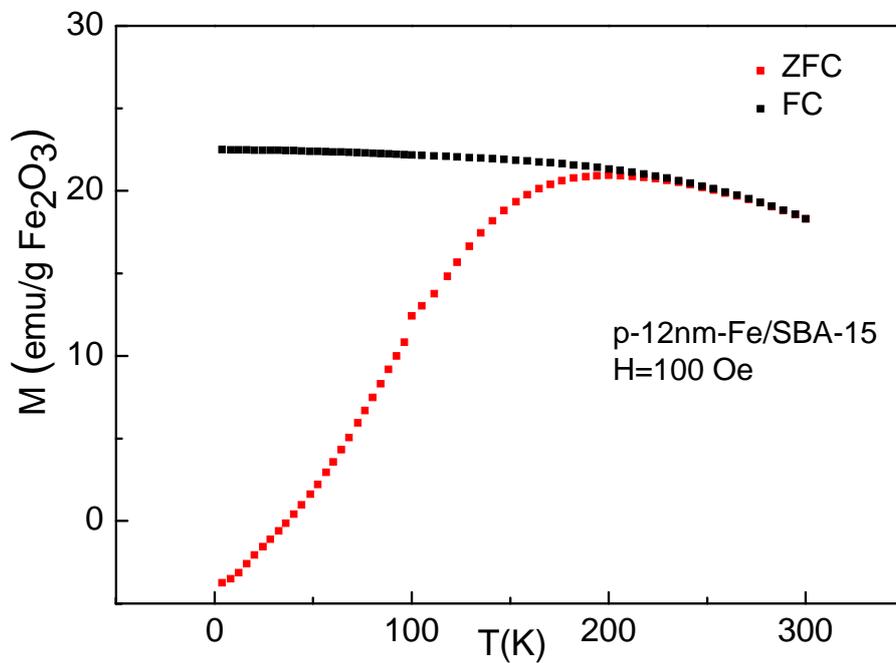


Figura 16: Curvas de ZFC-FC para p-12-Fe/SBA-15

## **4.4 . Conclusiones**

Se impregnaron cuatro precursores con suspensiones de NPs de 3, 6, 9 y 12 nm sobre dos soportes de distinto tamaño de poro, caracterizándolos por diferentes técnicas que corroboran que durante el proceso de impregnación, tanto el tamaño como las especies de las NPs impregnadas no han sido alterados. Además, en los precursores de 3, 6 y 9 nm las NPs están distribuidas uniformemente dentro de los canales de los soportes. En cambio en el precursor con NPs de 12 nm estas, mayoritariamente, permanecen en la superficie externa y solo un pequeño porcentaje ingresa en los poros, en principio por la aparición de interacciones magnéticas interparticulares crecientes a medida que la evaporación del solvente aumenta.

## **4.5. Referencias**

- Cano, L.A., Cagnoli, M.V., Bengoa, J.F., Alvarez, A.M., Marchetti, S.G., J. Catal. 278 (2011) 310–320.
- 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) 105–110.
- Chiker, F., Nogier, J. Ph., Launay, F., Bonardet, J.L., Appl. Catal. A: General 243 (2003) 309.
- Kim, D.J., Dunn, B.C., Huggins, F., Huffman, G.P., Kang, M., Yie, J.E., Eyring, E.M., Energy & Fuels 20 (2006) 2608-2611.
- Martinez, F., Han, Y.J., Stucky, G., Sotelo, J.L., Ovejero, G., Melero, J.A., Stud. Surf. Sci. Catal. 142 B (2002) 1109-1116.
- Wang, X.Q., Ge, H.L., Jin, H.X., Cui, Y.J., Micro. Meso. Mat. 86 (2005) 335-340.

# CAPITULO 5

## DETERMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ACTIVACIÓN

## **5.1. Antecedentes bibliográficos**

En la literatura existen numerosos trabajos en los cuales se ha estudiado la influencia de la atmósfera de activación de distintos precursores de Fe en la reacción de Fischer-Tropsch. Sin embargo, las consecuencias del tratamiento de activación de los precursores sobre su performance como catalizadores aún no están claras. La reducción en H<sub>2</sub> puro puede dar lugar a  $\alpha$ -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 [Amelse, J.A., 1978, Raupp, G.B., 1979, Anderson, R.B., 1984,]. A altas conversiones de gas de síntesis, la mezcla de reacción se hace más oxidante y por lo tanto también se produce magnetita [Anderson, R.B., 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, J.A., 1978, Raupp, G.B. 1979]. En el modelo de la competición, propuesto por Niemantsverdriet y van der Kraan [Niemantsverdriet, J.W., 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 la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es la fase activa en la SFT [Reymond, J.P., 1982, Blanchard, F., 1982]. Existen evidencias que cuestionan [Dictor, R., 1986, Shroff, M.D., 1995] y que sostienen esta propuesta [Soled, S., 1990, Kuivila, C.S., 1989, Butt, J.B., 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.

Por otro lado, se puede afirmar que la bibliografía que estudia la influencia de los pre-tratamientos de activación, cuando se utilizan catalizadores de hierro soportados es escasa, y se encuentra menos información aún cuando se utilizan NPs de Óxidos de Fe soportadas. Un artículo donde se utiliza hierro dispersado sobre SiO<sub>2</sub>, fue publicado por Xu y Bartholomew [Xu, J., 2005]. Estos autores encontraron que los cambios en la actividad inicial con la atmósfera de activación

sigue la secuencia:  $H_2 > H_2:CO = 1 > CO$ . En coincidencia con este resultado la cantidad de carbono reactivo atómico superficial (Ca), formador de la cadena de hidrocarburos, aumenta al aumentar el contenido de  $H_2$  en el gas de pretratamiento [Xu, J., 2005]. Resultados semejantes fueron reportados por Cano y col. [Cano, L.A., 2011] para un sistema de Fe soportado en SBA-15 preparado por impregnación a mojado incipiente. 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.

Basándonos en la discusión previa, en este capítulo se estudiará la activación de p-3-Fe/SBA-15 utilizando  $H_2$  puro y la mezcla de gas de síntesis ( $H_2:CO = 2:1$ ) con el propósito de determinar, a través de los tests catalíticos, cuál atmósfera conduce al catalizador más activo. Esta elección permitirá, luego, comparar los catalizadores “cuasi-modelo” en condiciones que permitan contar con una mayor precisión en las medidas.

## **5.2. Activación de los precursores**

Previo a probar a los precursores en el test catalítico, se tuvo que elegir de que manera activar a los mismos. Se eligieron dos vías. Para ellas, como se mencionó con anterioridad, solo se probó con el precursor p-3-Fe/SBA-15 y la elección de la activación se tomó como referencia y metodología para los demás precursores.

El precursor p-3-Fe/SBA-15 fue dividido en dos fracciones, las cuales fueron activadas “in situ” de la siguiente manera:

### **5.2.1. Activación en $H_2:CO$**

- se calentó en flujo de  $N_2$  desde temperatura ambiente hasta 523 K (10 K/min;  $Q_{N_2} = 150 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), se mantuvo 1 h a esta temperatura, con el propósito de decapar las NPs, o sea sacarles el surfactante (el ácido oleico coordinado a los iones  $Fe^{3+}$  de la superficie de las NPs). Las variables fueron elegidas después de realizado el TGA de las NPs. Luego se enfrió hasta temperatura ambiente, se cambió el  $N_2$  al gas de síntesis ( $H_2:CO = 2:1$ ) y se comenzó la segunda rampa de calentamiento (10 K/min;  $Q_{\text{gas de síntesis}} = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) hasta 603 K. Así se obtuvo el

catalizador activado fresco al tiempo cero de reacción, que fue denominado c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15.

### **5.2.2. Activación en H<sub>2</sub>**

- se calentó en flujo de N<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 523 K (10 K/min; Q<sub>N2</sub> = 150 cm<sup>3</sup>/min), se mantuvo 1 h a esta temperatura para realizar el decapado en iguales condiciones que el caso anterior, luego se enfrió hasta temperatura ambiente, se cambió el gas a H<sub>2</sub> puro y se comenzó el segundo tratamiento de temperatura (10 K/min, Q<sub>H2</sub>= 60 cm<sup>3</sup>/min) hasta alcanzar 688 K. Una vez alcanzada esa temperatura se cortó el calentamiento y se enfrió rápidamente a 298 K en flujo de H<sub>2</sub>. El catalizador fresco fue denominado c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15.

## **5.3. Caracterización de los catalizadores frescos**

### **5.3.1. Caracterización por TGA**

Debido a que para utilizar a estas NPs como catalizadores es necesario eliminar al surfactante que las recubre (ácido oleico), se realizó un estudio de TGA para determinar bajo que condiciones esto es posible. Los resultados indicaron que las NPs poseen una cobertura de los surfactantes que representa alrededor del 36 % p/p (Figura 1) y que la eliminación comienza en aproximadamente 400 K, alcanzando la máxima velocidad a 543 K en corriente de aire (Figura 2). Considerando estos valores y que el punto de ebullición del ácido oleico es de 533 K, es posible concluir que los surfactantes pueden eliminarse por evaporación manteniendo una temperatura constante de 523 K. De esta manera se disminuye la posibilidad de generar cambios estructurales en el sistema. Esta temperatura fue elegida para realizar el denominado proceso de “decapado” en N<sub>2</sub>.

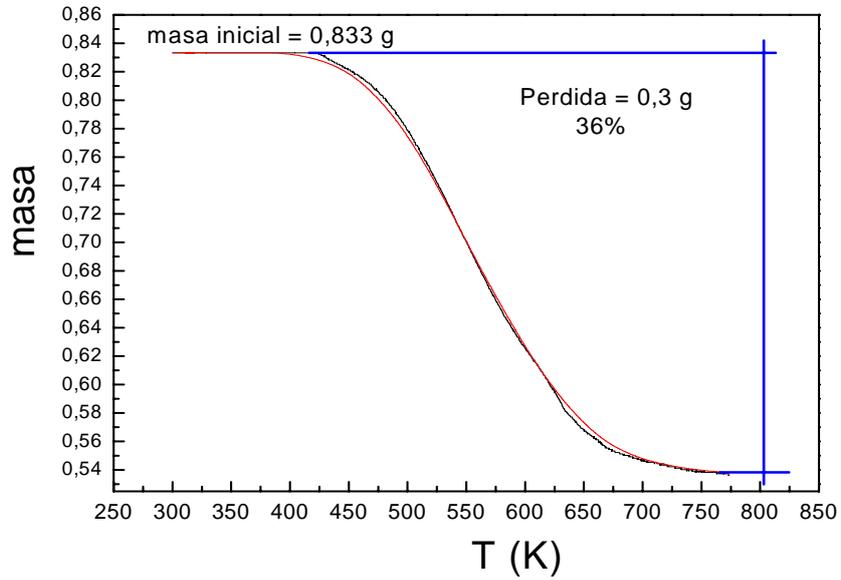


Figura 1: Pérdida de masa producida por la evaporación de los surfactantes que se encuentran sobre la superficie de las NPs.

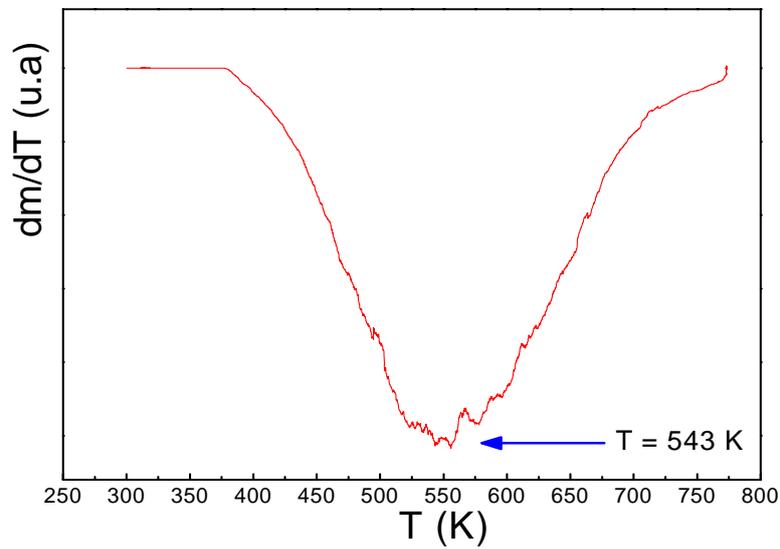


Figura 2: Derivada de la pérdida de masa vs. la temperatura.

### **5.3.2. Caracterización por espectroscopía Mössbauer**

Para la caracterización por Mössbauer de los catalizadores frescos se utilizó una metodología desarrollada en su totalidad por el grupo de trabajo. En ella, el catalizador fresco luego de ser activado, necesita ser mantenido en una atmósfera controlada mientras se transporta al equipo de medida debido a que su superficie tiene un alto potencial de oxidación. Para poder lograr este cometido, fue necesario el desarrollo y la construcción de una celda especial para poder activar “in-situ” a los precursores y luego poder sellar la celda para que no ingrese oxígeno y/o vapor agua atmosférico. Luego, la misma celda puede ser adaptada al criógeno utilizado en el espectrómetro Mössbauer sin riesgo de oxidación de la muestra. El equipo está compuesto por un reactor tubular de acero inoxidable donde se realiza el pre-tratamiento de la muestra y un portamuestras especialmente diseñado para ser alojado en el interior de la celda que se coloca en el espectrómetro Mössbauer. En la Figura 3 se muestra un esquema de dicha celda. Las flechas indican el sentido de circulación de los gases. La entrada y salida 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. El portamuestra está sujeto a un 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).

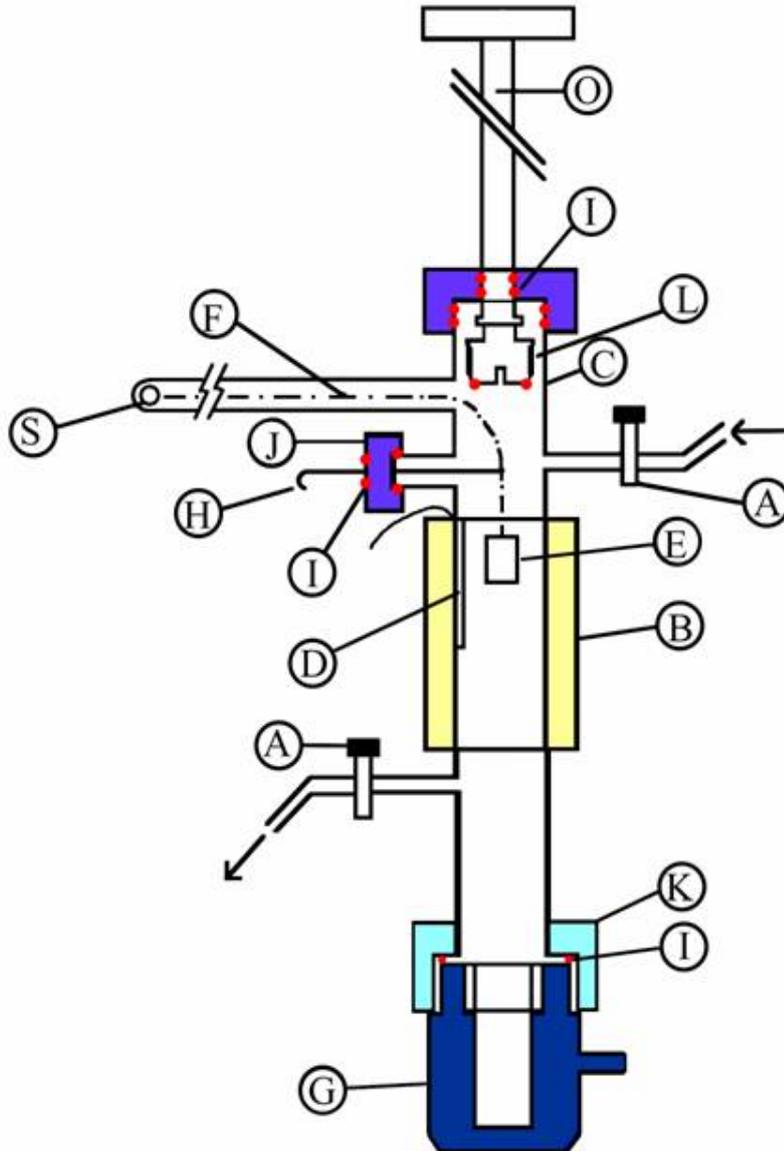


Figura 3: Esquema del sistema de reactor y celda. A, válvulas de cierre “on-off”, B, horno eléctrico, C, tubo central de acero inoxidable, D, vaina de acero cerrada con termocupla, E, portamuestra, F, cadena de plata, G, celda de aluminio con ventanas de acrílico, H, herramienta de aluminio para centrar 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 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 Espectroscopía 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: 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.

### **5.3.2.1. Espectros Mössbauer de los Catalizadores Activados**

Los espectros Mössbauer del sólido fresco activado en H<sub>2</sub>:CO (c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15) se muestran en la Figura 5. A 298K las señales están esencialmente concentradas en el centro del espectro, resultando super y/o paramagnéticas (la distinción de ambos comportamientos se logra con la medida a baja temperatura) y además aparecen algunas señales magnéticas de muy baja intensidad y pequeños campos hiperfinos. El ajuste fue realizado utilizando dos singletes, dos dobletes y cinco sextupletes de acuerdo con los fundamentos físicos que se describen a continuación. Los dos singletes (interacciones rojas) se utilizaron para simular la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superparamagnética siguiendo las ideas de Rancourt [Rancourt, D. G., (1984)] ya que los sitios tetraédricos y octaédricos de esta especie son simétricos. Por lo tanto, con relajación superparamagnética total cada uno de ellos debe colapsar a un singlete y no a un doblete. Los valores de  $\delta$  utilizados fueron muy cercanos a los correspondientes a ambos sitios en una Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> “bulk”. Los parámetros hiperfinos de los dos dobletes (interacciones azules) utilizados se corresponden con iones Fe<sup>2+</sup> difundidos en el interior de la pared de la SiO<sub>2</sub> (SBA-15) y ubicados en sitios octaédricos y tetraédricos de la misma [Clausen, B.S. (1989)]. Sin embargo, el porcentaje de Fe<sup>2+</sup> detectado es muy bajo y el área correspondiente al sitio tetraédrico se anula en el ajuste. Finalmente, la presencia de varios sextupletes de baja intensidad y pequeños campos hiperfinos fue asociada a la existencia de carburos de Fe. Por este motivo en el ajuste se colocaron cinco sextupletes (interacciones verdes), tres correspondientes a los sitios del carburo  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> [Lin, S.Ch., (1985)] y dos a los sitios del carburo  $\epsilon$ -Fe<sub>2.2</sub>C [Pijolat, M., (1987)]. En el ajuste logra verse que las áreas de los dos sitios asignados al carburo  $\epsilon$ -Fe<sub>2.2</sub>C se anulan, mientras que los parámetros hiperfinos de los restantes sextupletes se corresponden satisfactoriamente con los tres sitios del carburo  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. La presencia de carburos con bloqueo magnético no implicaría crecimiento de partícula, sino que como los carburos son formados por la difusión del C en los intersticios de la estructura bcc del  $\alpha$ -Fe, es de esperar que sus barreras anisotrópicas resulten más semejantes a las del  $\alpha$ -Fe que a las de los óxidos. Por este motivo, el bloqueo magnético ocurriría para iguales tamaños, a temperaturas mas elevadas. La ausencia de especies óxido bloqueadas magnéticamente a 298 K es una verificación indirecta de que el tratamiento de activación en H<sub>2</sub>:CO hasta 603 K no produjo sinterizado de las NPs originales. Es probable que la difusión de un cierto porcentaje de Fe<sup>2+</sup> hacia el interior de la pared de la SBA-15 sirva de “anclaje” para las NPs.

A 13 K, las señales correspondientes a la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se intentaron ajustar con dos sitios, asignables a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédricos y  $\text{Fe}^{2.5+}$  octaédricos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ya que, teniendo en cuenta el espectro Mössbauer a 298 K, las NPs no han experimentado sinterizado y por ser de 3 nm, a 13 K no debieran experimentar transición de Verwey (esta es una transición cristalina que ocurre por debajo de 120 K en la cual la estructura de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cambia de cúbica a monoclinica, se pierde la simetría de los sitios cristalinos y es posible distinguir cinco o seis sitios diferentes). El límite de tamaño para que esta transición ocurra no está claramente establecido. Así, algunos autores consideran que por debajo de 10 nm [Goya, G. F., (2003)] no se produce dicha transición, otros en cambio muestran que en NPs de 9 nm si ocurre [Dézsi, I., (2008)]. Sin embargo, si bien se utilizaron distribuciones de campos hiperfinos magnéticos y señales relajantes, no fue posible lograr un ajuste satisfactorio. El mismo sólo fue alcanzado cuando se ajustó con cinco sextupletes (interacciones rojas).

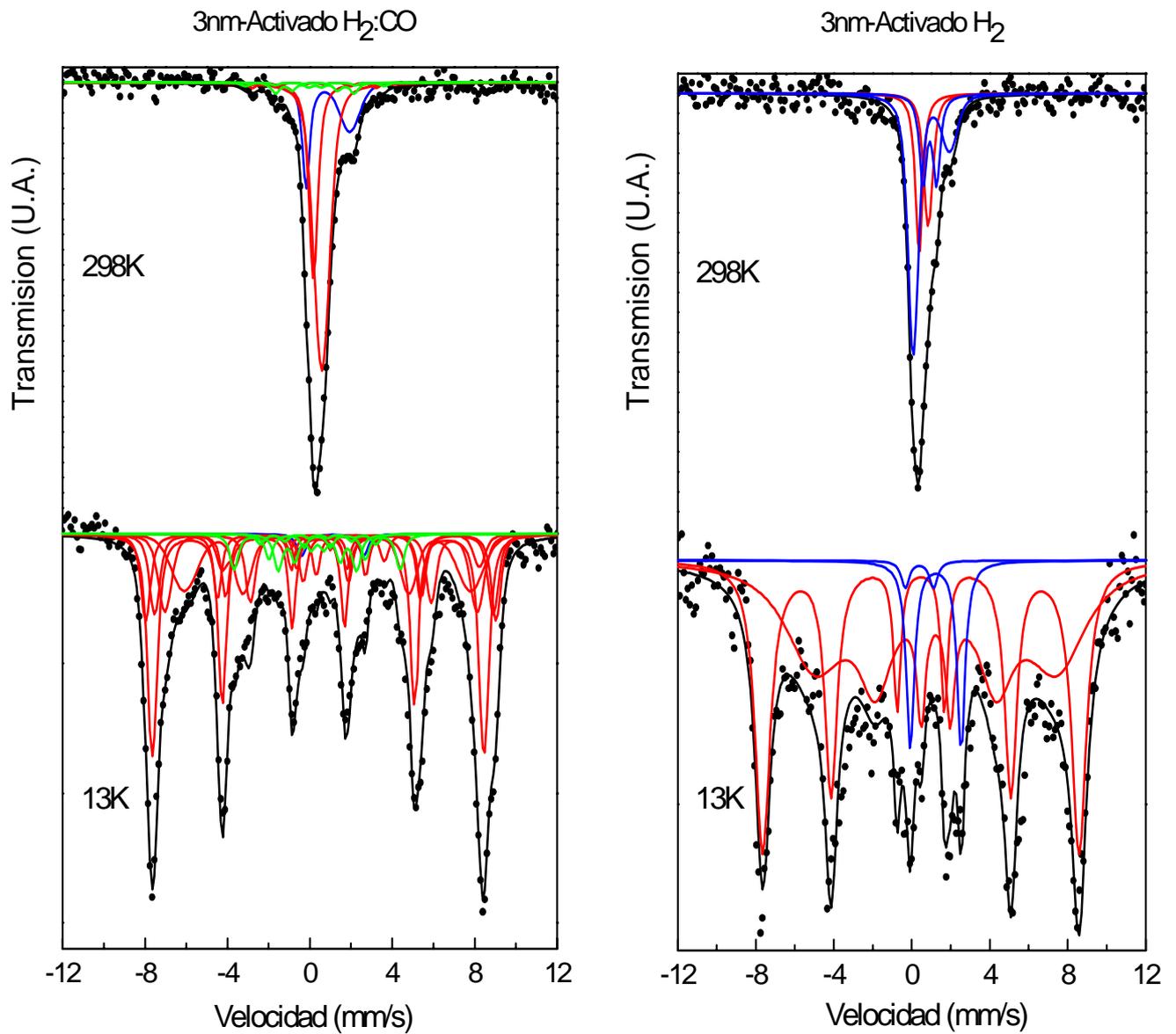


Figura 5: Izquierda-Espectros Mössbauer de c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15 a 298 y 13K.  
 Derecha-Espectros Mössbauer de c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15 a 298 y 13 K.

No contamos con una justificación para este resultado. Sin embargo, es posible que la reducción y carburización simultánea de las NPs (producida por la atmósfera activante de CO:H<sub>2</sub>) produzca un inter-crecimiento de estas especies. Como consecuencia, la mezcla de fases podría distorsionar la estructura cristalina de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de manera tal que fuese posible distinguir diferentes sitios en una

forma similar a la que ocurre cuando la transición de Verwey tiene lugar. En la zona central del espectro sólo aparece un pequeño doblete cuyos parámetros hiperfinos se corresponden con los de iones  $\text{Fe}^{2+}$  paramagnéticos ubicados en los sitios octaédricos de la  $\text{SiO}_2$ . Este doblete presenta una importante dependencia de  $\delta$  y  $\Delta$  con la temperatura (ambos aumentan significativamente al pasar de 298 a 13 K). Al igual que a 298 K, no fue necesario incluir el doblete asignable al  $\text{Fe}^{2+}$  ubicado en sitios tetraédricos. La desaparición de los singletes centrales a 298 K, acompañada por la aparición de los sextupletes asignables a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bloqueada magnéticamente confirma que a temperatura ambiente esta se encuentra en estado SP.

Finalmente, cuatro sextupletes (interacciones verdes) fueron asignados a los sitios I, II y III del carburo  $\chi$  [Lin, S.Ch., (1985)] y a los sitios I y II del carburo  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$  [Pijolat, M., (1987)]. El sitio I del carburo  $\chi$  se anuló durante el ajuste. El sitio II del carburo  $\chi$  y el sitio I del carburo  $\varepsilon$  presentan señales superpuestas para un campo hiperfino de  $H \approx 25$  T a baja temperatura. Por este motivo, los dos carburos se simularon con cuatro sextetes en lugar de cinco. En la Tabla I se muestran los parámetros hiperfinos de los ajustes a 298 y 13 K.

Tabla I: Parámetros hiperfinos de c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15 medido en atmósfera controlada a 298 y 13 K.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Carburo <math>\chi</math>-Sitio I</b>	H (T)	18.6 (*)	n.d.
	$\delta$ (mm/s)	0.215(*)	n.d.
	$2\varepsilon$ (mm/s)	0(*)	n.d.
<b>Carburo <math>\chi</math>-Sitio II</b>	H (T)	20.8 (*)	—
	$\delta$ (mm/s)	0.251(*)	—
	$2\varepsilon$ (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo <math>\chi</math>-Sitio III</b>	H (T)	11.8 (*)	11.8 $\pm$ 0.6
	$\delta$ (mm/s)	0.25(*)	0.37(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo <math>\chi</math>-Sitio II+Carburo <math>\varepsilon</math>-Sitio I</b>	H (T)	—	25.0 $\pm$ 0.6
	$\delta$ (mm/s)	—	0.357(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo <math>\varepsilon</math>-Sitio I</b>	H (T)	n.d.	—
	$\delta$ (mm/s)	n.d.	—
	$2\varepsilon$ (mm/s)	n.d.	—
<b>Carburo <math>\varepsilon</math>-Sitio II</b>	H (T)	n.d.	17.4 $\pm$ 0.2
	$\delta$ (mm/s)	n.d.	0.41(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	n.d.	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	$\Delta$ (mm/s)	2.1 $\pm$ 0.1	3 (*)
	$\delta$ (mm/s)	0.88 $\pm$ 0.06	1.1 (*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	$\Delta$ (mm/s)	n.d.	n.d.
	$\delta$ (mm/s)	n.d.	n.d.
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	$\delta$ (mm/s)	0.18 $\pm$ 0.03	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	$\delta$ (mm/s)	0.58 $\pm$ 0.04	—
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios a de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	49.9 $\pm$ 0.1
	$\delta$ (mm/s)	—	0.41(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	—	-0.01(*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios b1 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	52.7 $\pm$ 0.3
	$\delta$ (mm/s)	—	0.49(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	—	0.09(*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios b2 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	51.0 $\pm$ 0.3
	$\delta$ (mm/s)	—	0.68(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	—	0.01(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b3 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	47.0 $\pm$ 0.4
	$\delta$ (mm/s)	—	1.03(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	—	-0.96(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b4 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	38.7 $\pm$ 0.8
	$\delta$ (mm/s)	—	1.0(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	—	1.98(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b5 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	43.1 $\pm$ 0.6
	$\delta$ (mm/s)	—	0.82(*)
	$2\varepsilon$ (mm/s)	—	0.08(*)

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

Los espectros Mössbauer del sólido fresco activado en H<sub>2</sub> puro (c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15) se muestran en la Figura 5. De manera similar al sólido activado en H<sub>2</sub>:CO, a 298K las señales están en el centro del espectro, resultando super y/o paramagnéticas (la distinción de ambos comportamientos se logra con la medida a baja temperatura), pero ahora no se distingue ninguna señal magnética. El procedimiento de ajuste fue idéntico al empleado con c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15 (también se mantuvieron los colores de las interacciones), solo que no se incluyeron los sextupletes asignables a los carburos y en el caso de los iones Fe<sup>2+</sup> difundidos dentro de la pared de la SiO<sub>2</sub> ambos sitios: tetraédricos y octaédricos fueron detectados. Nuevamente, la ausencia de especies óxido bloqueadas magnéticamente a 298 K es una verificación indirecta de que el tratamiento de activación en H<sub>2</sub> puro hasta 688 K no produjo sinterizado de las NPs originales. Es probable que la difusión de un cierto porcentaje de Fe<sup>2+</sup> hacia el interior de la pared de la SBA-15 sirva de “anclaje” para las NPs.

A 13 K, se ajustó la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con dos sextupletes relajantes (interacciones rojas) asignados a los iones de los sitios de Fe<sup>3+</sup> tetraédricos y a los iones Fe<sup>2.5+</sup> octaédricos. Se ha supuesto que las NPs son lo suficientemente pequeñas como para no experimentar transición de Verwey como fue explicado más arriba. Para el Fe<sup>2+</sup> difundido en la SiO<sub>2</sub> se asignaron dos dobletes (interacciones azules), uno de ellos (el correspondiente al sitio octaédrico, de mayor  $\Delta$ ) con una importante dependencia de  $\delta$  y  $\Delta$  con la temperatura. En el caso del doblete asignable al Fe<sup>2+</sup> ubicado en sitios tetraédricos,  $\delta$  y  $\Delta$  no cambian significativamente al bajar la temperatura. En la Tabla II pueden verse los parámetros hiperfinos a 298 y 13 K del precursor activado en H<sub>2</sub> puro. Por lo tanto, cuando el mismo precursor es activado en H<sub>2</sub> puro las únicas especies detectadas son Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y iones Fe<sup>2+</sup> difundidos en sitios octaédricos y tetraédricos de la pared de SiO<sub>2</sub> de la SBA-15. Como es lógico, no se detecta la formación de carburos, ya que no hubo CO presente.

Tabla II: Parámetros Mössbauer de c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15 medido en atmósfera controlada a 298 y 13 K.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	51.3 ± 0.2
	δ (mm/s)	—	0.47(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Fe<sup>"2.5+"</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	47 ± 1
	δ (mm/s)	—	1.23(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	1.9 ± 0.2	2.6 ± 0.1
	δ (mm/s)	1.01 ± 0.07	1.23 ± 0.04
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	0.9 ± 0.2	1.5 ± 0.6
	δ (mm/s)	0.7 ± 0.3	0.4 ± 0.3
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.4 ± 0.1	—
<b>Fe<sup>"2.5+"</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.8 ± 0.2	—

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

**δ**: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α-Fe a 298 K).

**2ε**: corrimiento cuadrupolar.

**Δ**: desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*)**: parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

**(sp)**: superparamagnético.

En la Tabla III se observan los porcentajes de las diferentes especies del mismo precursor activado en H<sub>2</sub> puro y en H<sub>2</sub>:CO. Se utilizan los porcentajes determinados a 13 K ya que a esa temperatura las diferencias entre los factores libres de retroceso de las diferentes especies presentes son mínimas. Como puede verse utilizando diferentes activaciones de un mismo precursor, se produce un aumento de la cantidad de iones Fe<sup>2+</sup> difundidos en la pared de la SBA-15: 1 % para c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15 vs 9% para c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15. En cuanto a la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, los porcentajes son idénticos para ambas activaciones y como es obvio, activando en H<sub>2</sub>:CO se produce un 10% de carburos lo cual con H<sub>2</sub> puro no ocurre por estar ausente el CO. Otro aspecto para destacar es que las señales asignables a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 13 K cuando se activa en H<sub>2</sub> muestran pronunciados efectos de relajación SP, situación que no se visualiza en el ajuste del espectro cuando se activa en H<sub>2</sub>:CO. Una probable explicación para este fenómeno podría encontrarse en la presencia de anisotropías de intercambio por acoplamiento magnético entre las especies de carburo y la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este tipo de anisotropía es de corto alcance y los dos sistemas deben encontrarse en contacto entre sí [Mørup, S. (1980)]. Esto efectivamente sucedería ya que los carburos aparecen como consecuencia de la formación de núcleos de carburización en la superficie de las NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ya que esta es la primera especie que aparece al reducirse la γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mayor anisotropía

magnética de los carburos induciría una anisotropía de intercambio en la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  favoreciendo su bloqueo magnético.

Tabla III: Porcentajes de las especies presentes en c-3- $\text{H}_2$ -Fe/SBA-15 (**izquierda**) y c-3- $\text{H}_2$ :CO-Fe/SBA-15 (**derecha**) medidos en atmósfera controlada a 13 K.

Especies	$\text{H}_2$ (%)	$\text{H}_2$ :CO(%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$91 \pm 7$	$89 \pm 12$
$\text{Fe}^{2+}$	$9 \pm 1$	$1.0 \pm 0.1$
$\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2 + \epsilon$ - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$	0	$10 \pm 4$

### 5.3.2.2. Espectros Mössbauer de los Catalizadores Usados

Los dos catalizadores (c-3- $\text{H}_2$ :CO-Fe/SBA-15 y c-3- $\text{H}_2$ -Fe/SBA-15) fueron caracterizados por espectroscopía Mössbauer luego de ser usados 48 h en la reacción de SFT en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, a una presión total de 20 atm, una relación  $\text{H}_2$ :CO = 2:1, con un caudal de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , una velocidad espacial de  $828 \text{ h}^{-1}$  y una temperatura de reacción de 603 K. Todas las condiciones de reacción, el análisis de los datos y las especificaciones del equipo utilizado para llevar a cabo los procesos antes descritos se detallarán en el Capítulo 6 que esta referido exclusivamente a los test catalíticos. Con el propósito de que la caracterización resulte lo más representativa posible del catalizador “trabajando”, transcurridas las 48 h de reacción, el sistema se enfrió en flujo de gas de síntesis, se aisló el reactor en esta atmósfera y se trasladó a una caja de guantes (Figura 6) donde previamente se había colocado la celda ya descrita para las medidas en atmósfera controlada. La caja fue barrida con 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. A continuación se desarmó el reactor y se trasvasó el catalizador usado al interior de la celda y se cerró todo bajo atmósfera inerte. El proceso no pudo ser realizado en su totalidad en la celda de atmósfera controlada porque el sistema no se encuentra diseñado para trabajar a 20 atm.



Figura 6: Caja de guantes

Al precursor activado en  $H_2$  puro y usado en reacción lo llamaremos us-3- $H_2$ -Fe/SBA-15 y al activado en  $H_2:CO$  y usado en reacción lo llamaremos us-3- $H_2:CO$ -Fe/SBA-15.

En la Figura 7 puede observarse que, en us-3- $H_2$ -Fe/SBA-15 a 298 K, aparecen dos picos centrales intensos con un hombro del lado de las velocidades positivas y luego un conjunto de picos poco intensos que provienen de sextupletes de campos hiperfinos pequeños. El ajuste se realizó aplicando los mismos criterios que para c-3- $H_2:CO$ -Fe/SBA-15 a 298K, se utilizaron: dos singletes, dos dobletes y cinco sextupletes.

Los dos singletes se emplearon para simular la  $Fe_3O_4$  en proceso de relajación superparamagnética total [Rancourt, D. G., (1984)]. Esta asignación se confirma con la medida a 13 K.

Para el  $\text{Fe}^{2+}$  intercambiado con la  $\text{SiO}_2$  se utilizaron dos dobletes, uno de ellos (el correspondiente al sitio octaédrico, de mayor  $\Delta$ ) con una fuerte correlación entre  $\delta$  y  $\Delta$ .

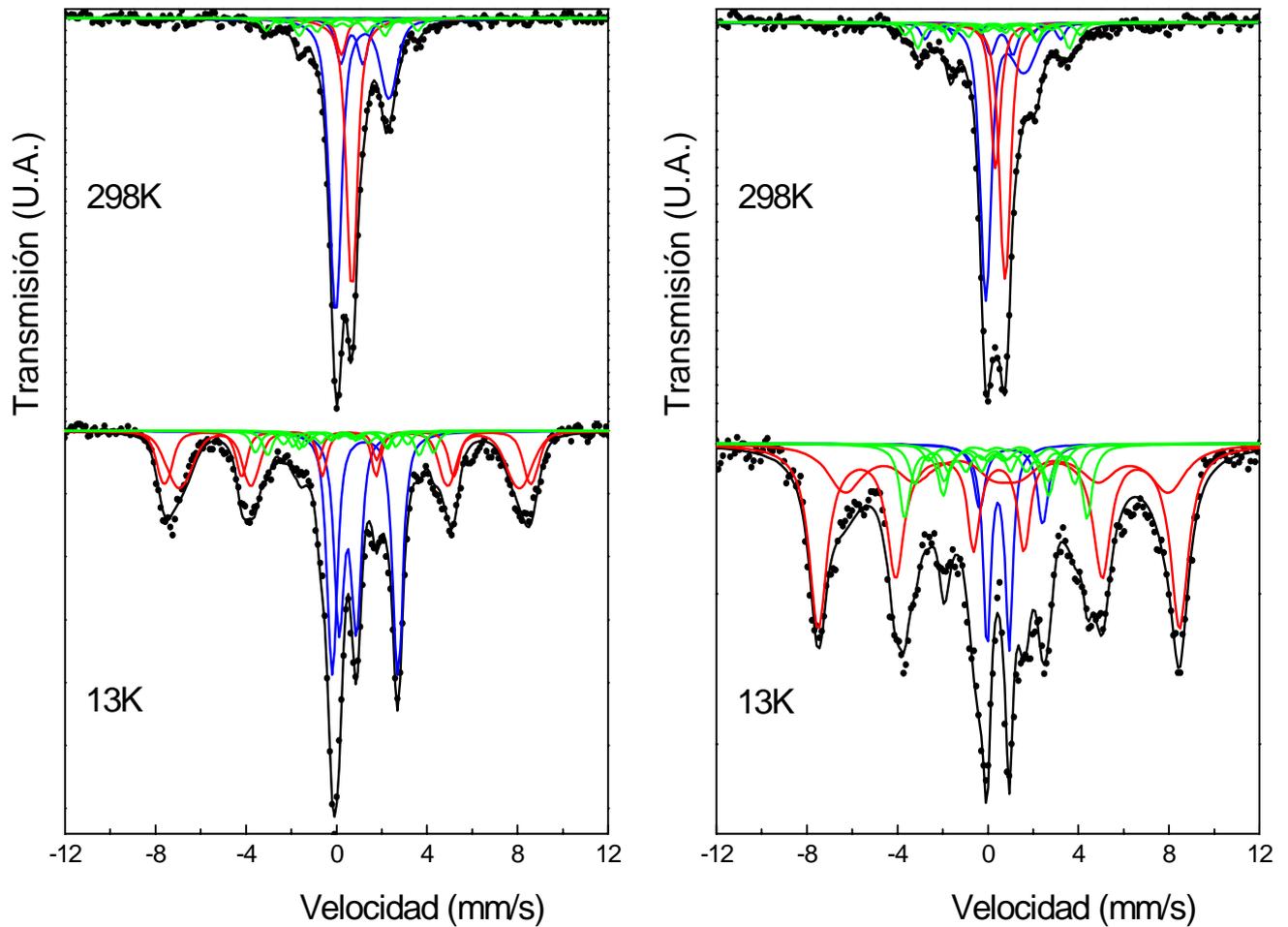


Figura 7: **Izquierda**-Espectros Mössbauer de us-3- $\text{H}_2$ :CO-Fe/SBA-15 usado 48 hs a 20 atm y medido en atmósfera controlada, a 298 y 13 K.

**Derecha**-Espectros Mössbauer de us-3- $\text{H}_2$ -Fe/SBA-15 usado 48 hs a 20 atm y medido en atmósfera controlada, a 298 y 13 K.

Luego se colocaron cinco sextupletes correspondientes a los tres sitios del carburo  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  [Lin, S.Ch., (1985)] y dos sitios del carburo  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2.2\text{C}$  [Pijolat, M., (1987)]. Debido a la enorme complejidad de los espectros  $\delta$  y  $2\varepsilon$  fueron mantenidos fijos

durante el ajuste en los valores de los carburos máxicos. Se utilizó este criterio teniendo en cuenta que por efecto de tamaño de cristal,  $H$  puede disminuir, pero  $\delta$  y  $2\varepsilon$  no. Como ya fue mencionado, la presencia de carburos con bloqueo magnético no implicaría crecimiento de partícula, sino que como los carburos son formados por la difusión del C en los intersticios de la estructura bcc del  $\alpha$ -Fe, es de esperar que sus barreras anisotrópicas resulten más semejantes a las del  $\alpha$ -Fe que a las de los óxidos. Por este motivo, el bloqueo magnético ocurriría para iguales tamaños, a temperaturas más elevadas.

Al disminuir la temperatura de medida a 13 K se observa la aparición de un bloqueo magnético que aún no se ha completado. El ajuste fue realizado con dos dobletes y seis sextupletes.

Los dos dobletes corresponden al  $Fe^{2+}$  intercambiado con la  $SiO_2$ , uno de ellos (el correspondiente al sitio octaédrico, de mayor  $\Delta$ ) con una importante dependencia de  $\delta$  y  $\Delta$  con la temperatura (ambos aumentan de significativamente al pasar de 298 a 13 K). En el caso del doblete asignable al  $Fe^{2+}$  ubicado en sitios tetraédricos,  $\delta$  y  $\Delta$  no cambian significativamente al bajar la temperatura.

Para la  $Fe_3O_4$ , el espectro se ajustó con dos sextupletes relajantes asignados a los iones de los sitios de  $Fe^{3+}$  tetraédricos y a los iones  $Fe^{2.5+}$  octaédricos. Se ha supuesto que las NPs son lo suficientemente pequeñas como para no experimentar transición de Verwey como ya se explicó.

Finalmente, cuatro sextupletes fueron asignados a los sitios I, II y III del carburo  $\chi$  [Lin, S.Ch., (1985)] y a los sitios I y II del carburo  $\varepsilon$ - $Fe_{2.2}C$  [Pijolat, M., (1987)]. El sitio II del carburo  $\chi$  y el sitio I del carburo  $\varepsilon$  presentan señales superpuestas para un campo hiperfino de  $H \approx 25$  T a baja temperatura. Por este motivo, los dos carburos se simularon con cuatro sextetes en lugar de cinco. En la Tabla IV se muestran los parámetros hiperfinos para us-3- $H_2$ -Fe/SBA-15 a 298 y 13 K.

Tabla IV: Parámetros hiperfinos de us-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15 a 298 y 13 K, medido en atmósfera controlada.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	49.9 ± 0.2
	δ (mm/s)	—	0.48(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	45 ± 1
	δ (mm/s)	—	0.83(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio I</b>	H (T)	18.6 (*)	21.9 ± 0.9
	δ (mm/s)	0.215(*)	0.31(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II</b>	H (T)	20.8 ± 0.5	—
	δ (mm/s)	0.251(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo χ-Sitio III</b>	H (T)	11.8 (*)	14.3 ± 0.8
	δ (mm/s)	0.25(*)	0.37(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II+Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio I</b>	H (T)	—	25 ± 4
	δ (mm/s)	—	0.357(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio I</b>	H (T)	24.0 ± 0.8	—
	δ (mm/s)	0.21(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio II</b>	H (T)	16 ± 2	18.8 (*)
	δ (mm/s)	0.21(*)	0.41(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	1.7 ± 0.2	2.8 ± 0.1
	δ (mm/s)	0.76 ± 0.06	1.03 ± 0.06
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	1.0 ± 0.6	0.98 ± 0.03
	δ (mm/s)	0.6 ± 0.2	0.45 ± 0.02
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.35 ± 0.05	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.76 ± 0.02	—

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

**δ**: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α-Fe a 298 K).

**2ε**: corrimiento cuadrupolar.

**Δ**: desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*)**: parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

**(sp)**: superparamagnético.

Para us-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15, se utilizó el mismo procedimiento de ajuste que para el catalizador activado en H<sub>2</sub> tanto a temperatura ambiente como a 13 K. Los parámetros hiperfinos se muestran en la Tabla V.

Tabla V: Parámetros hiperfinos de us-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15 a 298 y 13K, medido en atmósfera controlada.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	50.2 ± 0.3
	δ (mm/s)	—	0.50(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	46.6 ± 0.5
	δ (mm/s)	—	0.57(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio I</b>	H (T)	n.d.	20.8 ± 0.5
	δ (mm/s)	n.d.	0.31(*)
	2ε (mm/s)	n.d.	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II</b>	H (T)	20.8 (*)	—
	δ (mm/s)	0.251(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo χ-Sitio III</b>	H (T)	11.8 (*)	11.4 ± 0.7
	δ (mm/s)	0.25(*)	0.37(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II+Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio I</b>	H (T)	—	24.4 ± 0.5
	δ (mm/s)	—	0.357(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio I</b>	H (T)	24.0 (*)	—
	δ (mm/s)	0.21(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio II</b>	H (T)	17.0 (*)	17.1 ± 0.8
	δ (mm/s)	0.21(*)	0.41(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	2.36 ± 0.04	2.90 ± 0.02
	δ (mm/s)	1.14 ± 0.02	1.26 ± 0.01
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	1.0 ± 0.6	0.76 ± 0.02
	δ (mm/s)	0.7 ± 0.3	0.49 ± 0.01
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.2 ± 0.6	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.68 ± 0.02	—

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

**δ**: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α-Fe a 298 K).

**2ε**: corrimiento cuadrupolar.

**Δ**: desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*)**: parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

**(sp)**: superparamagnético.

Como se muestra en la Tabla VI, dentro del error experimental, la cantidad de carburos en ambas muestras es prácticamente igual, levemente mayor activando en H<sub>2</sub>. En cambio, la muestra activada en H<sub>2</sub>:CO presenta una cantidad significativamente menor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la cual se ha perdido por difusión del Fe<sup>2+</sup> dentro de la pared de la SiO<sub>2</sub>.

Tabla VI: Porcentajes de las especies presentes en us-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15 y us-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15, usados a 20 atm, 48h y medidos en atmósfera controlada a 13K.

Especies	H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> :CO (%)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	64 ± 7	41 ± 5
Fe <sup>2+</sup>	14 ± 2	45 ± 2
χ-Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> + ε <sup>-</sup> -Fe <sub>2.2</sub> C	22 ± 7	14 ± 4

### **5.3.3. Conclusiones parciales caracterizando los precursores activados y usados por espectroscopia Mössbauer**

La activación con H<sub>2</sub>:CO en el catalizador fresco (c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15) produce NPs en las cuales existe una mezcla de fases: χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> + ε<sup>-</sup>-Fe<sub>2.2</sub>C + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Es probable que la distorsión estructural provocada por este inter-crecimiento permita distinguir diferentes sitios cristalográficos en la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sin que ocurra transición de Verwey (debido al pequeño tamaño de las NPs). Recuérdese que el sinterizado es descartado en ambos procesos de activación ya que no se detectan especies de óxidos bloqueados magnéticamente a 298 K. En cambio, con el H<sub>2</sub> puro, las NPs solo poseen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Por otro lado, esta última atmósfera favorece la difusión inicial de iones Fe<sup>2+</sup> dentro de las paredes de la SBA-15. Aproximadamente, este proceso es alrededor de nueve veces más importante cuando se usa H<sub>2</sub> puro al final de la activación y antes de comenzar el proceso catalítico de la SFT.

Al cabo de 48 h de uso del catalizador, este proceso se revierte, de manera tal que el catalizador activado en CO:H<sub>2</sub> triplica la cantidad de Fe<sup>2+</sup> difundido con respecto al activado en H<sub>2</sub> puro. Es interesante notar que la cantidad de Fe<sup>2+</sup> difundido dentro de la pared de la SBA-15 permanece prácticamente constante desde el tiempo cero de activación hasta el final del uso cuando la atmósfera utilizada es el H<sub>2</sub>. En cambio, cuando se emplea CO:H<sub>2</sub> la cantidad de esta especie aumenta 45 veces!! a lo largo del uso. Esto permite inferir que el proceso ocurre durante el funcionamiento del catalizador.

Observando la Tabla VII puede apreciarse en porcentajes numéricos lo anteriormente descripto.

Tabla VII: Porcentajes de las especies presentes en c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15 y c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15, usados a 20 atm, 48h y medidos en atmósfera controlada a 13K.

Especies	Activado		Usado	
	H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> :CO (%)	H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> :CO (%)
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	91 ± 7	89 ± 12	64 ± 7	41 ± 5
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	9 ± 1	1.0 ± 0.1	14 ± 2	45 ± 2
<b>χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> + ε-Fe<sub>2.2</sub>C</b>	0	10 ± 4	22 ± 7	14 ± 4

Una probable interpretación para estos resultados podría ser la siguiente: la reducción-carburización (con un inter-crecimiento de fases magnetita y carburos) en presencia de la atmósfera de H<sub>2</sub>:CO podría cambiar la relación de tensiones superficiales: NPs/soporte, NPs/atmósfera y soporte/atmósfera, lo que provocaría un cambio en la “mojabilidad” del soporte por las NPs [Overbury, S.H. (1975)]. Esto aumentaría la interfase NPs/soporte generando una región considerable con iones Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> ubicados en sitios fuertemente distorsionados e interactuantes con la SiO<sub>2</sub>. Este modelo resulta coherente con los resultados de espectroscopia Mössbauer, ya que el catalizador usado activado en H<sub>2</sub>:CO aumentó la cantidad de Fe<sup>2+</sup> difundido en el interior de las paredes de la SBA-15 45 veces, mientras que en el catalizador activado en H<sub>2</sub> permaneció prácticamente constante a lo largo de las 48 h de reacción. Además, en este espectro sólo son necesarios dos sextupletes para conseguir un ajuste satisfactorio. Los sitios mas distorsionados han desaparecido, lo que indicaría que son los iones Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> ubicados en los mismos, los que han difundido hacia el interior de la SiO<sub>2</sub>. En la Figura 8, se detalla un esquema que interpretaría un modelo posible de los mecanismos antes descritos.

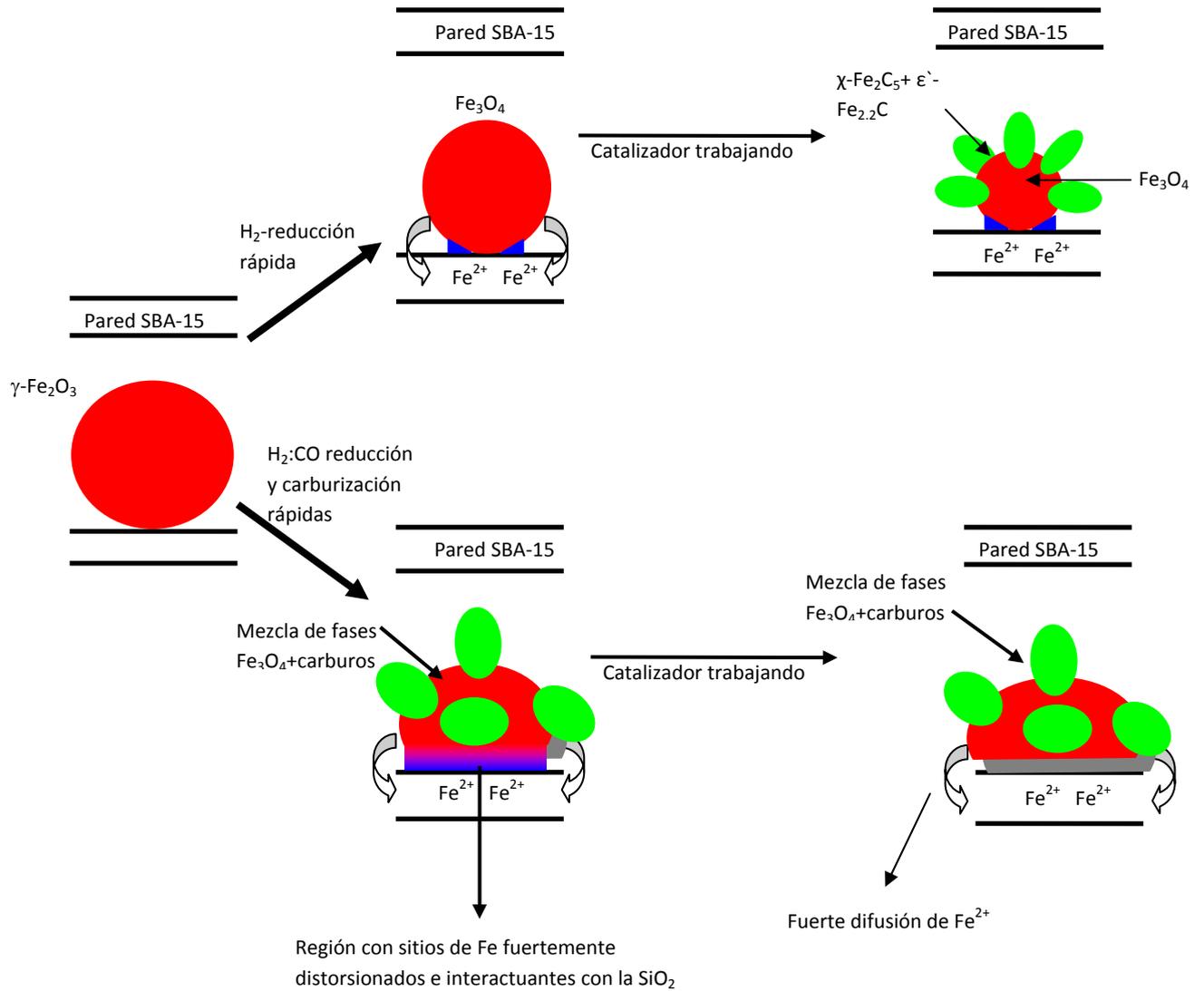


Figura 8: Esquema que interpreta los resultados según la atmósfera de activación.

### 5.3.4. Test catalíticos

Con el propósito de evaluar si las modificaciones estructurales generadas por los diferentes procesos de activación producen diferencias en su actividad y/o selectividad se realizaron los test catalíticos a ambos sólidos de manera continua durante aproximadamente 60 h en las condiciones ya descritas. En las Figuras 9, 10, 11 se presentan respectivamente los valores de conversión de CO, producción total de hidrocarburos y selectividad a CH<sub>4</sub>. Puede observarse que, cuando se

alcanza el estado “pseudo-estacionario”, c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15 presenta aproximadamente un 50 % más de conversión de CO y de producción de hidrocarburos totales que c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15. Además, el catalizador activado en H<sub>2</sub> puro produce un 40% menos de metano (producto indeseable de la síntesis). Ambos catalizadores muestran una excelente estabilidad con el tiempo de reacción. Estos resultados demuestran claramente la importancia de la correcta elección de la atmósfera de activación para lograr catalizadores mas activos y selectivos para la SFT.

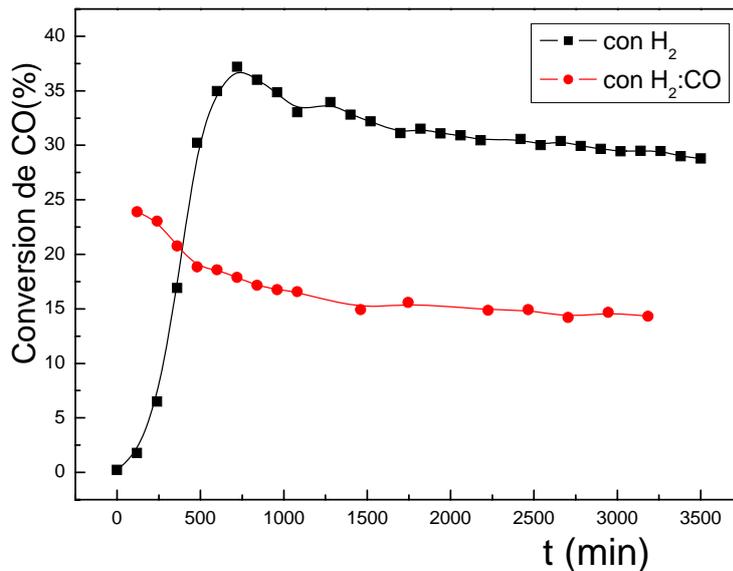


Figura 9: Conversión de CO vs. tiempo

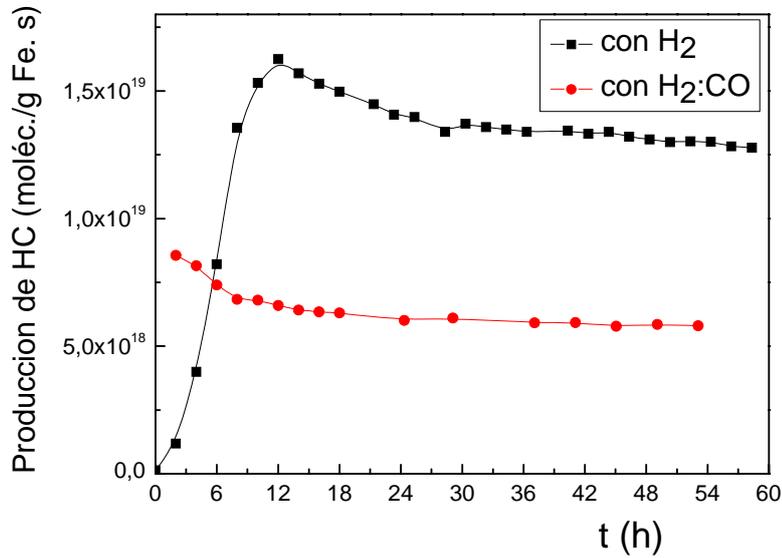


Figura 10: Producción de hidrocarburos por gramo de Fe vs. tiempo

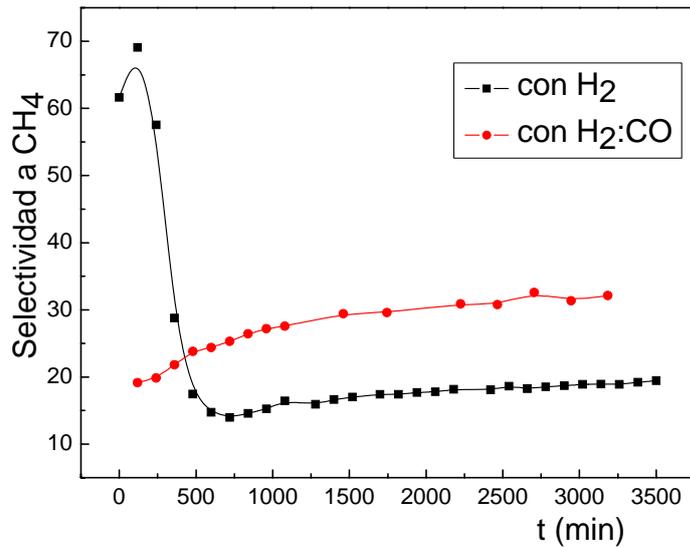


Figura 11: Selectividad a CH<sub>4</sub> vs. tiempo

Otro aspecto de interés que surge de las Figuras de conversión de CO y producción total de hidrocarburos es que para que los sólidos resulten activos es necesaria la presencia simultánea de los carburos y la magnetita. En c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15, donde ambas especies están presentes en el catalizador activado fresco, existe actividad al comienzo de la reacción. En cambio, en c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15, la actividad va aumentando a lo largo de la reacción a medida que la magnetita se va carburizando. Si bien, como ya fue comentado, aún se desconoce la

naturaleza del sitio activo estos resultados indicarían que la presencia simultánea de ambas especies es necesaria. A pesar de las discrepancias existentes entre los diferentes autores acerca de la especie activa, pareciera existir en los últimos años un predominio acerca de que este rol lo cumplirían los carburos [Li, S., (2001)]. Recientemente, aparecieron cálculos utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) que indican que el C necesario para producir CH<sub>4</sub> y los hidrocarburos "escapa" de la superficie de los carburos dejando vacancias [Huo, Ch-F., (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 vacantes se rellenan con nuevas moléculas de CO, que se disocian y la superficie del carburo activo se regenera. Simultáneamente con esta publicación apareció un trabajo del grupo de Niemantsverdriet [Gracia, J.M., (2009)] en el que, utilizando un modelo similar a partir de la superficie (100) del Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, se llegó a la conclusión que el mecanismo se inicia con la hidrogenación exotérmica de un carbono superficial a •CH<sub>3</sub>. Esto libera a un sitio de coordinación entre los átomos de hierro, que queda disponible para la adsorción de CO. Este CO adsorbido se disocia, asistido por hidrógeno, en un átomo de C y un grupo OH. El último proceso restaura la superficie de carburo, mientras que el grupo OH forma agua y el •CH<sub>3</sub> forma metano. Estos autores contemplan el ciclo de la reacción general como el mecanismo de Mars-Van Krevelen para las reacciones de oxidación catalítica. En la Figura 12 se esquematiza el proceso.

Sin embargo, en este mecanismo no existe ningún tipo de participación de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cuando los carburos se generan sobre la superficie de las NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se requiere que la capa de carburos formado se vaya rompiendo debido a la diferencia de densidades entre el óxido y los mismos [Li, S., (2001)]. Por este motivo, es que los carburos se formarían como diminutos "nódulos" en la superficie de las NPs. Estos "nódulos" han sido observados por estudios de TEM en catalizadores máxicos de Fe [Shroff, M.D., (1995); Jackson, N.B., (1997)]. Por lo tanto, en cada NP existirían muchas regiones interfaciales de contacto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/(χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>+ε<sup>-</sup>-Fe<sub>2.2</sub>C). En consecuencia, se propone que en esas zonas los iones Fe<sup>3+</sup> de la superficie de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> atraerían al O del CO a través de su par libre, debilitando el enlace C=O y aumentando la actividad. De esta manera la presencia de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> también jugaría un rol en el mecanismo de la síntesis. En la Figura 13 se esquematiza este efecto. Estos sitios resultarían mas activos que aquellos que carecen de iones Fe<sup>3+</sup> vecinos a los Fe de los carburos.

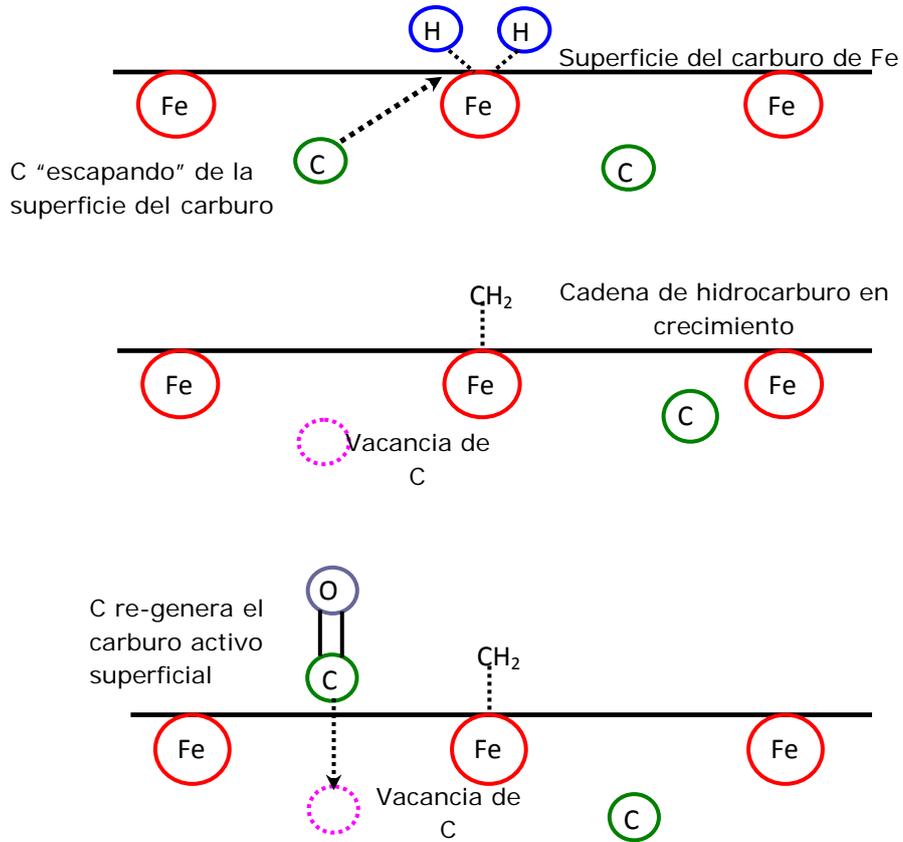


Figura 12: Esquema del proceso de la SFT en la superficie de los carburos.

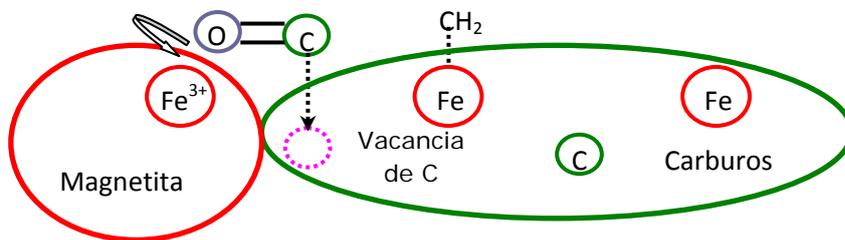


Figura 13: Esquema del rol de la proceso de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la SFT.

Con el propósito de discernir si la diferencia de producción de hidrocarburos totales pudiera ser debida a que en c-3-H<sub>2</sub>:CO-Fe/SBA-15 la difusión de iones Fe<sup>2+</sup> dentro de la pared de la SiO<sub>2</sub> triplica al valor de c-3-H<sub>2</sub>-Fe/SBA-15 se re-normalizaron los valores descontando este Fe inactivo. Los resultados se pueden ver en la Figura 14. El catalizador activado en H<sub>2</sub> puro sigue produciendo del orden del 20 % más de hidrocarburos totales.

Si se acepta el modelo descrito anteriormente, este resultado podría explicarse considerando que si una NP de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pura es puesta súbitamente en contacto con H<sub>2</sub>:CO se generaría un mayor número de nódulos de carburos y de áreas interfaciales Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/(χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>+ε-Fe<sub>2,2</sub>C) que cuando el proceso implica la reducción/carburización simultáneas de la γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

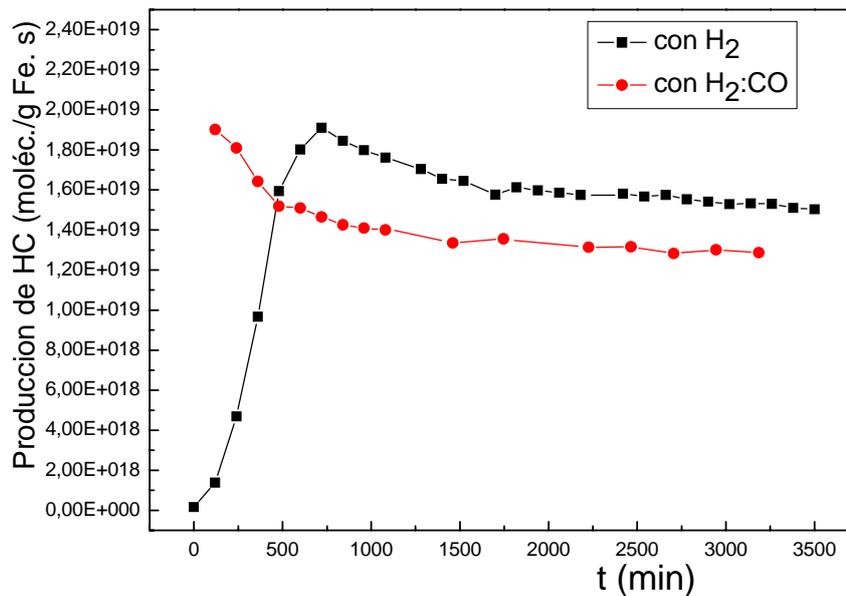


Figura 14: Producción de hidrocarburos por gramo de Fe (descontando el Fe<sup>2+</sup> difundido en el interior de las paredes de la SBA-15) vs. tiempo

## **5.4. Conclusiones**

Se utilizó como precursor a c-3-Fe/SBA-15 con el propósito de estudiar el efecto de la atmósfera de activación ( $H_2:CO$  vs  $H_2$  puro) sobre la actividad y la selectividad de los sólidos en la SFT. Las características estructurales muy precisas de los sólidos de partida permiten descartar cualquier otro tipo de efecto que pudiera alterar las conclusiones obtenidas.

La activación con  $H_2$  puro convierte la totalidad de las NPs de  $\gamma-Fe_2O_3$  en  $Fe_3O_4$ . En cambio, la activación con  $H_2:CO$  produce NPs en las cuales existe una mezcla de fases:  $\chi-Fe_5C_2 + \epsilon-Fe_{2.2}C + Fe_3O_4$ . El sinterizado es descartado en ambos procesos de activación ya que no se detectan especies de óxidos bloqueados magnéticamente a 298 K.

Las especies presentes en ambos catalizadores “trabajando” se encuentran constituidas por una mezcla de  $\chi-Fe_5C_2$ ,  $\epsilon-Fe_{2.2}C$ ,  $Fe_3O_4$  y  $Fe^{2+}$  difundido dentro de la pared de la SBA-15. La principal diferencia se encuentra en que c-3- $H_2:CO-Fe/SBA-15$  posee aproximadamente tres veces más  $Fe^{2+}$ , lo cual se refleja en una menor cantidad de  $Fe_3O_4$ .

El catalizador activado en  $H_2$  puro resultó un 50 % mas activo que aquel activado en  $H_2:CO$  y produjo un 40 % menos de  $CH_4$ . Las diferencias de actividad fueron justificadas utilizando un modelo de participación “conjunta” de los “nódulos” de  $\chi-Fe_5C_2 + \epsilon-Fe_{2.2}C$  y de sitios generados en las interfases  $Fe_3O_4/(\chi-Fe_5C_2 + \epsilon-Fe_{2.2}C)$  como especies activas.

El contacto brusco de una NP de  $Fe_3O_4$  pura con  $H_2:CO$  generaría un mayor número de nódulos de carburos y de áreas interfaciales  $Fe_3O_4/(\chi-Fe_5C_2 + \epsilon-Fe_{2.2}C)$  que cuando el proceso implica la reducción/carburización simultáneas de la  $\gamma-Fe_2O_3$ , produciendo un catalizador mas activo.

En base a estos resultados, los test catalíticos sobre el resto de los catalizadores “cuasi-modelo” serán realizados activando en  $H_2$  puro.

## **5.5. 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).
- Blanchard, F., Reymond, J.P., Pommier, B., Teichner, S.J., *J. Mol. Catal.* 17 (1982) 171.
- Butt, J.B., *Catal. Lett.* 7 (1990) 61.
- 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.
- Goya, G. F., Berquó, T. S., Fonseca, F. C., Morales, M. P., *J. Appl. Phys.* 94, 5, (2003) 3520-2528.
- Gracia, J.M., Prinsloo, F.F., Niemantsverdriet, J. W., *Catal. Lett.* 133 (2009) 257.
- Huo, Ch-F. , Li, Y-W., Wang, J., Jiao, H., *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14713.
- 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.
- Lin, S. Ch., Phillips, J., *J. Appl. Phys.* 58 (5), (1985)1943-1949.
- Mørup, S., Dumesic, J.A., Topsøe, H., “Applications of Mössbauer Spectroscopy”, vol II, Academic Press, Inc. (1980).
- Niemantsverdriet, J.W., van der Kraan, A.M., *J. Catal.* 72 (1981) 385.
- Overbury, S.H., Bertrand, P.A., Somorjai, G.A., *Chemical Rev.*, 75, 5 (1975) 547.
- Pijolat, M., Perrichon, V., Bussiére, P., *J. Catal.* 107 (1987) 82-91.
- Rancourt, D. G., Daniels, J. M. *Phys Rev. B*, 29,5 (1984) 2410-2414.
- Raupp, G.B., Delgass, W.N., *J. Catal.* 58 (1979) 361.
- Reymond, J.P., Meriadeau, P., Teichner, S.J., *J. Catal.* 75 (1982) 39.

- 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) 185-207.
- Soled, S., Iglesia, E., Fiato, R.A., *Catal. Lett.* 7 (1990) 271.
- Xu, J., Bartholomew, C.H., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2392.

# CAPITULO 6

## ESTUDIO DE LA “SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA” EN LA SFT UTILIZANDO CATALIZADORES “CUASI-MODELO”

## 6.1. Antecedentes bibliográficos.

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 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.

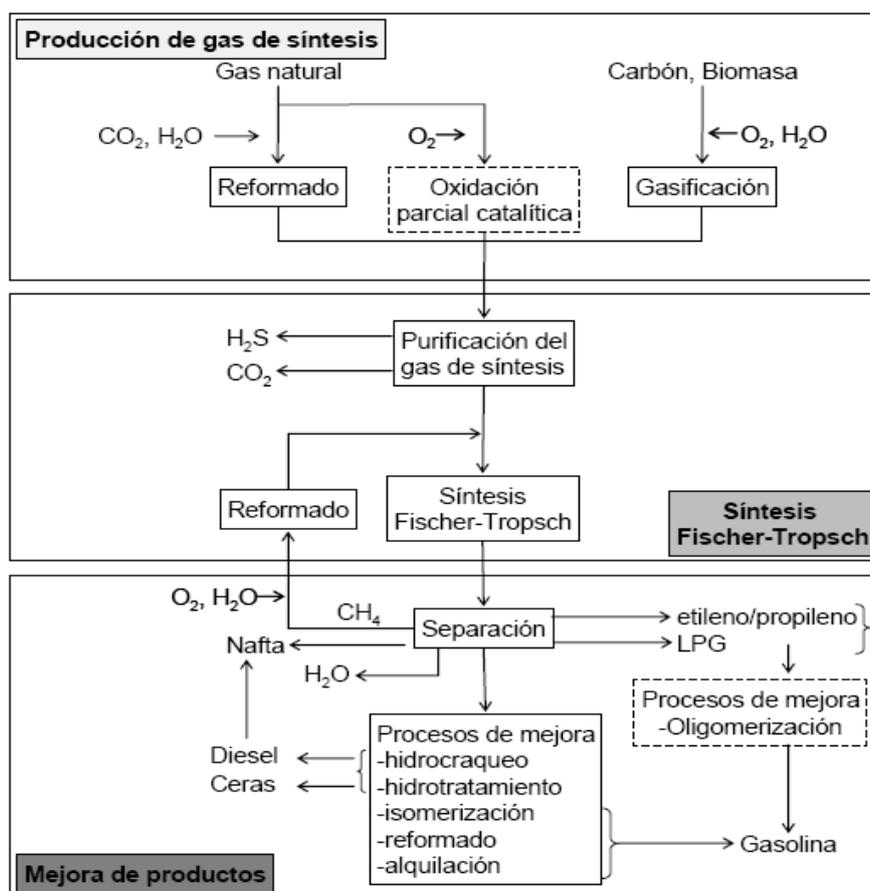


Figura 1: Esquema global de los procesos GTL, CTL y BTL.

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 el mismo, como así también las tecnologías CTL y BTL es la obtención de combustibles sintéticos para reemplazar a los combustibles fósiles derivados del petróleo. Sin embargo, a esto deben sumarse otros motivos de no 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 más 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 bio-combustibles 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, H., 2002a], el desarrollo de la tecnología BTL adquiere una dimensión en todos los esquemas energéticos de un futuro próximo [Dry, M. E., 2004].

Como se indicó en la Figura 1, 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 diesel está constituida por alcanos  $C_{13}-C_{17}$  de cadena lineal [Dry, M. E., 2001], las parafinas pesadas obtenidas en la SFT deben transformarse en otras de menor longitud de cadena hidrocarbonada mediante un proceso de hidrocrackeo. Del hidrocrackeo 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 hidrocrackeo 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 combustibles se queman [Sarup, B., 1988].

En el proceso HTFT se obtienen principalmente olefinas livianas, las cuales tienen gran importancia como materia prima en distintos procesos de polimerización [Steynberg, A., 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, I., 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.

### **6.1.1. Producción del Gas de Síntesis**

En la Figura 1 del apartado anterior se mostró que el primer paso de los procesos GTL, CTL y BTL de obtención de combustibles sintéticos, es la producción 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, J.R., 1984] 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, como se esquematiza en la siguiente reacción:



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<sub>2</sub>/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, 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, H., 2002b, Peña, M. A., 1996]. La relación H<sub>2</sub>/CO que se obtiene con este proceso es igual a 2. La reacción se esquematiza de la siguiente manera:



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, M. E., 2001].

La relación H<sub>2</sub>/CO empleada en los reactores de la SFT industriales es de 2.15:1 [Steynberg, A., 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, J.R., 2002].

Una alternativa interesante, ya que este proceso serviría también para disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> 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, como se muestra a continuación:



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.

### **6.1.2. Reacciones Principales en la SFT**

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 –CH<sub>2</sub>– se forma “in situ” sobre la superficie del catalizador a partir del monóxido de carbono e hidrógeno [Vosloo, A. C., 2001]. En la Tabla I se muestran las reacciones más importantes que participan en el proceso SFT.

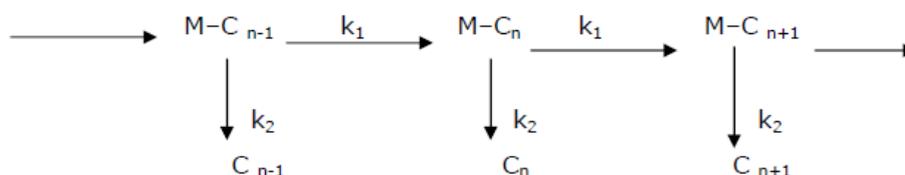
Tabla I: Reacciones en la Síntesis de Fischer-Tropch.

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	$2 \text{ CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

### 6.1.3. Distribución de Productos (distribución de Anderson-Shulz-Flory)

En el año 1950, Friedel y Anderson [Friedel, R. A., 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, G. V. Z., 1935, Schulz, G. V. Z., 1936, Flory, P. J., 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  $\alpha$ , 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  $\alpha$  queda definido como en la ecuación 1:

$$\alpha = k_1 / (k_1 + k_2) \text{ (ec. 1)}$$

Y la fracción másica del hidrocarburo de  $n$  átomos de carbono ( $W_n$ ) como (2):

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

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 la  $k_1 \gg k_2$ , 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 3:

$$W_{n,max.} = \frac{4n(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}} \text{ (ec. 3)}$$

Esta ecuación limita la selectividad de la SFT, como se muestra en la Figura 2, en la cual puede verse claramente que es imposible obtener un catalizador con una selectividad tal que sólo produzca un componente, excepto metano y metanol.

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, como vimos anteriormente, “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.

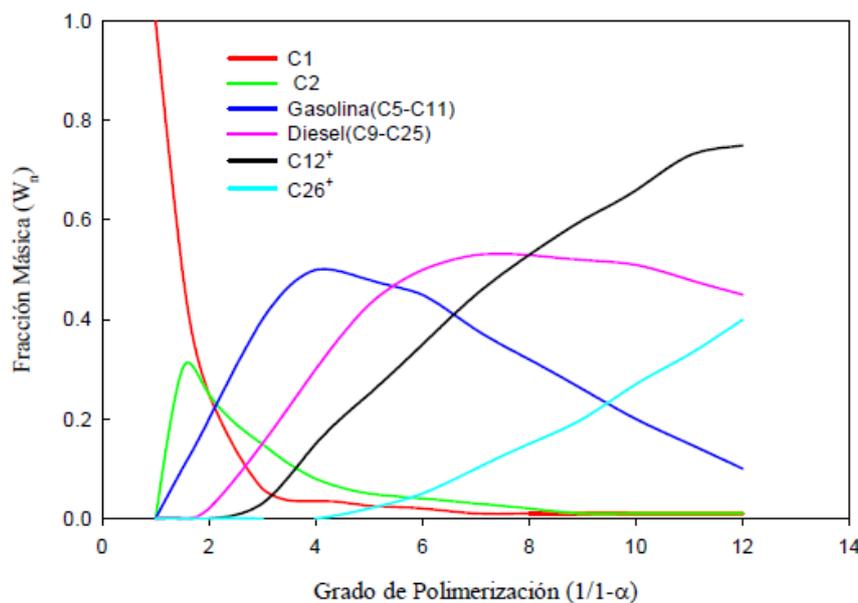


Figura 2: Fracción másica vs. Grado de polimerización en la síntesis de Fischer-Tropsch.

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 II 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 II: Influencia de las variables operativas en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Parámetros	T	P	Relación H <sub>2</sub> /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.

## **6.2. Test Catalíticos: Síntesis de Fischer-Tropsch**

Una vez que se puso a punto la metodología de activación de los precursores como se mostró en el capítulo 5, esta se llevó a cabo con todas las muestras preparadas para luego evaluarlas en los test catalíticos. Luego de la activación y de su uso en la SFT los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopía Mössbauer en atmósfera controlada. Además, fue verificada la conservación de la estructura de la SBA-15 luego del test catalítico por DRX.

### **6.2.1. Medidas de actividad y selectividad**

Las medidas de actividad y selectividad se realizaron en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, a una presión total de 20 atm, una relación  $H_2:CO = 2:1$ , una velocidad espacial de  $828\text{ h}^{-1}$  ( $\approx 130\text{ mg}$  de catalizador y un caudal total de  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ ) y temperatura de reacción de 603 K. Los productos fueron analizados “on line” por cromatografía gaseosa usando FID y TCD como detectores, y columnas capilar GS-Gas Pro y rellena HAYESEP DB 100/120 respectivamente.

#### **6.2.1.1. Descripción del equipo de reacción**

En la Figura 3 puede verse el equipo de alta presión montado por nuestro grupo de trabajo y en la Figura 4 una representación esquemática del mismo. Primeramente, la mezcla  $H_2:CO$  y el  $N_2$  pasan a través de un filtro que elimina las trazas de oxígeno que pudieran estar como contaminante en los tubos de los gases comprimidos y que puede llevar a oxidaciones indeseadas de las especies activas del catalizador en uso. Se trata de una trampa marca Alltech, apta para trabajar a altas presiones. A su vez, el  $H_2$  puro utilizado para la activación del catalizador, también atraviesa una trampa de desoxigenación (Alltech). El control de flujo de la mezcla de los 3 gases, se realiza mediante un caudalímetro másico Smart-Trak Series 100 de SIERRA Instruments. Luego, todos los gases atraviesan dos trampas más que se encuentran en serie, la primera esta rellena con Zeolita comercial 5A y se utiliza para retener trazas de agua. 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. La segunda 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 o 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 se descomponen los carbonilos por completo formando un espejo sobre las esferas. Previo a la entrada de gases al reactor se encuentra colocada una válvula de seguridad seteadada 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.



Figura 3: Fotografía del equipo de alta presión montado

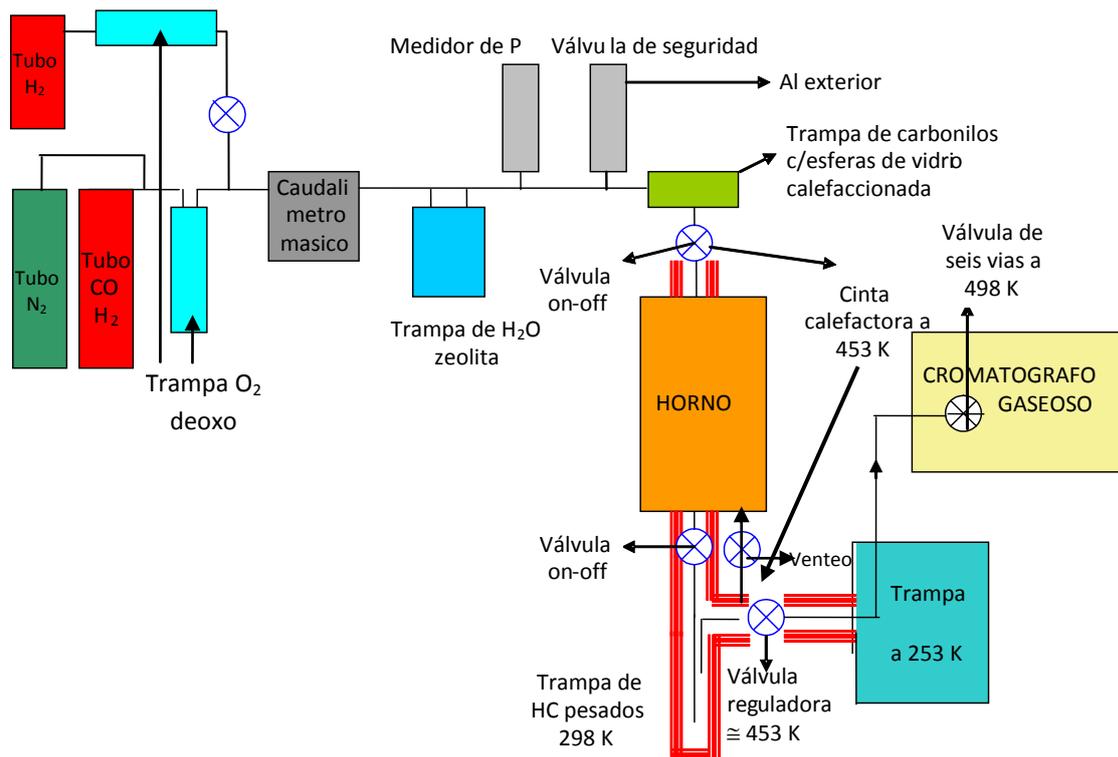


Figura 4: Representación esquemática del equipo de alta presión

Para la realización de los test catalíticos se utilizó un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente. El mismo consta de dos tubos cilíndricos de acero inoxidable de 40 cm de largo por 1,1 cm de diámetro interno, y de 20 cm de largo por 0,7 cm de diámetro interno. El mas pequeño se introduce dentro del mas grande y se coloca una malla de acero inoxidable para que el lecho catalítico se mantenga en la zona de isotermita del horno, y cada vez que se carga se le coloca antes un colchón de lana de cuarzo sobre la 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. Una fotografía de este reactor puede verse en la Figura 5. 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. A la salida del reactor se ubica una trampa de hidrocarburos pesados que se mantiene a 298 K, en la misma quedarían retenidos los HC superiores a C<sub>20</sub>. Luego de esta trampa y hasta la válvula (“back pressure”), que regula la presión dentro del reactor, la línea se encuentra calefaccionada y

aislada térmicamente a 453 K. Aguas abajo de la válvula “back pressure” la presión es de 1 atm. Además, entre el reactor y esta válvula existe un filtro de material particulado para evitar que un posible desprendimiento de catalizador dañe el diafragma de la misma.

Luego de que el gas pasa a través de la válvula “back pressure” y el mismo es despresurizado a 1 atm, atraviesa la última trampa que consiste en un condensador con una temperatura de 253 K, temperatura calculada con las temperaturas de rocío de los hidrocarburos superiores a  $C_{13}$  para una composición de gas teórica. La función de la misma consiste en retener a todos los hidrocarburos con cadenas superiores a  $C_{13}$  para analizar solo los inferiores a  $C_{12}$ . Este gas es inyectado al cromatógrafo utilizando una válvula automática de 6 vías que inyecta un volumen conocido de gas.



Figura 5: Fotografía del reactor utilizado

### **6.2.1.2. 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 como se mencionó en el punto anterior 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 III:

Tabla III: Condiciones operativas para los análisis por cromatografía.

Parámetro	FID	TCD
<b>Temperaturas</b>	Válvula 6 vías: 433 K Inyector: 523 K Detector: 523 K	Válvula 6 vías: 433 K Inyector: 523 K Detector: 393 K
<b>Programa de temperatura para columna</b>	<p>313K, 2min 5K/min 523K, 120min</p>	Isotérmico a 343 K
<b>Caudales de Gases</b>	-Llama: H <sub>2</sub> : 54 cm <sup>3</sup> /min Aire: 220 cm <sup>3</sup> /min -Make up: N <sub>2</sub> : 38 cm <sup>3</sup> /min -Carrier: H <sub>2</sub> : 1.5 cm <sup>3</sup> /min (split 1/20)	-Carrier: He: 14 cm <sup>3</sup> /min -Referencia: He: 14 cm <sup>3</sup> /min

Para identificar y cuantificar cada producto obtenido con el detector FID, previo a cada corrida catalítica 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 y calibrar el cromatógrafo, se utilizaron patrones Alltech-Scotty que contienen parafinas normales del rango C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y olefinas normales del rango C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. En los mismos todos los hidrocarburos tienen una concentración de aproximadamente 1000 ppm V/V en N<sub>2</sub>. Utilizando la ley de los gases ideales en condiciones normales de presión y temperatura, se calculó el número de moles de cada hidrocarburo contenido en 1 cm<sup>3</sup> de mezcla de patrones (volumen que se inyecta en el cromatógrafo). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV: Moles de hidrocarburos por cada 1 cm<sup>3</sup> de patrón.

<b>Hidrocarburo</b>	<b>moles de hidrocarburo/cm<sup>3</sup> de patrón x10<sup>8</sup></b>
<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 C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, tanto para alcanos como alquenos [Dietz, W.A., 1967]. Los valores obtenidos de esta relación para los diferentes hidrocarburos usando los patrones mencionados se muestran en la Tabla V. Puede verse la escasa diferencia que hay entre ellos. Por lo tanto, se extrapoló ese comportamiento constante hasta C<sub>12</sub>.

Entonces, utilizando un promedio de estos valores al que llamaremos Factor de respuesta (f<sub>n</sub>) 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 V: Factores de respuesta de los diferentes hidrocarburos.

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

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

### **6.2.1.3. Cálculos de parámetros vinculados con la actividad de los catalizadores**

#### **6.2.1.3.1 - Cálculo de la Conversión de CO**

La conversión de CO se puede determinar por dos métodos. El primero de ellos consiste en el cálculo porcentual de los moles de CO consumido, 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:

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

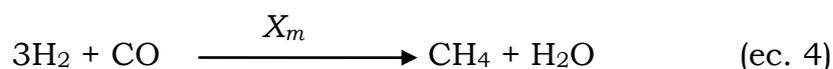
Donde:  $X_{CO}(\%)$ : conversión porcentual de CO  
 $n_{CO}^0$ : moles de CO a la entrada  
 $n_{CO}$ : moles de CO a la salida

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. 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.

Entonces, de las posibles reacciones anteriormente mencionadas, solo se considerarán las siguientes:



Donde  $X_m$ ,  $X_{pn}$  y  $X_{on}$  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:

$$n_T = n_T^{\#} + n_{H_2} + n_{CO} + n_{H_2O} \quad (\text{ec. 7})$$

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

$$n_T = PV/RT \quad (\text{ec. 8})$$

donde:

$n_T$  = número total de moles inyectados

$V$  = volumen inyectado

$P$  = presión atmosférica

$T$  = temperatura ambiente

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

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - (3x_m + \sum_{n=2}^i (2n+1)x_{pn} + \sum_{n=2}^i (2n)x_{on}) \quad (\text{ec. 9})$$

$$n_{CO} = n_{CO}^0 - (x_m + \sum_{n=2}^i nx_{pn} + \sum_{n=2}^i nx_{on}) \quad (\text{ec. 10})$$

$$n_{H_2O} = x_m + \sum_{n=2}^i nx_{pn} + \sum_{n=2}^i nx_{on} \quad (\text{ec. 11})$$

$$n_{CH_4} = x_m \quad (\text{ec. 12})$$

$$n_{C_nH_{2n}} = x_{on} \quad (\text{ec. 13})$$

$$n_{C_nH_{2n+2}} = x_{pn} \quad (\text{ec.14})$$

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 se evalúan  $n_{C_nH_{2n+2}}$ ,  $n_{C_nH_{2n}}$ , y  $n_{CH_4}$  como ya se explicó. Además, con las ecuaciones (12), (13) y (14) se conocen los grados de avance de las distintas reacciones. Reemplazando estos últimos en la ecuación (11) se calculan los moles de agua producidos ( $n_{H_2O}$ ). De (7) y (8) se obtiene:

$$n_{H_2} + n_{CO} = \frac{PV}{RT} - n_T^\# - n_{H_2O} \quad (\text{ec.15})$$

Que permite calcular  $n_{H_2} + n_{CO}$ . Sumando las ecuaciones (9) y (10):

$$n_{H_2} + n_{CO} = n_{H_2}^0 + n_{CO}^0 - 4x_m - \sum_{n=2}^i (3n+1)x_{pn} - \sum_{n=2}^i (3n)x_{on} \quad (\text{ec. 16})$$

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

$$\frac{n_{H_2}^0}{n_{CO}^0} = \frac{2}{1} \quad (\text{ec. 17})$$

Por lo tanto, de (16) y (17), se obtiene  $n_{CO}^0$  y de (10)  $n_{CO}$ . Finalmente, se calcula la conversión de CO ( $X_{CO}(\%)$ ) con la siguiente ecuación:

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

Los valores de conversión de CO calculados a partir de los grados de avance fueron contrastados con los puntos experimentales obtenidos por TCD, que como se mencionó por razones operativas fueron muchos menos puntos.

### **6.2.1.3.2. - Cálculo de la Producción de Hidrocarburos y Selectividad**

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:

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

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:

$$Prod_{HC} = \sum_{n=1}^n Prod_{Cn}$$

De acuerdo con lo que habitualmente se utiliza en la bibliografía, la selectividad se define como:

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

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

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

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

#### **6.2.1.4. Condiciones operativas de reacción**

Para llevar a cabo los tests catalíticos de la SFT, se tuvieron en cuenta ciertos parámetros, de los cuales la mayoría ya habían sido puestos a punto anteriormente en el grupo de trabajo. Otros parámetros tuvieron que fijarse después de haber caracterizado a las NPs, o como se explico en el Capítulo 5, después de haber elegido la mejor manera de activar a los catalizadores. Así, para todos los ensayos catalíticos se procedió utilizando la siguiente metodología:

*-Inyección de patrones de alcanos y alquenos*

*-Inyección de entrada de CO*

*-Decapado*

*-Activación*

*-Presurización/ Reacción*

*-Determinación cromatográfica de la Producción de Hidrocarburos*

*- Determinación cromatográfica de la Conversión de CO*

} Reacción

Como primer paso, antes de comenzar la serie de reacciones, se realizó un blanco del reactor, construido por el grupo de trabajo, sin precursor para ver si, después de realizar los procesos que se llevarán a cabo sobre el catalizador, (decapado, activación, reacción) este no muestra ningún signo de actividad hacia la SFT.

Como ya se explicó anteriormente, se inyectaron patrones de hidrocarburos para poder visualizar si tanto los factores de respuesta del detector (FID) como los tiempos de retención de la columna del cromatógrafo variaban entre cada una de las reacciones. Además, se hicieron inyecciones del gas de síntesis sobre el TCD para analizar las áreas de CO e H<sub>2</sub>.

Una vez armado el equipo y cargada la masa pesada de catalizador a usar, previamente secada en estufa de vacío, se probaron posibles pérdidas de gases sobre las uniones del reactor y de todas las trampas. Esto se realizó presurizando el equipo en N<sub>2</sub> a 20 atm.

### **6.2.1.4.1. Decapado**

Este es uno de los procesos que tuvimos que desarrollar para asegurarnos que las NPs, previo a los tratamientos de activación y reacción, estuvieran “desnudas”, o sea con su superficie expuesta, sin el surfactante que es necesario utilizar en la síntesis de las mismas. Para ello se realizó la caracterización por TGA de todos los precursores utilizando N<sub>2</sub> como “carrier” con un caudal de 150 cm<sup>3</sup>/min y una rampa de 10 K/min hasta 873 K para poder observar a que temperatura se desprendía el surfactante. En la Tabla VI se muestran las temperaturas en las cuales el análisis termo-gravimétrico muestra un cambio de pendiente. Para determinar esta temperatura se realizó la derivada primera de los datos obtenidos. Este valor nos indica la temperatura a la cual la velocidad de desprendimiento de surfactante es máxima.

Tabla VI: Temperaturas a las cuales la velocidad de desprendimiento del surfactante es máxima, obtenidas por TGA.

<b>Precursor</b>	<b>Temperatura (K)</b>
<b>p-3-Fe/SBA-15 (SC)</b>	549
<b>p-6-Fe/SBA-15 (SC)</b>	563
<b>p-9-Fe/SBA-15 (ST)</b>	571
<b>p-12-Fe/SBA-15 (ST)</b>	558

Como puede observarse, en promedio la temperatura de desprendimiento del surfactante es  $\cong 560$  K, pero como la SFT muestra actividad a partir de los 543 K se trato de no superar la misma para eliminar la posibilidad de modificar estructuralmente a los catalizadores. Además, los procesos de desprendimiento comienzan a temperaturas menores aunque ocurren a menor velocidad. Por ello, se tomó una temperatura de trabajo de 533 K, un caudal de N<sub>2</sub> = 150 cm<sup>3</sup>/min, una rampa de calentamiento de 10 K/min hasta 533 K y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos y luego se enfrió en el mismo gas a temperatura ambiente. Todo este proceso se llevó a cabo a presión atmosférica. El proceso de decapado se muestra esquemáticamente en la Figura 6.

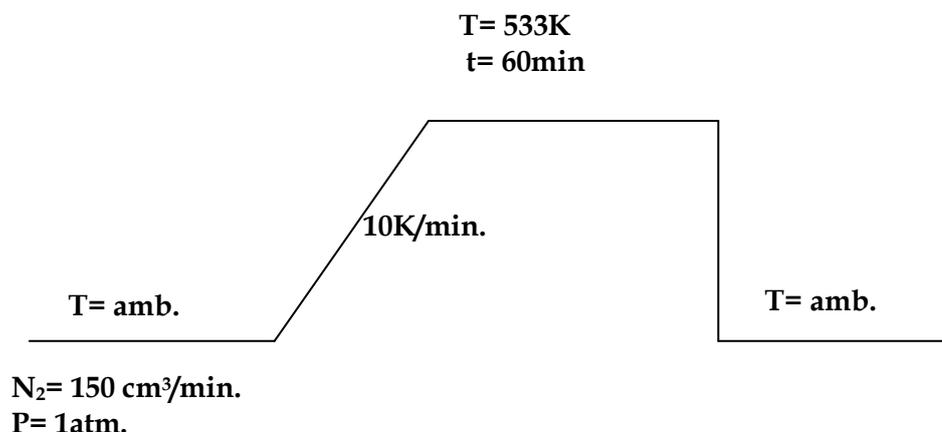


Figura 6: Procesos realizados durante el decajado de las NPs.

#### **6.2.1.4.2. Activación**

En el Capítulo 5 se describió el proceso detallado de activación y como la misma, realizada en  $H_2$ , facilitará las medidas para alcanzar los objetivos de la tesis ya que conduce a obtener mejores resultados en la producción de hidrocarburos, mayor conversión de CO y menor producción de  $CH_4$  en comparación con la activación en  $H_2:CO$ .

En resumen, la activación consiste en llevar de temperatura ambiente en corriente de  $H_2$  a un caudal de  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  hasta  $688 \text{ K}$  y cuando se alcanza esa temperatura cortar el calentamiento enfriando rápidamente a temperatura ambiente. En la Figura 7 se muestra un esquema de este proceso.

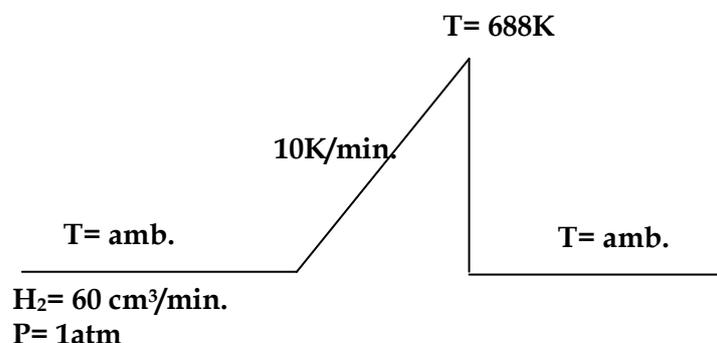


Figura 7: Procesos realizados durante la activación de las NPs.

### **6.2.1.4.3. Caracterización por espectroscopía Mössbauer de los precursores activados**

Como ya fue descrito, una de las caracterizaciones más satisfactorias de los catalizadores activados fue lograda con la espectroscopía Mössbauer en atmósfera controlada. Para llevarla a cabo con los precursores de 6, 9 y 12 nm, se utilizó el mismo procedimiento de trabajo que ya se describió para el precursor de 3 nm en el Capítulo 5. Además todos los espectros, con excepción de c-12-Fe/SBA-15 a 13 K fueron ajustados con idéntica metodología y fueron detectadas las mismas especies:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y iones  $\text{Fe}^{2+}$  difundidos dentro de la pared de la SBA-15 (Figuras 8-10, Tablas VII-IX).

Únicamente para c-12-Fe/SBA-15 a 13 K fue necesario utilizar seis sextupletes con distribuciones de campos hiperfinos para conseguir un ajuste aceptable. Estos sextupletes fueron asignados a los diferentes sitios de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que ha sufrido transición de Verwey siguiendo la metodología propuesta por Dézsi y col. [Dézsi, I., 2008]. Es importante destacar que claramente no resulta posible ajustar las señales correspondientes a la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con solo dos sitios. Por lo tanto, la ocurrencia de la transición de Verwey es evidente. Los parámetros son muy semejantes a los mostrados por Dézsi y col. para NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 9 nm.

Un aspecto muy importante es que la ausencia de especies óxido bloqueadas magnéticamente a 298 K (en todos los casos existe relajación SP total) es una verificación indirecta de que el tratamiento de activación en  $\text{H}_2$  puro hasta 688 K no produjo sinterizado de las NPs originales. Es probable que la difusión de un cierto porcentaje de  $\text{Fe}^{2+}$  hacia el interior de la pared de la SBA-15 sirva de “anclaje” para las NPs. Debe mencionarse que en el caso de c-9-Fe/SBA-15 hubo un inconveniente experimental con la calibración y por este motivo el espectro no pudo ser ajustado, solo se muestran los puntos experimentales para indicar la ausencia de óxido bloqueado magnéticamente a 298K.

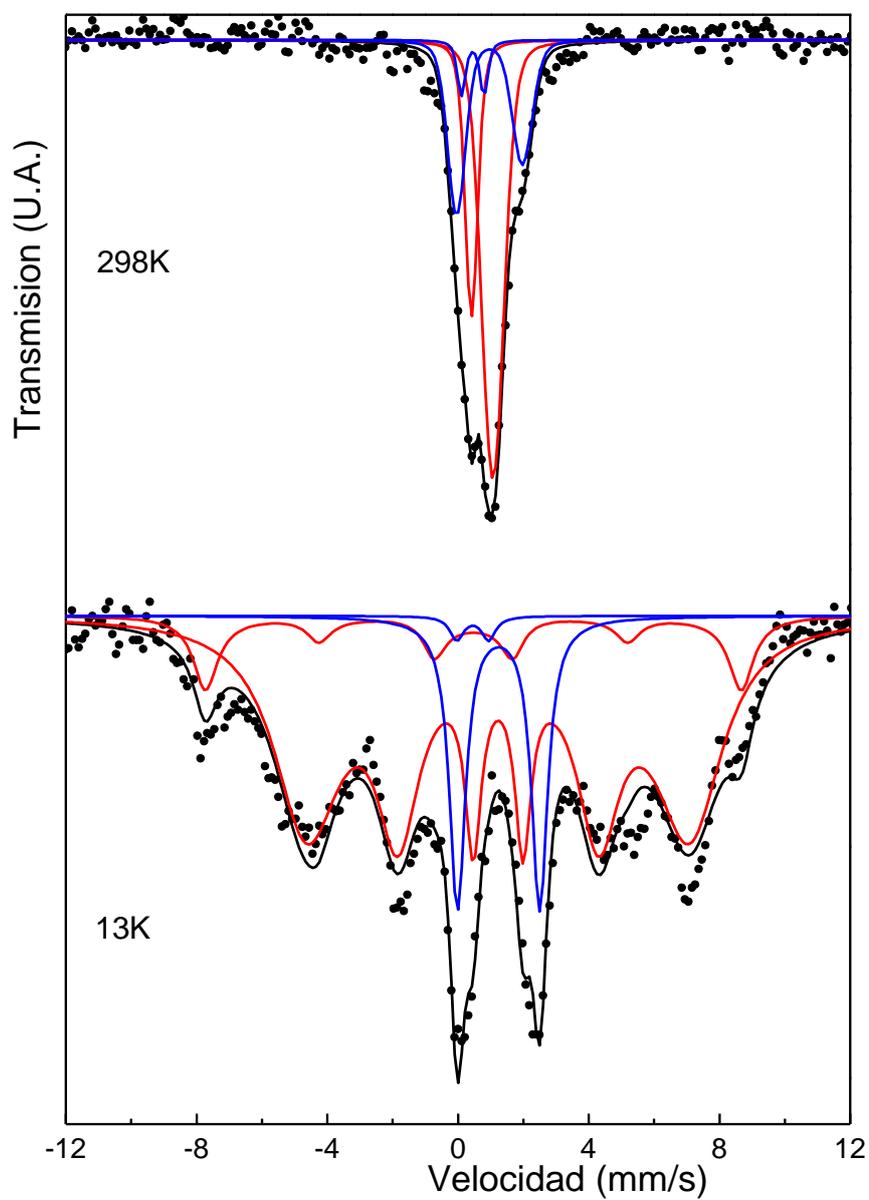


Figura 8: Espectros Mössbauer de c-6-Fe/SBA-15 a 298 y 13 K.

Tabla VII: Parámetros Mössbauer de c-6-Fe/SBA-15 medido en atmósfera controlada.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	51.0 ± 0.5
	δ (mm/s)	—	0.47(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	41.5 ± 0.3
	δ (mm/s)	—	1.23(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	2.01 ± 0.07	2.51 ± 0.04
	δ (mm/s)	0.96 ± 0.03	1.25 ± 0.02
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	0.45 (*)	0.4 ± 0.2
	δ (mm/s)	0.69 (*)	1.1 ± 0.4
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.41 ± 0.02	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	1.07 ± 0.03	—

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

δ: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α-Fe a 298 K).

**2ε**: corrimiento cuadrupolar.

Δ: desdoblamiento cuadrupolar.

(\*): parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

(sp): superparamagnético.

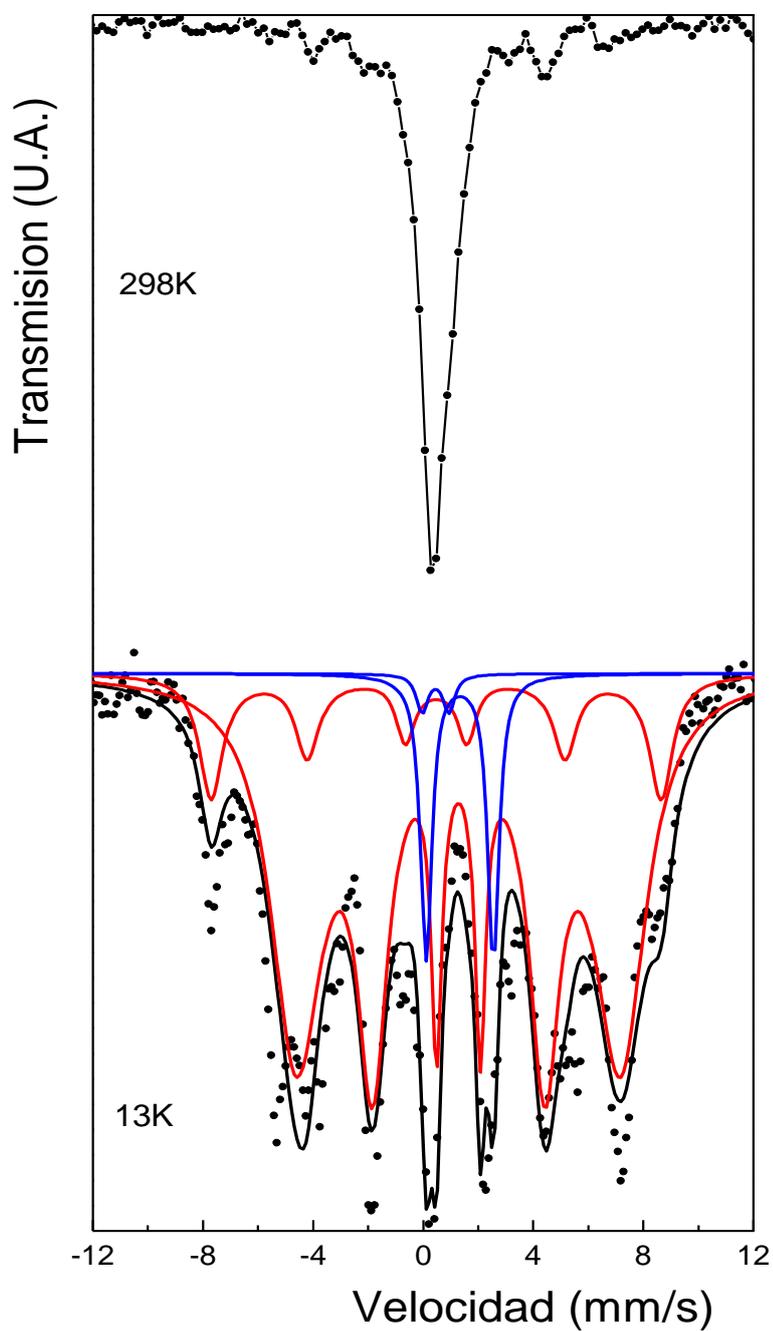


Figura 9: Espectros Mössbauer de c-9-Fe/SBA-15 a 298 y 13 K.

Tabla VIII: Parámetros Mössbauer de c-9-Fe/SBA-15 medido en atmósfera controlada.

Especies	Parámetros	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	51.0 ± 0.4
	δ (mm/s)	0.47(*)
	2ε (mm/s)	0(*)
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	41.9 ± 0.2
	δ (mm/s)	1.28(*)
	2ε (mm/s)	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	2.44 ± 0.04
	δ (mm/s)	1.33 ± 0.02
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	0.45(*)
	δ (mm/s)	0.98(*)

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

δ: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α-Fe a 298 K).

**2ε**: corrimiento cuadrupolar.

Δ: desdoblamiento cuadrupolar.

(\*): parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

(**sp**): superparamagnético.

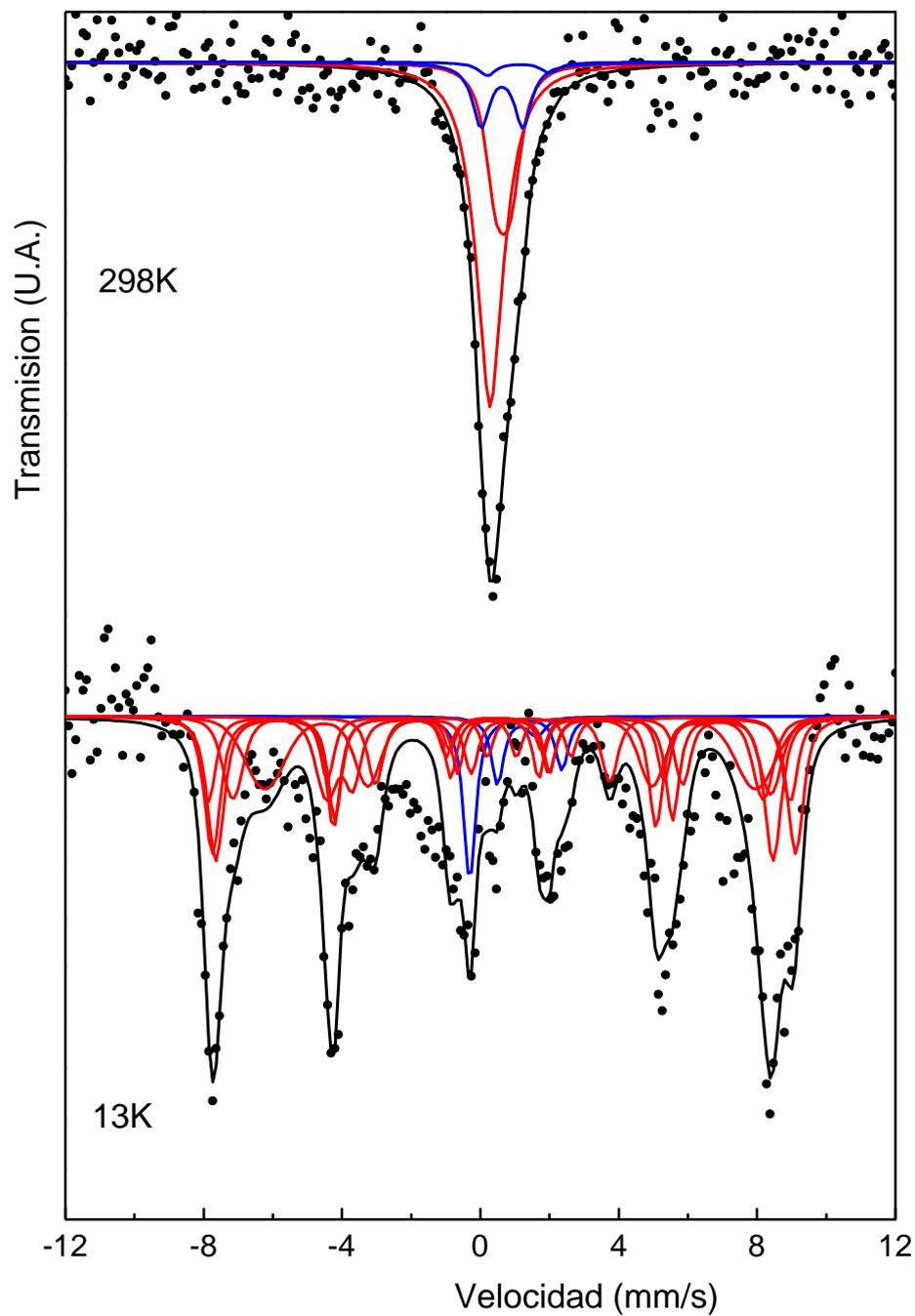


Figura 10: Espectros Mössbauer de c-12-Fe/SBA-15 a 298 y 13 K.

Tabla IX: Parámetros Mössbauer de c-12-Fe/SBA-15 medido en atmósfera controlada.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	40 (*)	—
	δ (mm/s)	0.28(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	39 (*)	—
	δ (mm/s)	0.66(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios a de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	50.0 ± 0.9
	δ (mm/s)	—	0.41(*)
	2ε (mm/s)	—	-0.01(*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios b1 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	52 ± 2
	δ (mm/s)	—	0.49(*)
	2ε (mm/s)	—	0.09(*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios b2 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	52.3 ± 0.8
	δ (mm/s)	—	0.68(*)
	2ε (mm/s)	—	0.01(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b3 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	47 ± 1
	δ (mm/s)	—	0.96(*)
	2ε (mm/s)	—	-0.90(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b4 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	44 (*)
	δ (mm/s)	—	0.86(*)
	2ε (mm/s)	—	0.01(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b5 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	40 ± 1
	δ (mm/s)	—	1 (*)
	2ε (mm/s)	—	1.95 (*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	1.8 (*)	2.7 ± 0.3
	δ (mm/s)	1.1 (*)	1.0 ± 0.2
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	1.2 ± 0.4	1.1 (*)
	δ (mm/s)	1.2 ± 0.2	1.1 (*)

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

**δ**: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α-Fe a 298 K).

**2ε**: corrimiento cuadrupolar.

**Δ**: desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*)**: parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

**(sp)**: superparamagnético

En la Tabla X se muestran los porcentajes de las especies presentes en los precursores de 3, 6, 9 y 12 nm luego de ser activados en H<sub>2</sub> y caracterizados a 13 K por espectroscopía Mössbauer. Dentro del error experimental, que en algunos casos es muy elevado por el alto grado de superposición de las interacciones y la baja relación señal/ruido, los cuatro catalizadores son estructuralmente idénticos en especies y porcentajes de las mismas y solo difieren en el tamaño de las NPs.

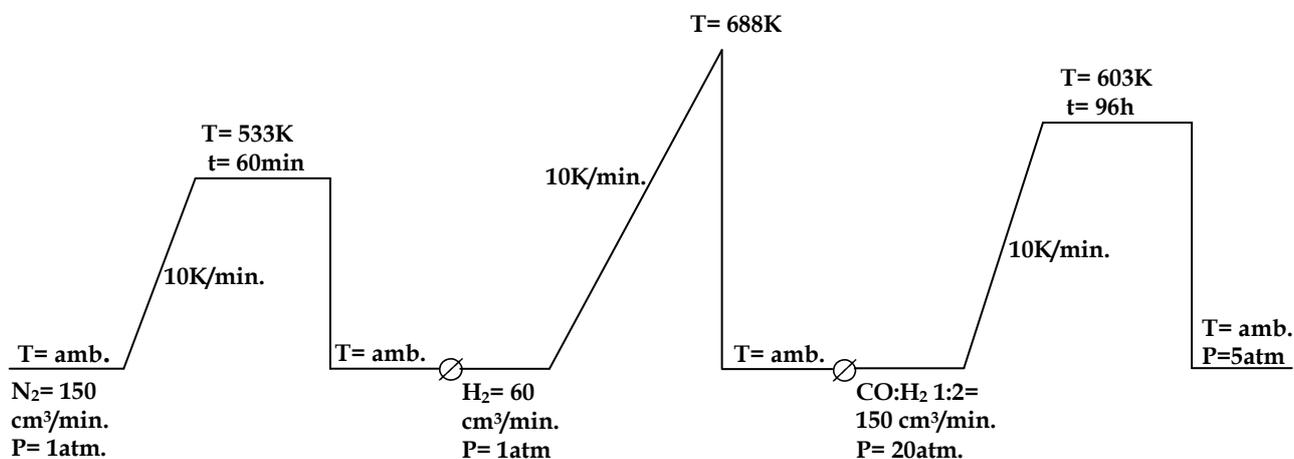
Tabla X: porcentajes de las especies presentes en los precursores de 3, 6, 9 y 12 nm activados en H<sub>2</sub> puro y medidos en atmósfera controlada a 13 K.

<b>Especies</b>	<b>3 nm</b>	<b>6 nm</b>	<b>9 nm</b>	<b>12 nm</b>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	91 ± 7	84 ± 4	92 ± 3	92 ± 43
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	9 ± 1	16 ± 1	8 ± 1	8 ± 4

#### **6.2.1.4.4. Reacción**

Antes de comenzar cada reacción y luego de los procesos de decapado y activación, todo el equipo debe ser presurizado a 20 atm a temperatura ambiente. Para asegurar que no haya posibles pérdidas en las vías de entrada y salida del H<sub>2</sub> utilizado para la activación de los catalizadores a presión atmosférica, se les coloca un tapón adicional aguas abajo de las válvulas “on-off” ya que el cierre de estas puede no ser totalmente confiable a 20 atm. Luego, se comenzó a circular el gas de síntesis para ir aumentando la presión mientras se encendieron las cintas calefactoras de la trampa de carbonilos, de la salida del reactor y de la válvula “back-pressure” todas a 453 K y se aisló térmicamente la parte superior del reactor con lana de cuarzo. Una vez que se llega a la presión deseada se fijó el caudal en 20 cm<sup>3</sup>/min y se confirmó este mismo a la salida del cromatógrafo.

El equipo está listo para comenzar la reacción y para ello se enciende la alimentación del horno con el controlador de temperatura. La rampa de calentamiento utilizada fue de 10 K/min hasta alcanzar los 603 K momento que se tomó como tiempo “cero” de reacción y desde el cual se comenzaron a tomar datos inyectando en el cromatógrafo, cada dos horas un volumen conocido de gas de la salida del reactor mediante una válvula automática de seis vías. Este último proceso se llevó a cabo en promedio para todas las muestras durante aproximadamente 4 días. Decidida la finalización de la reacción, se cortó el calentamiento descendiendo la temperatura hasta temperatura ambiente. Se despresurizó el equipo hasta aproximadamente 5 atm y se aisló el reactor a esta presión para trasladar la muestra a la caja de guantes para la posterior caracterización por Mössbauer como se describió en el Capítulo 5. En la Figura 11 se muestra el esquema total de todos los procesos antes descritos: decapado, activación y reacción.



$\emptyset$  = cambio de gases

Figura 11: Procesos general de reacción: decapado, activación y reacción realizados sobre los distintos precursores.

### **6.2.1.5. Resultados de los test catalíticos**

En las Figuras 12-15 se muestran los resultados de los test catalíticos realizados en las condiciones ya descritas y registrados de manera continua durante 48 h. Se presentan los valores de conversión de CO, producción total de hidrocarburos por gramo de Fe, selectividad a  $\text{CH}_4$  y relación olefinas a parafinas. En la Tabla XI pueden observarse los valores relativos a c-12-Fe/SBA-15 de la producción de hidrocarburos totales por gramo de Fe y los porcentajes de conversión de CO para todos los catalizadores cuando han alcanzado el estado pseudo-estacionario luego de transcurridas aproximadamente 24 h de SFT a 20 atm. Se visualiza que, cuando se alcanza el estado “pseudo-estacionario”, c-9-Fe/SBA-15 es el catalizador con mayor conversión de CO, alrededor de un 50 % más conversión de CO que c-3-Fe/SBA-15 y que c-12-Fe/SBA-15 y un 100 % más que c-6-Fe/SBA-15. También, c-9-Fe/SBA-15 tiene la mayor producción de hidrocarburos por gramo de Fe, casi un 70% más que los otros tres precursores. En las Figuras 12 y 13 se observa que todos los catalizadores muestran una excelente estabilidad con el tiempo de reacción desactivándose lentamente.

Estos resultados constituyen una primera prueba empírica de la “sensibilidad al tamaño de partícula” en la actividad sobre la SFT cuando se utiliza al Fe como especie activa ya que la única diferencia estructural entre los mismos es el tamaño de las NPs utilizadas.

Tabla XI: Producción de Hidrocarburos relativa a c-12-Fe/SBA-15 y porcentaje de conversión de CO para todos los catalizadores en el estado “pseudo-estacionario”.

Precusores	3nm	6nm	9nm	12nm
Prod. de HC relativa	1,1	1,1	1,7	1,0
Conversion CO (%)	33	26	52	36

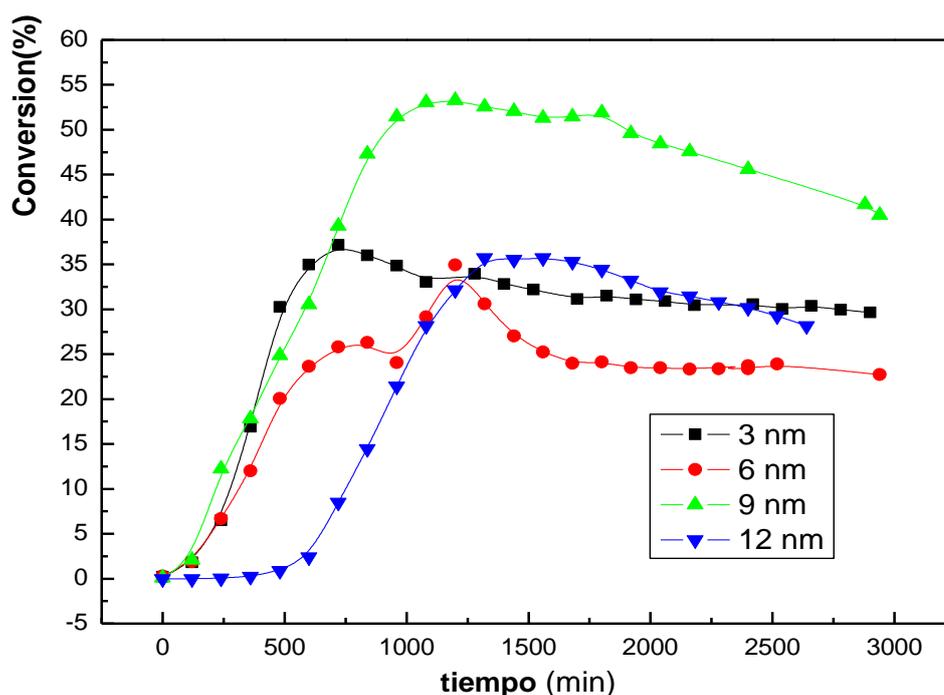


Figura 12: Conversión de CO para los diferentes catalizadores vs tiempo de reacción.

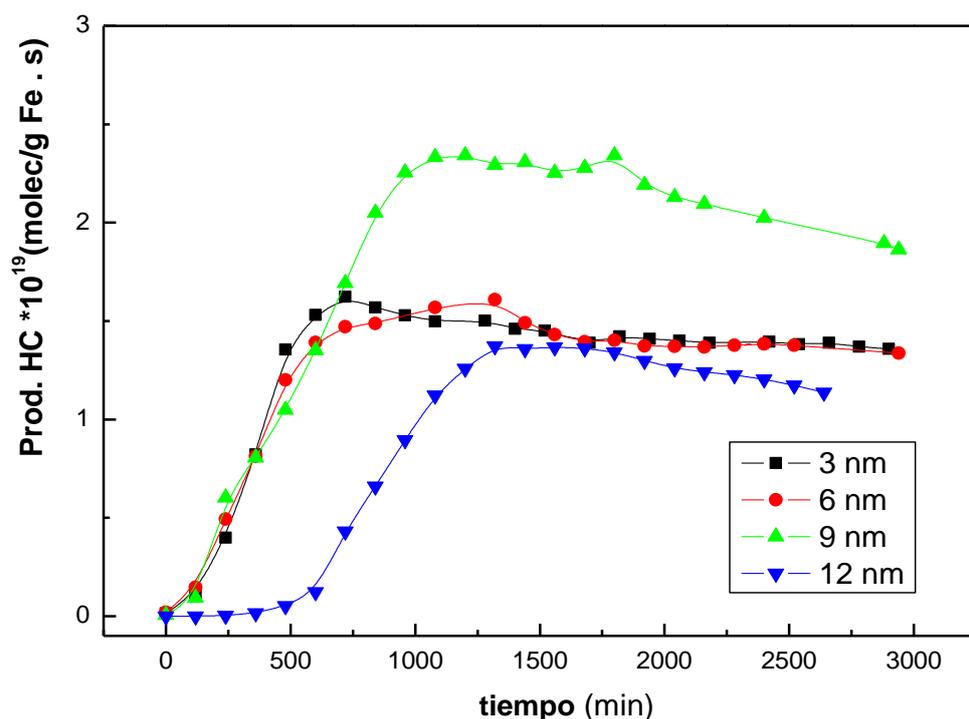


Figura 13: Producción de hidrocarburos por gramo de Fe para los diferentes catalizadores vs tiempo de reacción.

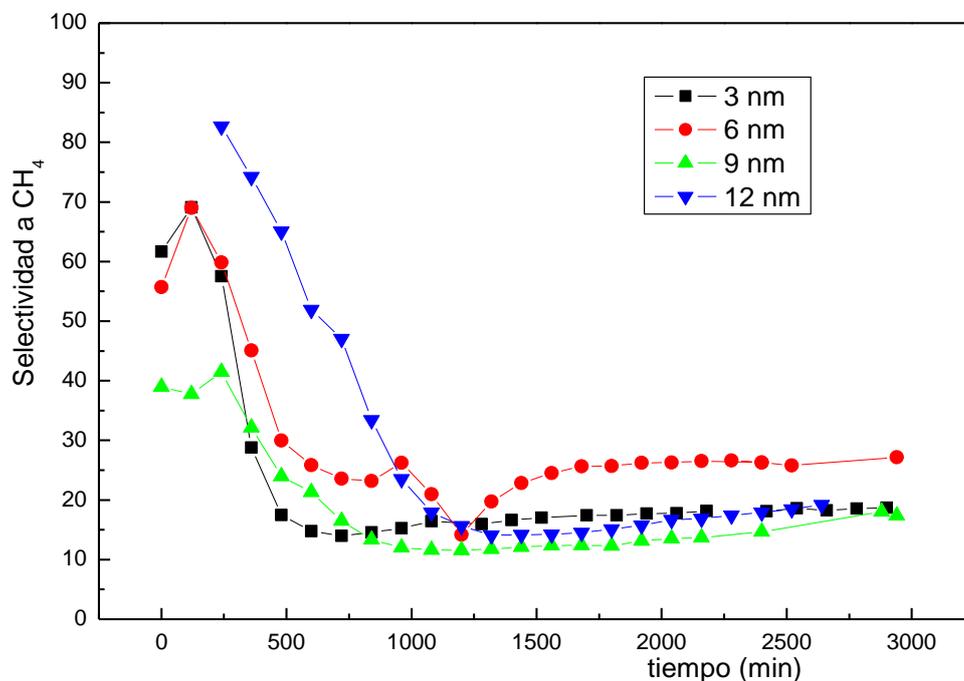


Figura 14: Selectividad a CH<sub>4</sub> vs. tiempo de reacción para cada catalizador.

Con respecto a la producción de metano vs el tiempo de reacción no hay diferencias de importancia entre los distintos tamaños de NPs, el catalizador con NPs de 9 nm produce solo un 4% menos de metano (producto indeseable de la síntesis). En la Figura 15, se graficaron los valores de la relación olefinas a parafinas para hidrocarburos hasta 3 átomos de carbono y hasta 12 átomos de carbono respectivamente sin tener en cuenta el metano, durante las primeras 48 hs de reacción. Hasta C<sub>3</sub> todos los catalizadores presentan mayor producción de parafinas que olefinas (relación inferior a 1), resultando el catalizador con mayor producción de parafinas el de 6 nm. Por otro lado, hasta C<sub>12</sub>, c-6-Fe/SBA-15 muestra una relación olefinas/parafinas inferior a la unidad mientras que los demás dan valores muy cercanos a la unidad. Es importante tener en cuenta que en estos gráficos las comparaciones se han realizado a lo largo del tiempo de reacción con la conversión correspondiente a cada catalizador. Pero es ampliamente conocido que en la SFT la conversión influye sobre los resultados de selectividad [Röpper, M. (1983)], por este motivo para obtener una conclusión del efecto del tamaño sobre la selectividad se compararon los valores buscando tiempos en los cuales las conversiones de los cuatro catalizadores resulten lo mas semejantes posibles. En las Figuras 16 y 17 se muestran las relaciones olefinas/parafinas en función del tamaño de partícula para iso-conversión. Para ambas relaciones se observa una tendencia hacia el incremento en la producción de parafinas cuando el tamaño de la partícula aumenta. Sin embargo, existe una marcada discontinuidad para el tamaño de 6 nm, para el cual esta relación cae entre 2 y 4 veces. No se cuenta con una explicación adecuada para este comportamiento. Considerando que las olefinas pueden ser hidrogenadas más fácilmente cuando más fuertemente quedan adsorbidas en la superficie del catalizador podría especularse que para ese tamaño existe una preponderancia de planos capaces de retener mas fuertemente a las mismas.

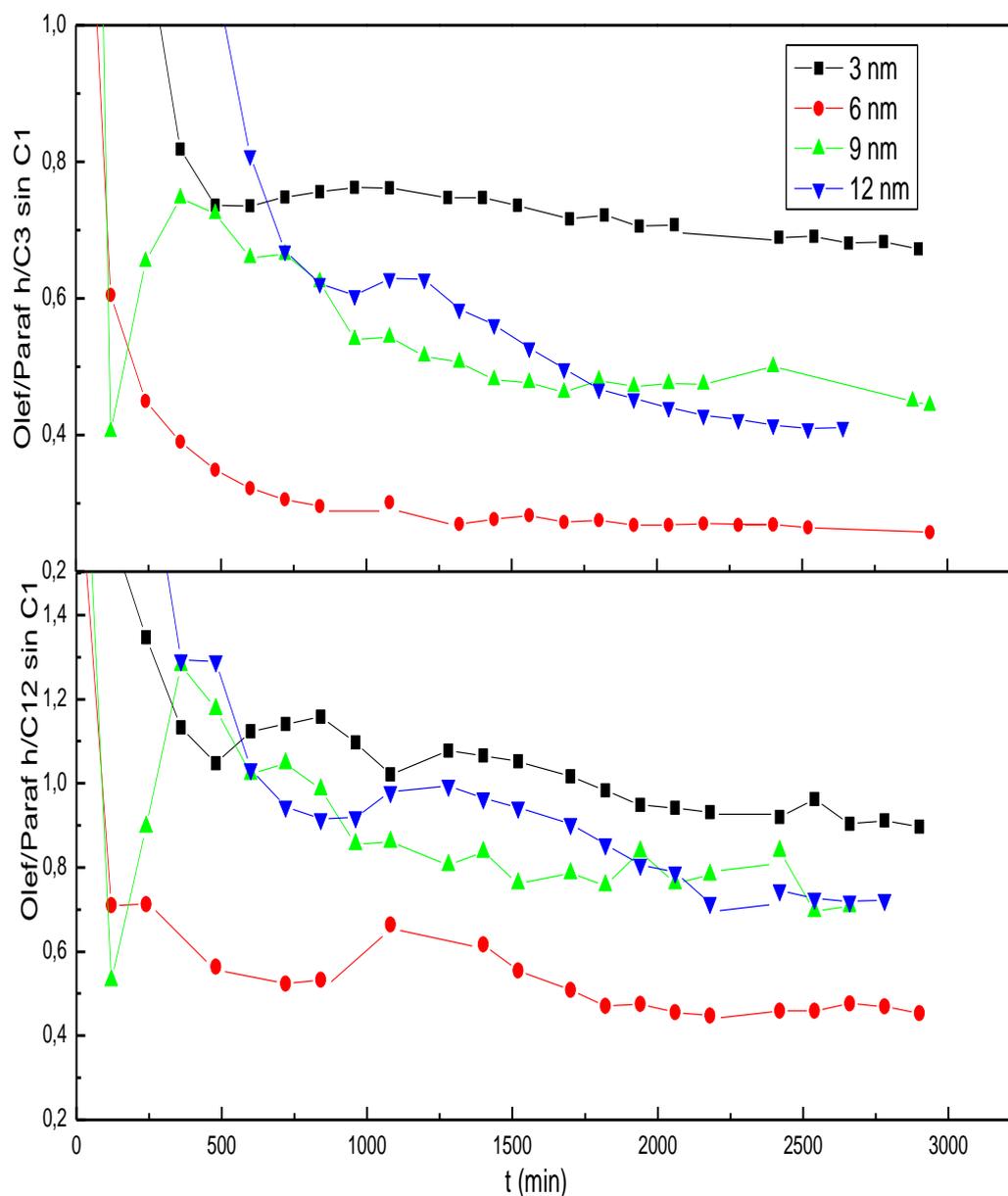


Figura 15: **Arriba:** Relación olefinas a parafinas hasta  $C_3$ ; **Abajo:** Relación olefinas a parafinas hasta  $C_{12}$  ambos sin  $C_1$  para los diferentes catalizadores durante las primeras 48hs.

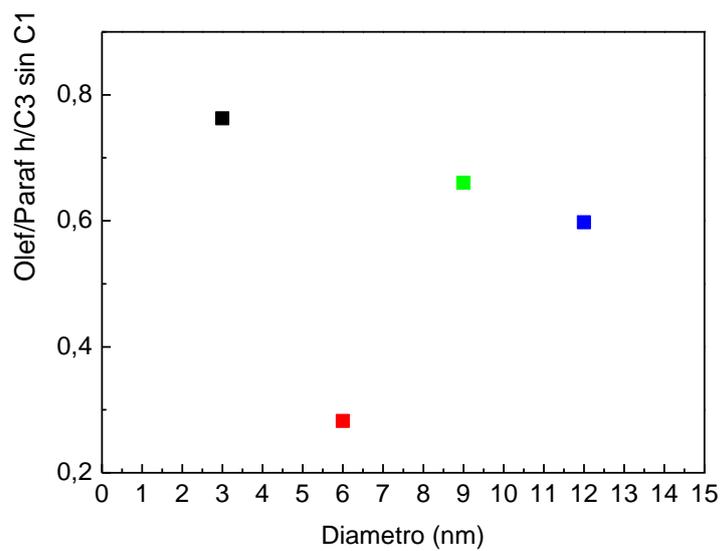


Figura 16: Relación olefinas a parafinas hasta C<sub>3</sub> vs diámetro de NPs

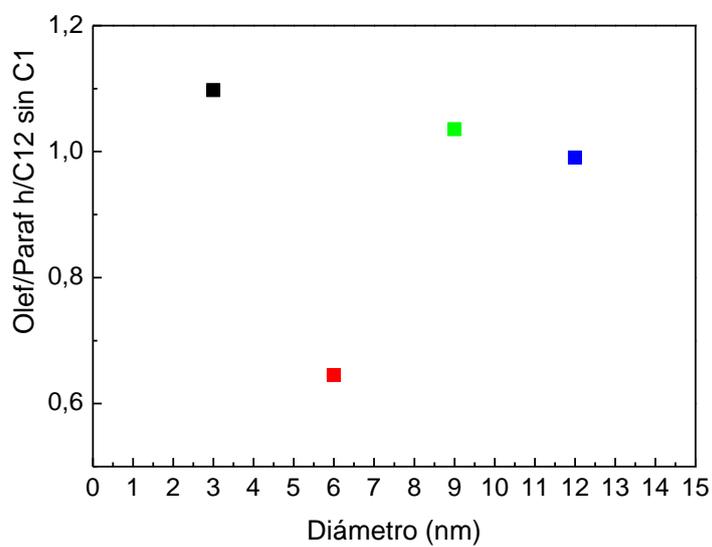


Figura 17: Relación olefinas a parafinas hasta C<sub>12</sub> vs diámetro de NPs

Se realizó otro tipo de análisis evaluando a iso-conversión los hidrocarburos producidos y agrupados en tres “cortes” con el propósito de determinar si alguno de los catalizadores poseía selectividad hacia alguno de ellos. Los cortes son: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (livianos), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> (naftas) (Figura 18). Puede observarse que no existen diferencias significativas en ninguno de los tres cortes al cambiar el tamaño de partícula.

Con el propósito de determinar el comportamiento de cada catalizador de manera independiente de su grado de conversión, también se evaluaron los mismos cortes pero en el estado “pseudo-estacionario” (Figura 19). Tampoco en estas condiciones puede verse una selectividad preferencial hacia alguno de los mismos por ninguno de los catalizadores utilizados. Una vez alcanzado el estado “pseudo-estacionario”, tampoco se producen variaciones de importancia en la composición de los diferentes cortes.

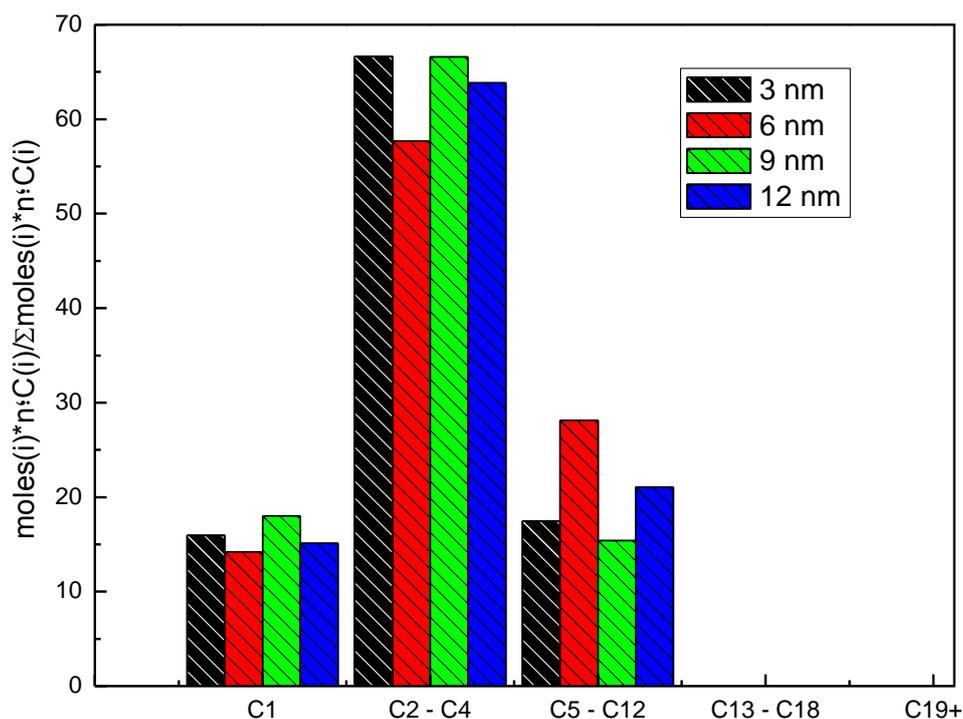


Figura 18: Diferentes cortes producidos a isoconversión por los distintos catalizadores.

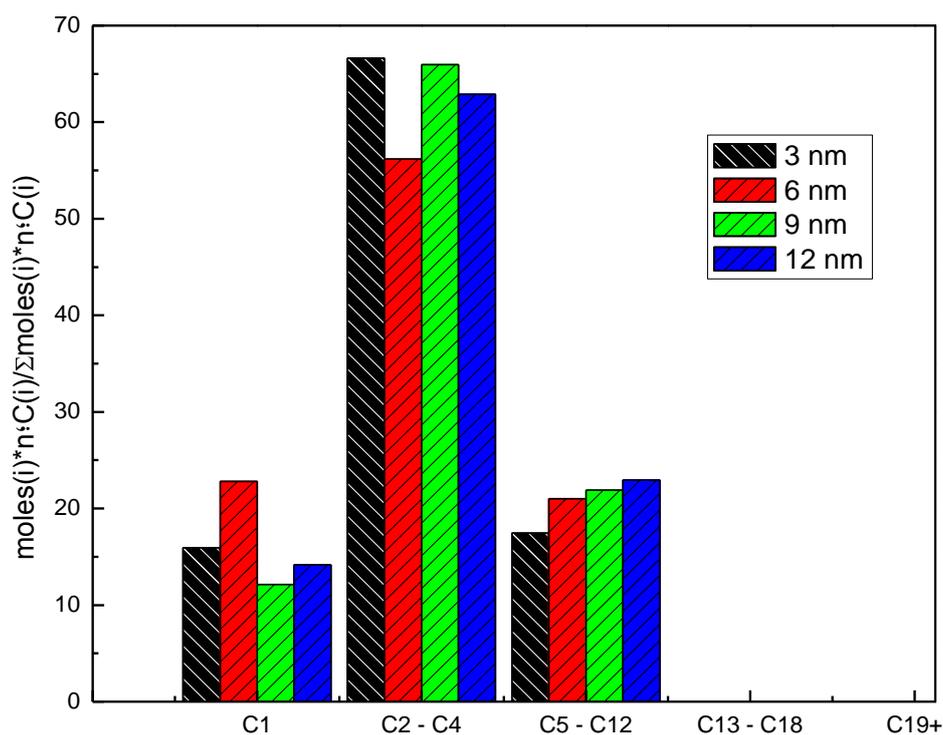


Figura 19: Diferentes cortes producidos en el estado “pseudo-estacionario” por los distintos catalizadores.

Finalmente, los datos obtenidos fueron evaluados aplicándoles el modelo de Anderson-Shulz-Flory. Este análisis podría reflejar si un tamaño de partícula posee mayor tendencia al crecimiento de cadena hidrocarbonada que los otros. En la Figura 20 se muestran los resultados de los ajustes utilizando dicho modelo. De la pendiente puede obtenerse el valor de  $\alpha$ . Recuérdese que  $\alpha$  relaciona las velocidades de crecimiento y de terminación de cadena, por lo tanto valores elevados del mismo indicarán un importante crecimiento de cadena. Como puede observarse, todos los catalizadores poseen valores de  $\alpha$  similares con un valor promedio para todos los tamaños de partícula de  $\alpha \cong 0.7$ . Estos son valores típicos de catalizadores de Fe trabajando en condiciones industriales en las presentes condiciones operativas.

En conclusión, con respecto a la selectividad la única dependencia detectada en función del tamaño de las NPs ocurre en la relación olefinas/parafinas: a mayor tamaño mayor producción de parafinas. En cambio no es posible diferenciar una selectividad hacia algún producto en particular, corte o especie de hidrocarburo por alguno de los tamaños de NPs utilizados.

α de Anderson-Shulz-Flory

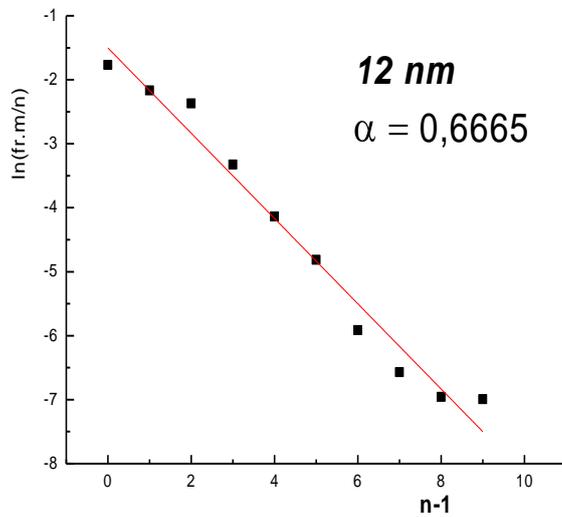
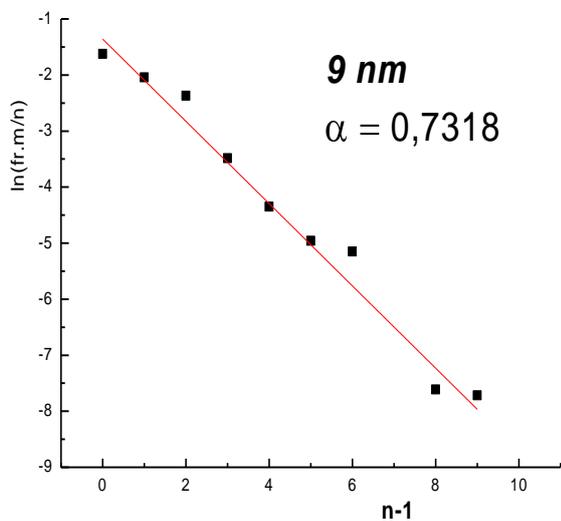
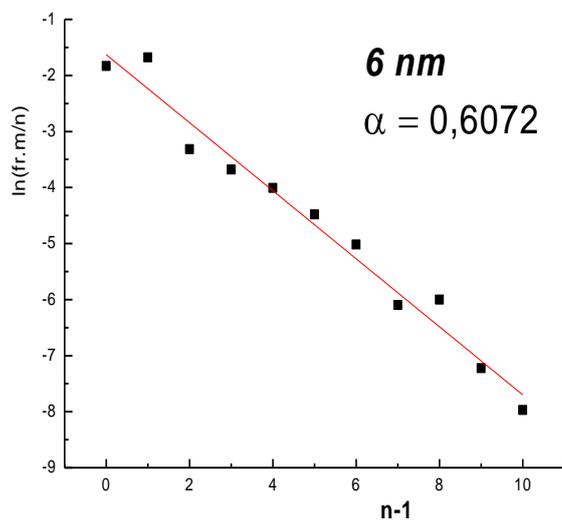
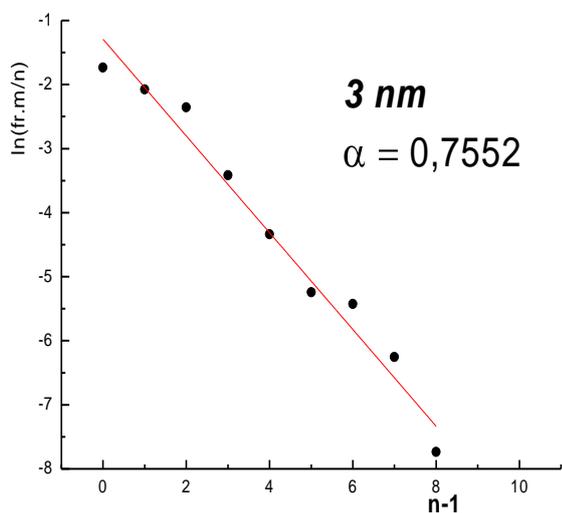


Figura 20: coeficientes de Anderson-Shulz-Flory para los diferentes catalizadores

### **6.3. Caracterizaciones de los catalizadores usados**

#### **6.3.1. Espectroscopía Mössbauer.**

Para determinar cuáles son las especies que están presentes durante el proceso de la síntesis de los hidrocarburos se caracterizó a los catalizadores soportados luego de los test catalíticos a 20 atm por espectroscopía Mössbauer. Para llevar a cabo estas medidas se siguió el procedimiento descrito en el Capítulo 5, para evitar el contacto de los mismos con aire. Una vez finalizada la reacción, se cortó el calentamiento hasta alcanzar temperatura ambiente, se despresurizó a 5 atm, se aisló el reactor con valvulas “on-off” y se lo trasladó a una caja de guantes para introducir los sólidos en la correspondiente celda bajo atmósfera controlada.

En las Figuras 21-23 se muestran los ajustes de los espectros de los catalizadores de 6, 9 y 12 nm usados denominados: us-6-Fe/SBA-15, us-9-Fe/SBA-15, us-12-Fe/SBA-15. El espectro del catalizador de 3 nm y su descripción completa fue mostrado en el Capítulo 5 así como también la tabla con los parámetros hiperfinos.

Los espectros correspondientes a us-6-Fe/SBA-15 a 298 y 13 K (Figura 21) fueron ajustados siguiendo exactamente la misma metodología que se empleó para el catalizador de 3 nm y las especies detectadas fueron las mismas:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$  y iones  $\text{Fe}^{2+}$  difundidos en el interior de la pared de la SBA-15. En la Tabla XII se muestran los correspondientes parámetros hiperfinos.

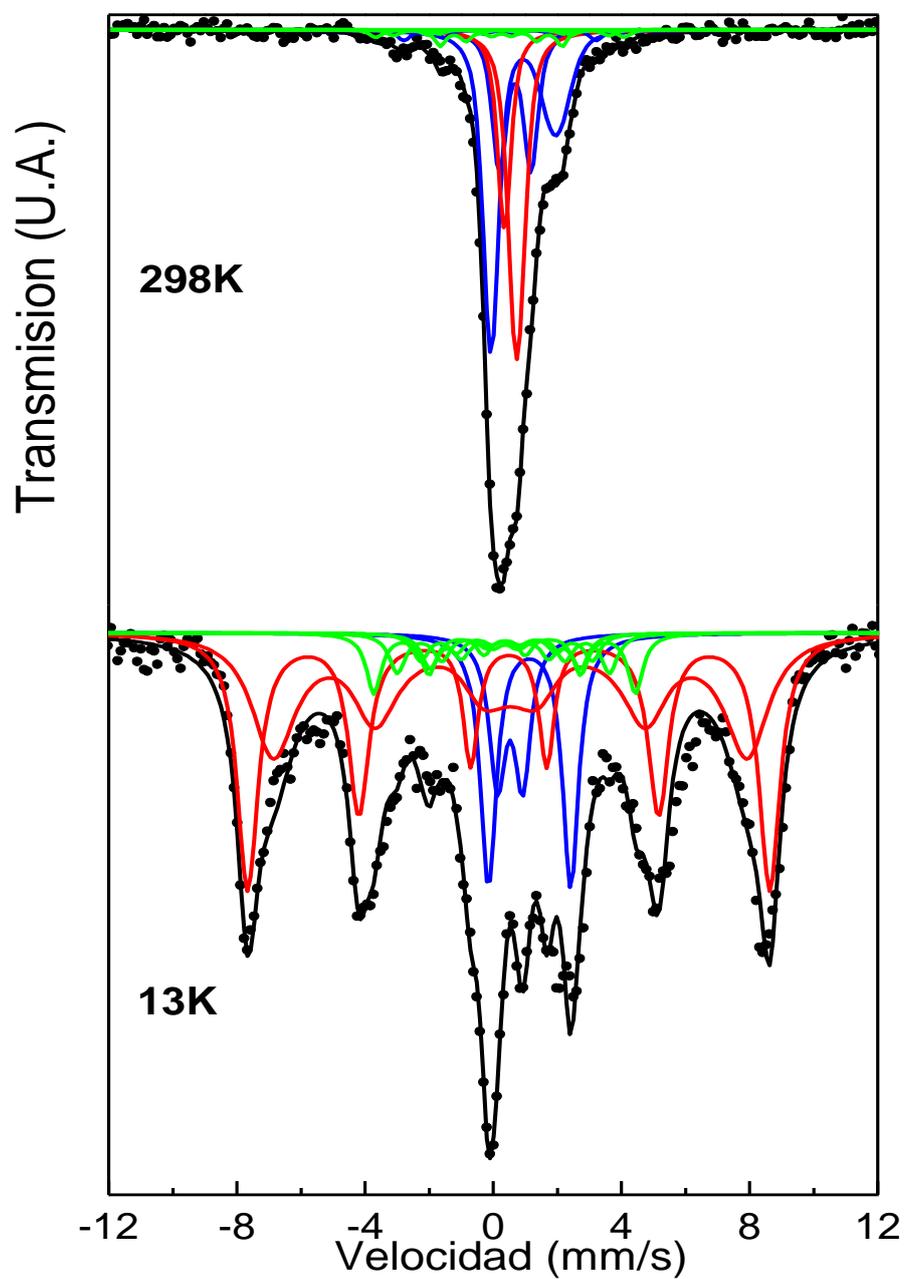


Figura 21: us-6-Fe/SBA-15 usado 48 h a 20 atm medido en atmósfera controlada.

Tabla XII: Parámetros Mössbauer de us-6-Fe/SBA-15, usado a 20 atm, 48h y medido en atmósfera controlada.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	50.8 ± 0.1
	δ (mm/s)	—	0.48(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	46.2 ± 0.7
	δ (mm/s)	—	0.53(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio I</b>	H (T)	18.6 (*)	20.5 ± 0.8
	δ (mm/s)	0.215(*)	0.31(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II</b>	H (T)	20.8 (*)	—
	δ (mm/s)	0.251(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo χ-Sitio III</b>	H (T)	11.8 (*)	14.6 (*)
	δ (mm/s)	0.25(*)	0.37(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II+Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio I</b>	H (T)	—	25.3 ± 0.5
	δ (mm/s)	—	0.357(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio I</b>	H (T)	24.0 (*)	—
	δ (mm/s)	0.21(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio II</b>	H (T)	n.d.	16.6 (*)
	δ (mm/s)	n.d.	0.41(*)
	2ε (mm/s)	n.d.	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	2.03 ± 0.06	2.57 ± 0.04
	δ (mm/s)	0.94 ± 0.03	1.14 ± 0.02
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	1.0 ± 0.1	0.79 ± 0.06
	δ (mm/s)	0.69 ± 0.03	0.53 ± 0.04
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.35 ± 0.04	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.74 ± 0.04	—

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas.

**δ**: corrimiento isomérico (todos los corrimientos isoméricos se encuentran referidos a α-Fe a 298K).

**2ε**: corrimiento cuadrupolar.

**Δ**: desdoblamiento cuadrupolar.

**(\*)**: parámetros mantenidos fijos durante el ajuste.

**(sp)**: superparamagnético.

Los espectros de us-9-Fe/SBA-15 y us-12-Fe/SBA-15 se ajustaron utilizando los mismos procedimientos entre sí. A 298 K, nuevamente la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  superparamagnética se simuló con dos singletes siguiendo las ideas de Rancourt y col. [Rancourt, D. G., 1984] con valores de  $\delta$  muy cercanos a los correspondientes a ambos sitios en una  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  másica [Murad, E., 1987]. Además una fracción de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  está bloqueada magnéticamente y se simuló con los dos sitios de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  másica liberando los campos hiperfinos que aparecen disminuídos por efectos de tamaño (excitaciones magnéticas colectivas) [Mørup, S., 1976]. La aparición de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bloqueada magnéticamente a 298 K podría reflejar un sinterizado de las NPs de 9 y 12 nm. Sin embargo, no parece probable que luego de haber activado en  $\text{H}_2$  a 688 K sin sinterizado (como ya se discutió) este pudiera ocurrir durante la SFT trabajando a 603 K (85 K por debajo de la temperatura de reducción). Como ya se mencionó en el Capítulo 5 una probable explicación para este fenómeno podría encontrarse en la presencia de anisotropías de intercambio por acoplamiento magnético entre las especies de carburo y la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Este tipo de anisotropía es de corto alcance y los dos sistemas deben encontrarse en contacto entre sí [Mørup, S. (1980)]. Esto efectivamente sucedería ya que los carburos aparecen como consecuencia de la formación de núcleos de carburización en la superficie de las NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La mayor anisotropía magnética de los carburos induciría una anisotropía de intercambio en la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  favoreciendo su bloqueo magnético. El efecto sería más notable a medida que el tamaño de las NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crece (9 y 12 nm) y que aumenta el número de “nódulos” de carburo en la superficie. Por esta razón sólo se detectaría en estos dos catalizadores.

El resto de las interacciones utilizadas fueron idénticas a los otros dos catalizadores. Para el  $\text{Fe}^{2+}$  intercambiado con la  $\text{SiO}_2$  se utilizaron dos dobletes, uno de ellos (el correspondiente al sitio octaédrico, de mayor  $\Delta$ ) con una importante correlación entre  $\delta$  y  $\Delta$ . Luego se emplearon cinco sextupletes correspondientes a los tres sitios del carburo  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  [Lin S.Ch., 1985] y dos sitios del carburo  $\varepsilon\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$  [Pijolat, M., 1987]. Como ya se mencionó, la presencia de carburos con bloqueo magnético a 298K no implicaría crecimiento de partícula, sino que como los carburos son formados por la difusión del C en los intersticios de la estructura bcc del  $\alpha\text{-Fe}$ , es de esperar que sus barreras anisotrópicas resulten más semejantes a las del  $\alpha\text{-Fe}$  que a las de los óxidos. Por este motivo, el bloqueo magnético ocurriría para iguales tamaños, a temperaturas mas elevadas.

Para conseguir un ajuste aceptable de los espectros a 13 K fue necesario utilizar dos dobletes y diez sextupletes. Los dos dobletes son asignados al  $\text{Fe}^{2+}$  intercambiado con la  $\text{SiO}_2$ , uno de ellos (el correspondiente al sitio octaédrico, de mayor  $\Delta$ ) con una importante dependencia de  $\delta$  y  $\Delta$  con la temperatura (ambos aumentan significativamente al pasar de 298 a 13 K). La correlación entre  $\delta$  y  $\Delta$

aparentemente ha desaparecido. En el caso del doblete asignable al  $\text{Fe}^{2+}$  ubicado en sitios tetraédricos,  $\delta$  y  $\Delta$  no cambian significativamente al bajar la temperatura.

De los diez sextupletes con distribuciones de campos hiperfinos seis de ellos fueron asignados a los diferentes sitios de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que ha sufrido transición de Verwey siguiendo la metodología propuesta por Dézsi y col. [Dézsi, I., 2008]. Es importante destacar que claramente no resulta posible ajustar las señales correspondientes a la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con solo dos sitios. Por lo tanto, la ocurrencia de la transición de Verwey es evidente. Los parámetros son muy semejantes a los mostrados por Dézsi y col. [Dézsi, I., 2008] para NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 9 nm, aunque en general casi todos los sitios presentan sus campos hiperfinos disminuidos, lo que indicaría un tamaño algo inferior a este valor. Esto sería coherente con un “core” de magnetita de tamaño algo inferior a las NPs iniciales ya que parte de su masa se convirtió en los nódulos de carburos.

Finalmente, cuatro sextupletes fueron asignados a los sitios I, II y III del carburo  $\chi$  [Lin S.Ch., 1985] y a los sitios I y II del carburo  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$  [Pijolat, M., 1987]. El sitio II del carburo  $\chi$  y el sitio I del carburo  $\varepsilon$  presentan señales superpuestas para un campo hiperfino de  $H \approx 25$  T a baja temperatura. Por este motivo, los dos carburos se simularon con cuatro sextetes en lugar de cinco.

En las Figuras 22 y 23 se muestran los correspondientes espectros y en las Tablas XIII y XIV los parámetros hiperfinos.

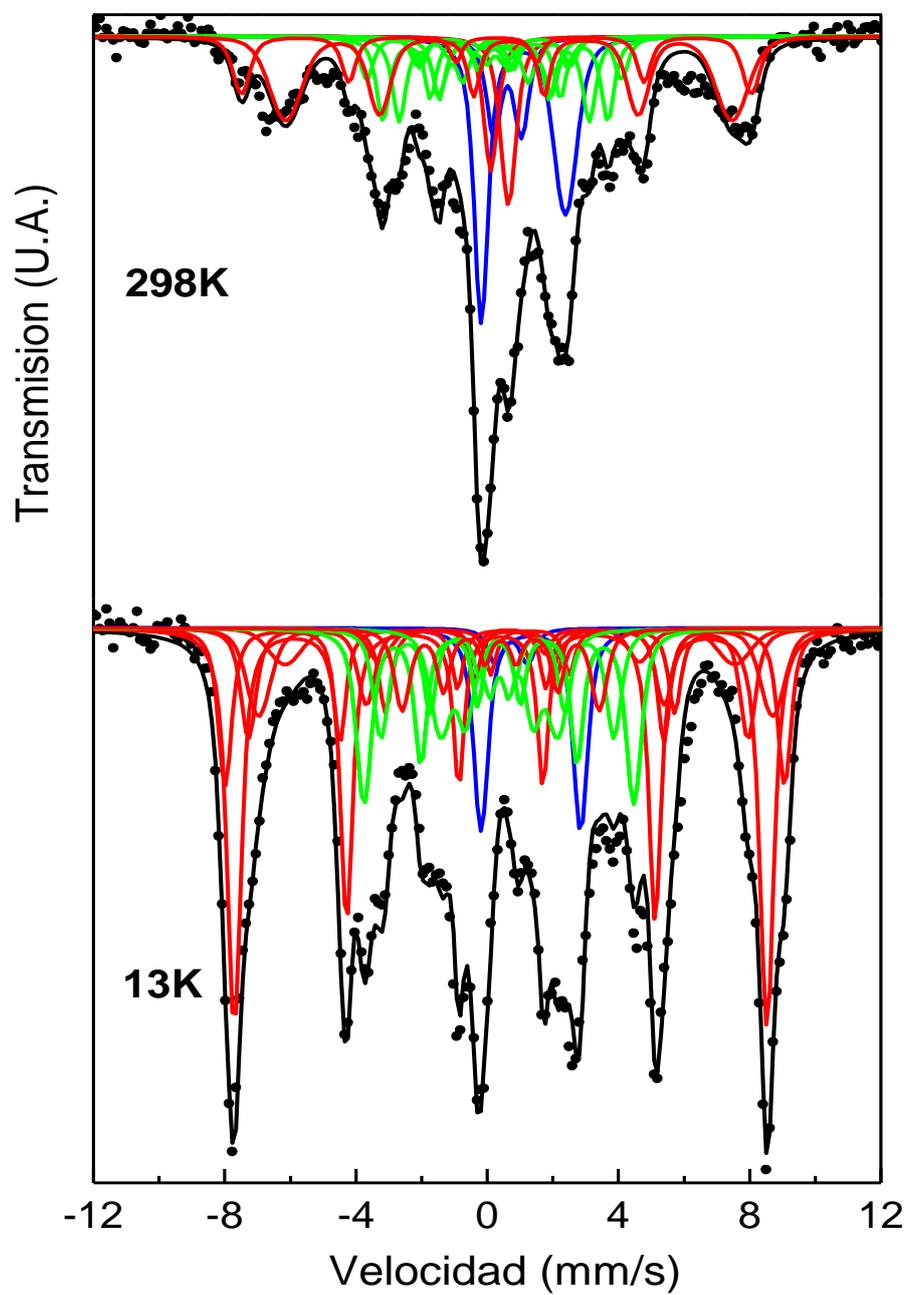


Figura 22: us-9-Fe/SBA-15 usado 48 h a 20 atm. medido en atmósfera controlada.

Tabla XIII: Parámetros Mössbauer de us-9-Fe/SBA-15, usado a 20 atm, 48h y medido en atmósfera controlada.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	48.2 ± 0.3	—
	δ (mm/s)	0.28(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	42.2 ± 0.3	—
	δ (mm/s)	0.66(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios a de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	50.3 ± 0.1
	δ (mm/s)	—	0.41(*)
	2ε (mm/s)	—	-0.01(*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios b1 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	52.9 ± 0.2
	δ (mm/s)	—	0.49(*)
	2ε (mm/s)	—	0.09(*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios b2 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	43 ± 1
	δ (mm/s)	—	0.68(*)
	2ε (mm/s)	—	0.01(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b3 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	47.2 ± 0.2
	δ (mm/s)	—	0.82(*)
	2ε (mm/s)	—	-0.97(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b4 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	48.6 ± 0.4
	δ (mm/s)	—	0.86(*)
	2ε (mm/s)	—	0.01(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b5 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	n.d.
	δ (mm/s)	—	n.d.
	2ε (mm/s)	—	n.d.
<b>Carburo χ-Sitio I</b>	H (T)	18.0 ± 0.3	22.0 ± 0.3
	δ (mm/s)	0.215(*)	0.31(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II</b>	H (T)	21.2 ± 0.3	—
	δ (mm/s)	0.251(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo χ-Sitio III</b>	H (T)	10.7 (*)	11.1 ± 0.3
	δ (mm/s)	0.25(*)	0.37(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II+Carburo ε`-Sitio I</b>	H (T)	—	25.5 ± 0.2
	δ (mm/s)	—	0.357(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo ε`-Sitio I</b>	H (T)	24.1 ± 0.5	—
	δ (mm/s)	0.21(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo ε`-Sitio II</b>	H (T)	14.6 ± 0.7	18.6 ± 0.3
	δ (mm/s)	0.21 (*)	0.41(*)
	2ε (mm/s)	0 (*)	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	2.57 ± 0.04	3.03 ± 0.04
	δ (mm/s)	1.10 ± 0.02	1.33 ± 0.02
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	0.8 ± 0.2	0.98 (*)
	δ (mm/s)	0.6 ± 0.1	0.74 (*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.11 ± 0.09	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.65 ± 0.08	—

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas δ: corrimiento isomérico (referidos a α-Fe a298K). **2ε**: corrimiento cuadrupolar. Δ: desdoblamiento cuadrupolar. **(\*)**: parámetros fijos en el ajuste. **(sp)**: superparamagnético

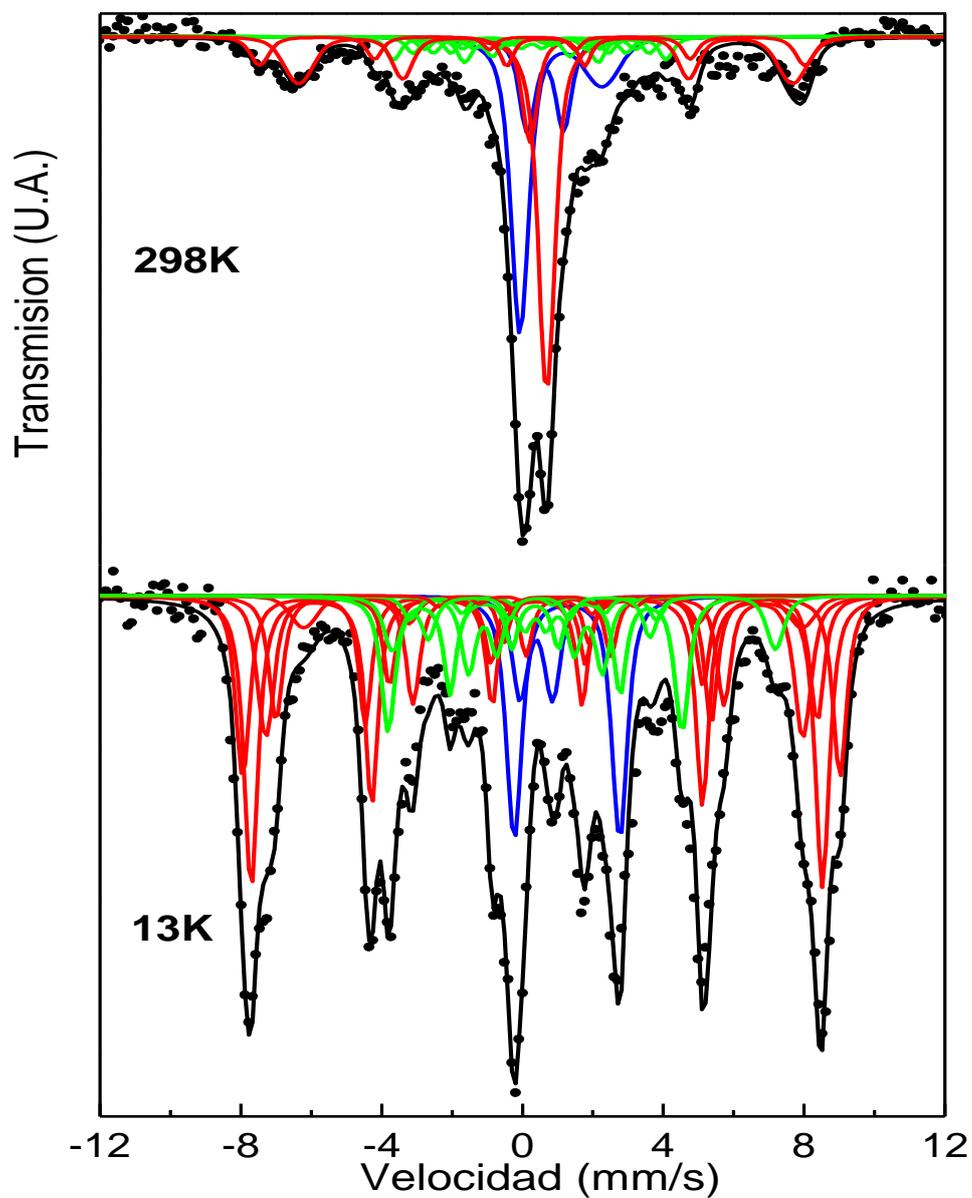


Figura 23: us-12-Fe/SBA-15 usado 48 h a 20 atm medido en atmósfera controlada.

Tabla XIV: Parámetros Mössbauer de us-12-Fe/SBA-15, usado a 20 atm, 48h y medido en atmósfera controlada.

Especies	Parámetros	298K	13K
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	48.0 ± 0.6	—
	δ (mm/s)	0.28(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	43.5 ± 0.5	—
	δ (mm/s)	0.66(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios a de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	50.3 ± 0.1
	δ (mm/s)	—	0.41(*)
	2ε (mm/s)	—	-0.01(*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios b1 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	52.6 ± 0.2
	δ (mm/s)	—	0.49(*)
	2ε (mm/s)	—	0.09(*)
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios b2 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	47.7 ± 0.3
	δ (mm/s)	—	0.68(*)
	2ε (mm/s)	—	0.01(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b3 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	47.3 ± 0.3
	δ (mm/s)	—	0.82(*)
	2ε (mm/s)	—	-0.96(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b4 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	44 ± 1
	δ (mm/s)	—	0.86(*)
	2ε (mm/s)	—	0.01(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en sitios b5 de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	H (T)	—	33.7 ± 0.6
	δ (mm/s)	—	1.11(*)
	2ε (mm/s)	—	1.3(*)
<b>Carburo χ-Sitio I</b>	H (T)	18.6 (*)	21.7 (*)
	δ (mm/s)	0.215(*)	0.31(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II</b>	H (T)	20.8 (*)	—
	δ (mm/s)	0.251(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo χ-Sitio III</b>	H (T)	11.8 (*)	11.8 ± 0.4
	δ (mm/s)	0.25(*)	0.37(*)
	2ε (mm/s)	0(*)	0(*)
<b>Carburo χ-Sitio II+Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio I</b>	H (T)	—	25.9 ± 0.2
	δ (mm/s)	—	0.357(*)
	2ε (mm/s)	—	0(*)
<b>Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio I</b>	H (T)	24.0 (*)	—
	δ (mm/s)	0.21(*)	—
	2ε (mm/s)	0(*)	—
<b>Carburo ε<sup>-</sup>-Sitio II</b>	H (T)	17.0 (*)	17 ± 3
	δ (mm/s)	0.21 (*)	0.41(*)
	2ε (mm/s)	0 (*)	0(*)
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios octaédricos</b>	Δ (mm/s)	2.3 ± 0.2	3.00 ± 0.05
	δ (mm/s)	1.10 ± 0.08	1.26 ± 0.02
<b>Fe<sup>2+</sup> en SiO<sub>2</sub> en sitios tetraédricos</b>	Δ (mm/s)	1.0 ± 0.2	0.9 ± 0.1
	δ (mm/s)	0.65 ± 0.08	0.39 ± 0.06
<b>Fe<sup>3+</sup> en sitios A de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.21 (*)	—
<b>Fe<sup>2.5+</sup> en sitios B de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sp)</b>	δ (mm/s)	0.69 ± 0.02	—

**H**: campo hiperfino magnético en Teslas. **δ**: corrimiento isomérico (referidos a α-Fe a298K). **2ε**: corrimiento cuadrupolar. **Δ**: desdoblamiento cuadrupolar. **(\*)**: parámetros fijos en el ajuste. **(sp)**: superparamagnético

En la Tabla XV se muestran los porcentajes de las especies de todos los precursores usados a 13 K. Puede verse que, las especies presentes en los cuatro catalizadores son las mismas. Con excepción de us-9-Fe/SBA-15, el cual muestra un aumento en el porcentaje de carburos a expensas del  $\text{Fe}^{2+}$  difundido en la pared de la SBA-15, el resto de los catalizadores también muestran porcentajes muy similares dentro de los errores experimentales. Como se explicará en el siguiente ítem, los porcentajes de  $\text{Fe}^{2+}$  fueron descontados para ajustar por la cantidad de “Fe activo” ya que, si parte del Fe difundió dentro de la estructura de la sílice este no fue expuesto al gas de síntesis y por lo tanto no puede contarse como masa activa de catalizador.

Tabla XV: Porcentajes de las especies presentes en us-3-Fe/SBA-15, us-6-Fe/SBA-15, us-9-Fe/SBA-15 y us-12-Fe/SBA-15, usados a 20 atm, 48h y medidos en atmósfera controlada a 13 K.

<b>Especies</b>	<b>3nm (%)</b>	<b>6nm (%)</b>	<b>9 nm (%)</b>	<b>12nm (%)</b>
$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2 + \varepsilon\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$	22 ± 7	15 ± 6	34 ± 3	19 ± 5
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	64 ± 7	66 ± 6	57 ± 5	67 ± 9
$\text{Fe}^{2+}$	14 ± 2	19 ± 1	8 ± 1	14 ± 1

### 6.3.2. Determinación de los sitios activos

Para poder determinar y realizar una conclusión mas precisa sobre la existencia de una posible sensibilidad al tamaño de partícula en la SFT, se debería llevar a cabo la determinación de los sitios activos mientras el catalizador esta operando en reacción. Este proceso es muy complejo, como se comentó anteriormente, por varios motivos: en primer lugar no esta determinado cual/es es/son el/los sitios activos. Además, el catalizador en uso va cambiando el porcentaje de las especies presentes a medida que el tiempo de reacción transcurre como se determinó en el capítulo 5 y, según nuestra interpretación, como estarían involucrados tanto los carburos como la magnetita en el sitio activo en si, esta determinación esta sujeta al tiempo de reacción en que nosotros decidamos realizarla.

En bibliografía existen pocos reportes de cómo llevar a cabo la determinación de los sitios activos para catalizadores de FT en operación y menos aún para catalizadores soportados con NPs. Por lo tanto, se tomaron como referencia los trabajos del Grupo del Dr. E. Iglesias [Li, S., (2001); Li, S., (2002)] en los cuales se reportan las determinaciones de los sitios activos para catalizadores de Fe másico en condiciones de operación de SFT. Posteriormente, Xu y Bartholomew [Xu, J., (2005)] concluyeron que por este método no es posible realizar una medida cuantitativa de la densidad de sitios activos en catalizadores de Fe soportados sobre sílica. Según estos autores, sitios capaces de adsorber reversiblemente el CO también jugarían un rol en la SFT. Considerando que los sistemas no son idénticos a los estudiados en esta Tesis, decidimos analizar un catalizador con un tamaño en particular y si este mostraba resultados satisfactorios continuar con los siguientes tamaños de NPs.

El procedimiento de trabajo consistió en tomar 80 mg de precursor, para esta primera prueba se tomo a p-6-Fe/SBA-1, y se lo dividió en dos muestras iguales. A ambas muestras se les realizó el siguiente procedimiento: decapado, activación en H<sub>2</sub> y reacción a 20 atm durante 48 hs igual que en los test catalíticos solo que se tuvo que ajustar el caudal de los gases a la nueva masa de catalizador para mantener constante el tiempo de residencia de los mismos. Una vez pasada las 48 hs de reacción se cambio el gas de síntesis a N<sub>2</sub> con un caudal de 150 cm<sup>3</sup>/min y se lo dejó durante una hora a la temperatura de reacción (603 K) para limpiar la superficie del catalizador de posibles productos formados durante la reacción. Pasados los 60 minutos se cortó el calentamiento y se enfrió a temperatura ambiente.

-muestra blanco: una vez enfriado se comenzó a circular Ar a 60 cm<sup>3</sup>/min y se comenzó un nuevo tratamiento térmico de 10 K/min hasta 1273 K. Así el material carbonáceo fue desprendiéndose y al ser arrastrado por el caudal de Ar paso a través de un metanizador que fue registrado a la salida del mismo por un detector FID y almacenado en una computadora.

-muestra TPD-6nm: una vez enfriado se comenzó a circular CO a 100 cm<sup>3</sup>/min durante 30 minutos. Este CO, será fisisorbido y quimisorbido sobre los sitios activos. Se cambio el gas a Ar a 150 cm<sup>3</sup>/min durante 60 minutos para arrastrar el CO fisisorbido. Luego se ajustó el caudal de Ar a 60 cm<sup>3</sup>/min y se comenzó el tratamiento térmico de 10 K/min hasta 1273 K. La diferencia con la muestra blanco es que ahora el catalizador contiene CO quimisorbido que también se irá desprendiendo a diferentes temperaturas según con que sitio activo este en contacto. El Ar arrastró a este CO y al material carbonaceo a través del metanizador y el metano formado fue registrado en un detector FID y almacenado en una computadora.

De manera similar a lo encontrado por Xu y Bartholomew [Xu, J., (2005)] la diferencia entre el termograma del blanco y el correspondiente a la muestra con CO quimisorbido resultó despreciable. Esto demostraría que efectivamente parte del CO que participa de la SFT se adsorbe reversiblemente y por ende el método no parece adecuado para realizar la determinación del número de sitios activos.

Ante estas limitaciones experimentales se pensó en utilizar un modelo sobresimplificado, pero que permitiera realizar un tipo de normalización que tenga en cuenta que a igual carga de Fe, al disminuir el tamaño de la NP aumenta el área activa expuesta. Para ello se utilizaron datos empíricos como la  $\mu_g$  del análisis log-normal del TEM de cada muestra de NPs utilizada. Así, utilizando el diámetro de partícula calculado de dicho ajuste se pudo hallar el número de partículas totales aproximado que se encuentran por unidad de masa de catalizador utilizada en cada test catalítico según:

$$m_{Fe_2 O_3} = \rho_{Fe_2 O_3} * V$$

Donde,  $V$  = volumen total de NPs,  $\rho_{Fe_2 O_3}$  = densidad de la maghemita (4,9 g/cm<sup>3</sup>) y  $m_{Fe_2 O_3}$  = la masa de maghemita en el catalizador.

Suponiendo que las NPs son esféricas, el volumen total de NPs por unidad de masa de catalizador será:

$$V = \frac{n_p \pi}{6} D_p^3$$

Donde,  $n_p$  = numero total de NPs y  $D_p$  = diámetro medio de las NPs obtenido por el ajuste de los datos extraídos del TEM.

Reemplazando y despejando  $n_p$  se obtiene el número de NPs totales que tenemos en cada muestra por unidad de masa de catalizador:

$$n_p = \frac{6 * m_{Fe_2 O_3}}{\rho_{Fe_2 O_3} * \pi * D_p^3}$$

Una vez obtenido el número total de NPs, se pudo calcular la superficie que esas NPs tienen expuesta por unidad de masa de catalizador según:

$$Area_T = n_p \pi D_p^2$$

En la Tabla XVI se muestran los resultados de dichos cálculos donde puede observarse que a misma masa de catalizador, a medida que disminuye el tamaño de partícula, el número de partículas es mayor y por ende el área total.

Tabla XVI: Número de partículas totales y área total de las NPs por unidad de masa de catalizador para cada muestra

<b>Dp (nm)</b>	<b>n<sub>p</sub> (x10<sup>16</sup>)</b>	<b>Area (m<sup>2</sup>)</b>
<b>3,1</b>	62	18,6
<b>5,6</b>	8,6	8,5
<b>8.8</b>	3	7,3
<b>11,3</b>	1,5	5,7

Una vez que hemos obtenido el área total para cada muestra, podemos ajustar la producción de cada precursor y normalizarla por la masa agregada para cada uno. Si bien, siguiendo este procedimiento no estamos obteniendo el “TOF”, este cálculo nos da una idea aproximada de cómo se comportarían si se analizaran los sitios activos ya que suponemos que a medida que aumenta el área expuesta, aumentarían proporcionalmente los sitios activos con ella.

En el cálculo, solo se consideró al Fe “activo”. Esto quiere decir que, como se puede observar en la Tabla XV, una porción del Fe que estaba siendo parte de las NPs, durante los procesos de activación y reacción se introdujo dentro de la estructura de la sílice resultando inactiva para la producción de hidrocarburos. En la Figura 24, se reproducen las curvas de producción de HC vs. Tiempo, ajustadas por el área total y normalizadas por la masa de Fe corregida.

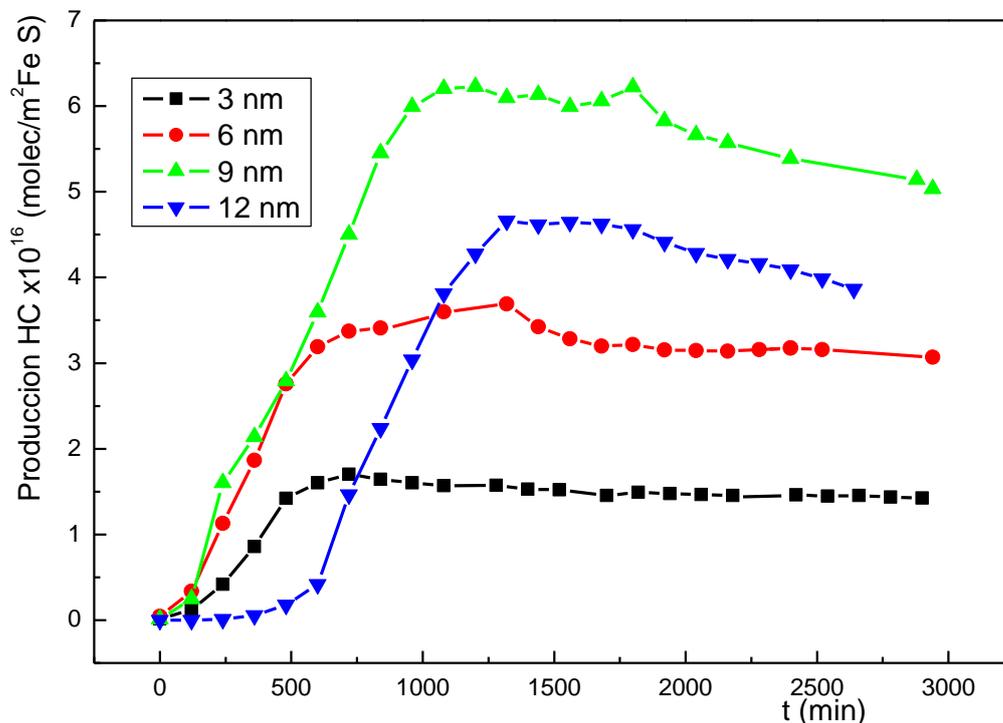


Figura 24: Producción de hidrocarburos normalizada por área total de NPs vs. tiempo de reacción.

En principio, sigue observándose la “sensibilidad al tamaño de partícula” que se observa en la Figura 13, pero mejor definida ya que como puede verse en la Tabla XVI el aumento del área total es proporcional al cuadrado del tamaño de partícula. Si analizamos los precursores de 3, 6 y 9 nm se visualiza un progresivo aumento de la producción de hidrocarburos. Este fenómeno puede observarse también en la Figura 25, donde se muestra la producción en el estado pseudo-estacionario por área vs. el diámetro de partícula.

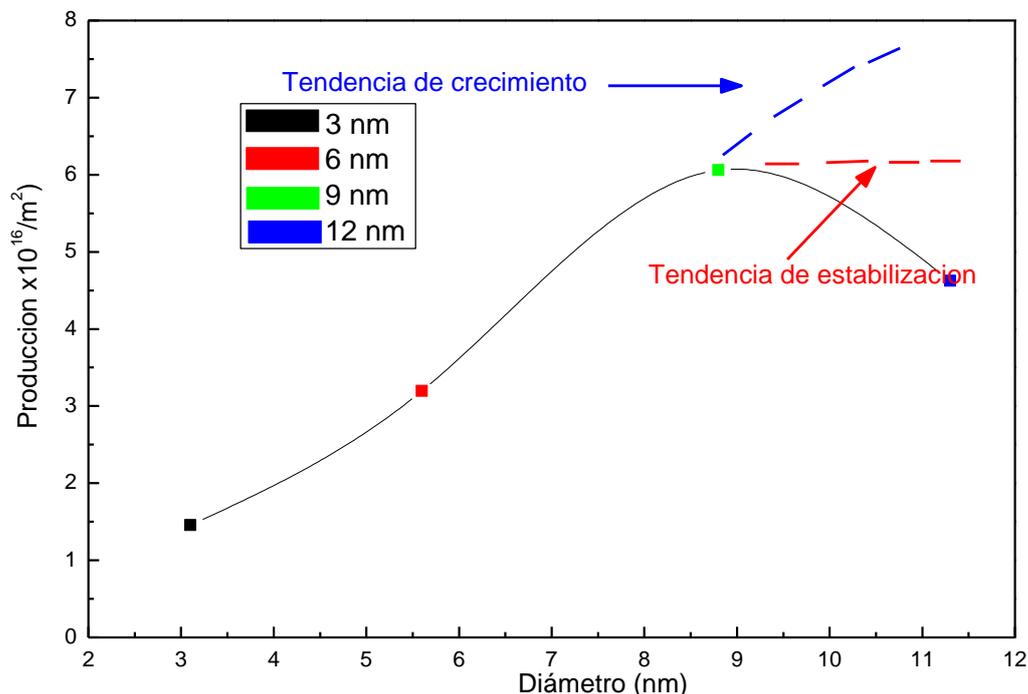


Figura 25: Producción de HC en el estado pseudo- estacionario por área vs. diámetro de partícula.

El único precursor que muestra un comportamiento distinto es el de 12 nm. Una posible interpretación para este resultado podría ser que existe un tamaño preferencial para la STF, ya que después de los 9 nm la producción vuelve a caer. Este resultado no parece muy verosímil.

Como ya fue mencionado, para el Co existe un tamaño donde la producción es máxima, para mayores tamaños esta producción se mantiene constante y para menores se reduce. La única publicación que a nuestro conocimiento existe en la actualidad sobre un estudio de sensibilidad a la estructura utilizando catalizadores de Fe soportado [Mabaso, E.I. (2006)] muestra para el Fe resultados similares a los del Co. Sin embargo estos autores han trabajado con sistemas bastante diferentes a los nuestros: los soportes son amorfos (C y alúmina), los rangos de tamaño de las NPs no son tan estrechos, las variables operativas utilizadas son distintas, etc.

Si nos remitimos al Capítulo 4, podemos ver que las NPs de 3, 6 y 9 nm pudieron ser introducidas satisfactoriamente en los canales del soporte. En cambio, las caracterizaciones realizadas sobre el precursor de 12 nm indicaron que la mayoría

de las NPs quedaron por fuera de los canales. Como consecuencia de esta situación se estaría cometiendo un error en el área total expuesta calculada. Si las NPs estuviesen bien separadas, el área que se calculó sería aproximada a la realidad, pero al estar las NPs en contacto entre si, el área expuesta real debiera ser menor y por lo tanto la producción de HC estaría siendo sub-estimada. Sobre la base de este análisis el comportamiento mas factible para el catalizador de 12 nm sería el de una tendencia de crecimiento en la producción o una tendencia de estabilización en la producción como se muestra en la Figura 25.

## **6.4. Conclusiones**

Se utilizaron los precursores de 3, 6, 9 y 12 nm para ser testeados en la STF.

Los mismos fueron activados en H<sub>2</sub> utilizando la metodología descrita en el capítulo 5. Los catalizadores fueron caracterizados por E.M. utilizando una celda especial que nos permitió controlar la atmósfera y así impedir que las especies se re-oxiden. Los parámetros hiperfinos de los espectros obtenidos nos revelaron que todos los catalizadores contenían solo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a tiempo “cero” de reacción, y que todos tenían porcentajes similares de Fe<sup>+2</sup> difundido en la estructura de la SiO<sub>2</sub> del soporte.

El análisis inicial de los test catalíticos nos muestra que existe sensibilidad al tamaño de partícula y que el catalizador de 9 nm posee mayor producción de hidrocarburos, mayor conversión de CO y menor selectividad hacia metano.

Del análisis minucioso de la selectividad puede observarse que ningún tamaño de partícula posee una selectividad preferencial hacia un corte en particular o hacia el crecimiento de cadena de hidrocarburos, pero a medida que aumentamos el tamaño de partícula se ve un aumento en la relación de parafinas a olefinas con una discontinuidad hacia mayores producciones de parafinas para el catalizador de 6 nm.

Utilizando una cámara de guantes especial que nos permitió controlar la atmosfera ambiental, se pudo analizar cada catalizador usado 48hs en reacción por E.M. Del ajuste de los espectros se observa que todos los catalizadores usados poseen las mismas especies: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, carburos de Fe y Fe<sup>+2</sup> difundido en la estructura de la SiO<sub>2</sub> del soporte. En los catalizadores de 3, 6 y 12 nm los porcentajes de estas especies son similares, pero para el catalizador de 9 nm hay un ligero aumento en el porcentaje de los carburos de Fe.

No se logró medir los sitios activos de los catalizadores “trabajando” por adsorción de CO, por este motivo no fue posible determinar el “TOF” de los catalizadores.

Un estudio semi-empírico de la superficie expuesta de las NPs ajustado por la cantidad “Fe activo” demostró, en forma mas detallada, como la actividad de la SFT posee sensibilidad al tamaño de partícula. A medida que el diámetro de la misma aumenta, se incrementa la actividad. En el catalizador de 12 nm se observa una disminución en la producción de hidrocarburos con respecto al de 9 nm, posiblemente debido a que las NPs no lograron entrar dentro de los canales del soporte, por este motivo en el análisis anterior sub-estimamos esta producción. Esto nos lleva a postular que existirían dos posibles tendencias para tamaños mayores a los 9 nm: la producción de hidrocarburos se estabiliza (tendencia de estabilización) o continuaría creciendo (tendencia de crecimiento).

## **6.5 Referencias**

- 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).
- Dézsi, I., Fetzer, Cs., Gombkötő, Á., Szűcs, I., Gubicza, J., Ungár, T., J. Appl. Phys, 103 (2008) 104312.
- Dietz, W.A., J. Gas Chromatographic 68 (1967).
- Dry, M.E., Appl. Catal. A: General 276 (2004) 1-3
- Dry, M. E., J. Chem. Tech. Biotech. 77 (2001) 43-50.
- Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 1877-1885.
- Friedel, R. A., Anderson, R.B., J. Am. Chem. Soc. 72(5) (1950) 2307.
- Kroschwitz, I., Howe-Grant, M.; Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley & Sons: 4th Ed., New York, (1996).
- Li, S. , Meitzner, G.D., Iglesia, E., J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5743.
- Li, S., Krishnamoorthy, S., Li, A., Meitzner, G. D., Iglesia, E., J. Catal. 206 (2002) 202–217.
- Lin, S.Ch., Phillips, J., J. Appl. Phys. 58 (5) (1985) 1943.
- Mabaso, E. I., van Steen, E., Claeys, M., DGMK/SCI-Conference “Synthesis Gas Chemistry”, October 4-6, 2006, Dresden, Germany
- Mørup, S., Topsøe, H., Appl. Phys. 11 (1976) 63–66.
- Mørup, S., Dumesic, J.A., Topsøe, H., “Applications of Mössbauer Spectroscopy”, vol II, Academic Press, Inc. (1980).

- Murad, E., Johnston, J.H., Iron Oxides and Hydroxides in: G.J. Long (Ed.), Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol. 2, Plenum Publishing Corporation, (1987).
- Peña, M. A., Gómez, J. P., Garcia Fierro, J. L., Appl. Catal. A: General, 144(1-2) (1996) 7-57.
- Pijolat, M., Perrichon, V., Bussiére, P., J. Catal. 107 (1987) 82.
- Rancourt, D. G., J. M. Daniels, Phys. Rev. B, 29,5 (1984) 2410-2414.
- Röper, M., in: W. Keim (Ed.), Catalysis in C1 Chemistry, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, p. 41(1983).
- Rostrup-Nielsen, J.R., Catalytic Steam Reforming. Berlin: Springer-Verlag (1984).
- Rostrup-Nielsen, J. R., Catal. Today, 71(3-4) (2002) 243-247.
- 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.
- Steynberg, A. P., Espinoza, R. L., Jager, B., Vosloo, A. C. Appl. Catal. A:General, 186(1-2) (1999) 41-54.
- Steynberg, A., Dry, M., eds. Fischer-Tropsch Technology, ISBN: 044451354X, (2004).
- Vosloo, A. C., Fuel Proc. Tech., 71(1-3) (2001) 149-155.
- Xu, J., Bartholomew, C.H., J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2392.

# CONCLUSIONES GENERALES

## **Conclusiones generales del trabajo de tesis**

En base a los objetivos planteados en el capítulo 1, se han logrado sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxidos de Fe de 3, 6, 9 y 12 nm utilizando distintas metodologías de trabajo. De las caracterizaciones llevadas a cabo con las técnicas de TEM y DLS puede concluirse que las mismas son monodispersas y uniformes. Además, a partir de los resultados de DRX, dispersión de electrones, E.M. y medidas magnéticas se observa que todas son superparamagnéticas y que la especie presente en todas las muestras sintetizadas es maghemita.

Se han podido sintetizar dos soportes mesoporosos hexagonales de 13 y 18 nm de tamaño de poro utilizando dos co-solventes, ciclohexano y triisopropilbenceno respectivamente como agentes “expansores” de la micela. El análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> nos muestra que ambos poseen una alta superficie específica y un gran volumen de poro, y por DRX se observa que al ir aumentando el tamaño de poro va disminuyendo la estructura periódica hexagonal 2D.

Las NPs pudieron ser introducidas en los canales del soporte mostrando resultados satisfactorios en 3 de las 4 impregnaciones. El análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los precursores de 3, 6 y 9 nm nos revela que tanto la superficie específica como el volumen de poro disminuyen a valores inferiores que los de los respectivos soportes sin impregnar. En cambio, dicha disminución es inferior en el precursor de 12 nm. Las imágenes TEM muestran que un porcentaje importante de estas NPs quedaron fuera de los canales en concordancia con las isotermas de N<sub>2</sub>. Por Mössbauer podemos observar que las especies no cambian luego del proceso de impregnación y por DRX podemos confirmar que los soportes mantienen su estructura.

El precursor de 3 nm, se activó con dos diferentes atmósferas de activación: en H<sub>2</sub> y en H<sub>2</sub>:CO con una relación 2:1. La primera dio como resultado una mayor conversión y una mayor producción de hidrocarburos. Por ello, la activación en H<sub>2</sub> fue elegida como método de activación general en todos los precursores para realizar los test catalíticos. Además, en la activación en H<sub>2</sub> se observó una menor incorporación del Fe<sup>+2</sup> en la estructura de la sílice y un mayor porcentaje de carburos y magnetita. El análisis minucioso de los resultados obtenidos en los tests catalíticos nos permitió determinar que tanto los carburos como la magnetita son necesarios en los sitios activos para alcanzar una mayor actividad en la STF. A partir de estos resultados fue posible plantear un probable mecanismo de disociación del CO no propuesto hasta el momento en la bibliografía.

Todos los precursores fueron activados en H<sub>2</sub> y la caracterización de los catalizadores por E.M. muestra que no ocurrió sinterizado y que en todos existen las mismas especies a tiempo cero de reacción. Cuando se realizaron los test catalíticos en todos los precursores, se pudo analizar la conversión, la producción de HC y la selectividad con respecto al tiempo y al diámetro de partícula. En esta primera instancia se pudo notar una sensibilidad al diámetro de partícula en la actividad en la STF. Además, pudo observarse que a medida que el tamaño de partícula aumenta, existe un incremento lineal de la producción de parafinas con respecto a las olefinas, con excepción del catalizador de 6 nm en el cual dicho incremento resulta mucho más marcado.

Asimismo se intentó realizar la determinación de los sitios activos por adsorción de CO como esta descrito en la bibliografía sin poder obtener resultados concluyentes. No obstante, se caracterizaron los catalizadores usados a las 48hs de reacción por E.M, descartándose de manera indirecta la existencia de sinterizado de las NPs. De los datos obtenidos de esta técnica pudo ajustarse la cantidad de “Fe activo”, ya que parte del Fe se introduce dentro de la estructura de la sílice del soporte, y a partir de los mismos se realizó un análisis semi-empírico del área activa expuesta de cada catalizador. De este análisis queda claro que a medida que el tamaño de cristal de la fase activa aumenta, aumenta la actividad del catalizador, demostrándose la existencia de “sensibilidad a la estructura” en la actividad en la SFT. No pudo concluirse si para tamaños mayores a 9 nm existiría una tendencia a estabilizar la actividad o si puede haber un tamaño de partícula que muestre mayor actividad.

Los presentes resultados demuestran que en el rango de tamaño de cristal de fase activa estudiado (3-12 nm) la SFT presenta sensibilidad a la estructura en la actividad y la relación olefinas/parafinas. En cambio, no parece ser posible modificar los cortes de hidrocarburos producidos o el grado de crecimiento de cadena alcanzado modificando dicho tamaño.

Las conclusiones obtenidas en esta Tesis permiten proponer que resultaría interesante seguir adelante con los estudios sobre este tipo de catalizadores ya que es un área que aparece prácticamente inexplorada en la bibliografía y estos estudios permitirían continuar con la búsqueda de mejoras en la actividad y la selectividad de los catalizadores de Fe utilizados en la SFT. En una próxima etapa los estudios estarían dirigidos a nuevos ensayos para lograr incorporar completamente las nanopartículas de 12 nm en el interior de los poros de la SBA-15 y de ser posible incorporar partículas de un diámetro superior.

# APÉNDICE I

## DETALLES DE LAS MEDIDAS DE DLS-QELS

En las medidas DLS-QLS, se determinó la función de correlación con el tiempo  $G(q,t)$  de la intensidad de luz dispersada en un ángulo de dispersión  $\theta = 90^\circ$  para lo cual se utilizó un goniómetro ALV/CGS-5022F con un correlacionador digital múltiple ALV/CGS-5022F cubriendo un rango de tiempo de  $10^{-6} - 10^3$  s. La fuente de luz fue un láser de Helio/Neón ( $\lambda = 632.8$  nm) operando a 22 mW. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

Bajo condiciones homodinas, válidas para el presente sistema, la función  $G(q,t)$  a un dado vector de onda  $q = (4 \pi n / \lambda) \sin(\theta/2)$  (siendo  $n$  el índice de refracción del medio,  $\lambda$  la longitud de onda en el vacío y  $\theta$  el ángulo de dispersión) está relacionada a la función de correlación deseada del campo eléctrico normalizada de la siguiente manera:

$$G(q,t) = A_\infty \left[ 1 + f^* |\alpha g(q,t)|^2 \right] \quad (1)$$

donde  $f^*$  es un factor instrumental,  $\alpha$  es la fracción de la intensidad total dispersada  $I(q)$  que proviene de fluctuaciones en la polarizabilidad óptica con tiempos de correlación mayores que aproximadamente  $10^{-6}$  s y  $A_\infty$  es la línea de base medida a largos tiempos de decaimiento.

El haz del rayo láser incidente fue polarizado en dirección perpendicular al plano de dispersión.  $I(q)$  es la componente isotrópica de la luz dispersada debido a fluctuaciones de densidad y de concentración, siendo el primer efecto, en principio, mucho más rápido.

Los parámetros característicos de relajación son extraídos llevando a cabo la inversa de la transformada de Laplace (ILT) de la función  $G(q,t)$  medida, suponiendo una superposición de exponenciales.

$$G^{1/2}(q,t) \approx \alpha g(q,t) = \int_0^\infty L(\ln \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d(\ln \tau) \quad (2)$$

donde  $L(\ln \tau)$  es la intensidad de la distribución ponderada de los tiempos de relajación. La ecuación de Stokes-Einstein relaciona los radios hidrodinámicos de la partícula,  $R_h$ , con el tiempo de relajación  $\tau$ , de la siguiente manera:

$$R_h = \frac{k_B T q^2 \tau}{6\pi\eta} \quad (3)$$

Donde  $K_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $\eta$  es la viscosidad del solvente.

Un análisis por expansión de cumulantes de la función de correlación de intensidad dispersada se utiliza para obtener el tiempo de relajación promedio y un índice de polidispersidad  $\Delta$ . El método es apropiado cuando  $\Delta \leq 0,3$ , de lo contrario, otros métodos deben ser seleccionados [Xu, R, 2002]. Muestras polidispersas muestran generalmente una distribución de tiempos de relajación con un pico en torno a un valor medio, pero distribuciones multimodales son frecuentemente encontradas.

Xu, R, *Particle Characterization: Light Scattering Methods* ed. Kluger (New York, Academic Publ.) 2002 .

# APÉNDICE II

## ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

## Espectroscopia Mössbauer

A diferencia de otras técnicas, la espectroscopia 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 ( $\gamma$ ) sin pérdida de energía en el sólido en el que está inmerso el núcleo implicado. Esto permite ver las transiciones que ocurren a nivel nuclear, las cuales están afectadas por la interacción entre el núcleo y los electrones extranucleares (conocidas como interacciones hiperfinas).

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

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

La absorción o emisión nuclear de rayos  $\gamma$  ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados, debido a la pérdida de energía por efectos de retroceso. Puede afirmarse, entonces, que para que exista efecto Mössbauer, es decir para que un cuanto emitido por un núcleo sea absorbido de manera resonante por otro, la pérdida de energía de retroceso debe ser eliminada. Esto es posible cuando el núcleo emisor y el absorbente están “anclados” dentro de la estructura de un sólido. Así, el momento de retroceso no se transfiere a un solo núcleo, sino que se transfiere a todo el cristal, por lo que resulta prácticamente despreciable gracias al gran número de átomos que lo componen. Pero, incluso estando los átomos rígidamente enlazados en el sólido, el retroceso nuclear puede cambiar la energía interna de la red produciéndose una excitación a nivel del estado fonónico de la red con lo cual la absorción resonante tampoco ocurre. Mössbauer descubrió que, bajo determinadas condiciones, el núcleo en la red puede experimentar transiciones energéticas sin crear ni aniquilar fonones, por lo que la emisión-absorción  $\gamma$  ocurre de manera resonante.

Una segunda condición que debe cumplirse para observar el efecto Mössbauer es que se necesitan núcleos que en el estado excitado actúen como fuente de los cuantos  $\gamma$ . En el caso del  $^{57}\text{Fe}$  se utiliza como fuente emisora el  $^{57}\text{Co}$ . Este isótopo decae, con un período de semidesintegración de 270 días, a un estado excitado de  $^{57}\text{Fe}$ , el cual decae rápidamente (con una vida media de  $\cong 10^{-8}\text{s}$ ) generando el

cuanto  $\gamma$  de 14.4 keV necesario para producir la absorción resonante en la muestra a estudiar. Puede verse, entonces, que una nueva condición necesaria para observar el efecto es que el isótopo de la fuente decaiga al estado excitado del núcleo que se desea estudiar, de manera lo suficientemente lenta para que el experimento sea factible y luego deberá desexcitarse lo más rápidamente posible para que el ancho de las líneas de absorción sea mínimo.

Sólo un número limitado de elementos satisfacen las condiciones favorables para el efecto Mössbauer. En el área de catálisis, los elementos más importantes que cumplen estos requerimientos son Fe, Sn, Sb, Ru, Ir y Pt.

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

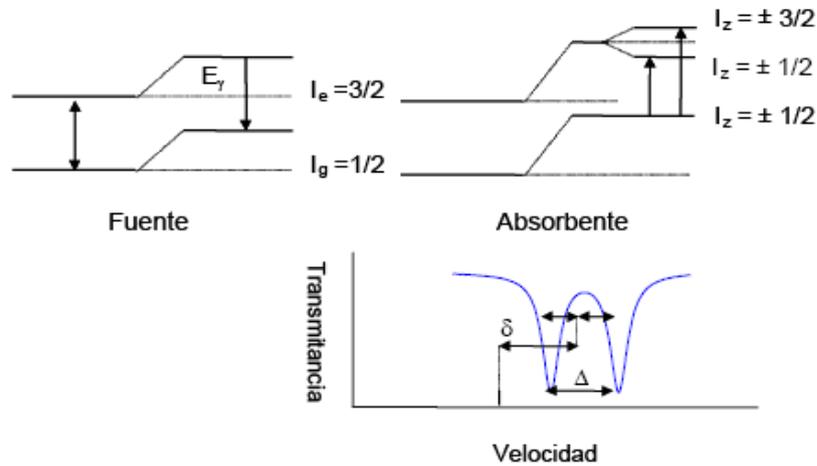
Normalmente los núcleos se encuentran acoplados a su entorno bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del mismo átomo o por cationes vecinos, que producen pequeñas alteraciones en los niveles de energía nucleares. Estas interacciones en las que participan los núcleos se denominan interacciones hiperfinas y pueden medirse a partir de la espectroscopia Mössbauer. Los parámetros más importantes que se pueden medir con esta técnica, provenientes de estas interacciones son el corrimiento isomérico (IS o  $\delta$ , en mm/s), el desdoblamiento cuadrupolar (QS o  $\Delta$ , en mm/s) y el desdoblamiento magnético o campo hiperfino magnético (H, en Tesla):

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

El desdoblamiento cuadrupolar eléctrico ( $\Delta$ ): resulta de la interacción

entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear y el gradiente de campo eléctrico en el núcleo. En el caso de un isótopo con un estado excitado  $I_e = 3/2$ , como  $^{57}\text{Fe}$  o  $^{119}\text{Sn}$ , el estado excitado se desdobra en dos subniveles,  $m_1 = \pm 1/2$  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

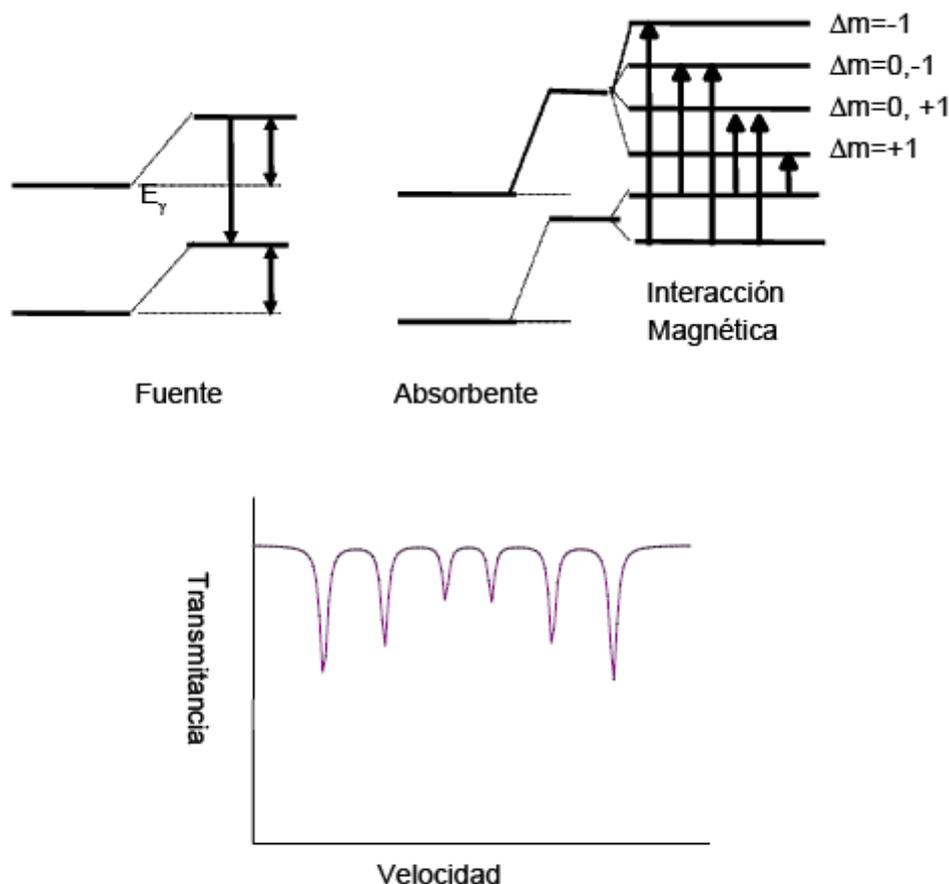
reglas de selección (ver Figura 1). La separación entre estas dos líneas recibe el nombre de desdoblamiento cuadrupolar y aporta información acerca del estado de oxidación, número de coordinación y geometría del sitio de la red cristalina en el cual se encuentra el núcleo absorbente.



**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  $^{57}\text{Fe}$ , para la emisión o absorción de cuantos de energía de 14.4 eV, según la regla de selección sólo son permitidas 6 transiciones dipolares magnéticas que aparecen en el espectro Mössbauer correspondiente como un sextete (ver Figura 2).

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  $I_e=3/2$ .

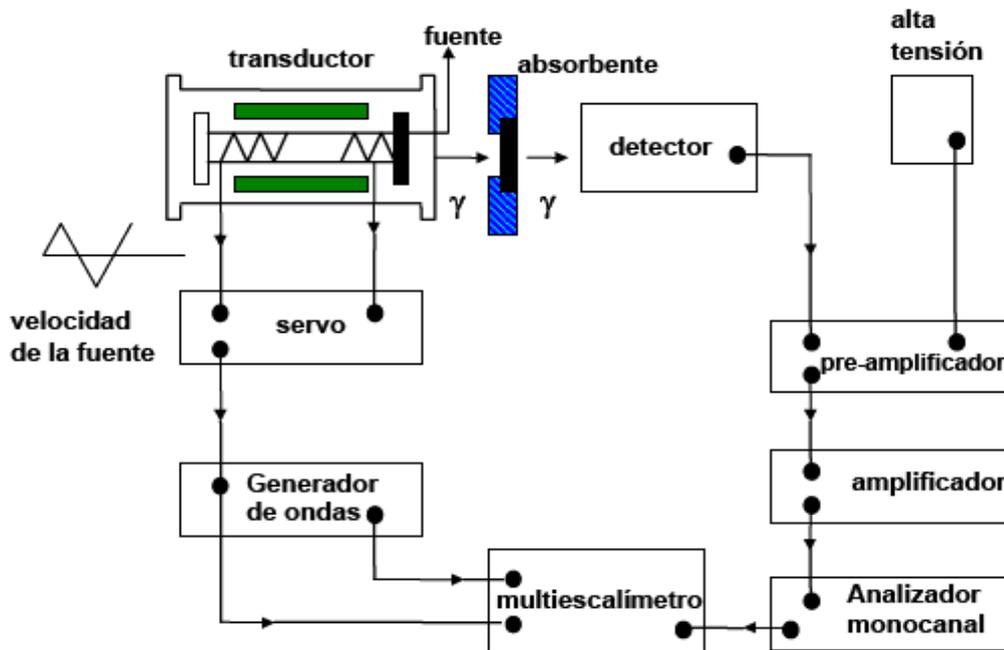
### **Equipo Utilizado:**

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  $^{57}\text{Co}$  difundido en una matriz de Rh. Para las medidas a temperatura ambiente (298 K), los absorbentes se prepararon para proporcionar una densidad efectiva de hierro natural de  $10 \text{ mg/cm}^2$ . 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

## Referencias

- 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).