



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química-Física Aplicada

Efecto de la incorporación del óxido de cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis Fischer-Tropsch

MEMORIA

Para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



Francisco José Pérez Alonso

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2006



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química-Física Aplicada

Efecto de la incorporación del óxido de cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis Fischer-Tropsch

MEMORIA

Para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Francisco José Pérez

Alonso

Instituto de Catálisis y
Petroleoquímica

Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

Madrid, 2006



Francisco José Pérez Alonso

Efecto de la incorporación del óxido de cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis Fischer-Tropsch

MEMORIA

Para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Dirigida por:

Dr. Jose Luis García Fierro

Profesor de Investigación
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2006

Contenido:

<u>Resumen de la Tesis Doctoral</u>	- 5 -
<u>Capítulo 1. Introducción</u>	- 13 -
<u>Capítulo 2. Objetivos</u>	- 69 -
<u>Capítulo 3. Técnicas experimentales</u>	- 75 -
<u>Capítulo 4. Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch</u>	- 125 -
<u>Capítulo 5. Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch</u> ...	- 173 -
<u>Capítulo 6. Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch</u> ...	- 229 -
<u>Capítulo 7. Efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂</u>	- 279 -
<u>Capítulo 8. Conclusiones</u>	- 297 -
<u>Apéndices</u>	- 305 -

Resumen de la Tesis Doctoral

En la actualidad existe un interés creciente en la producción de combustibles limpios a partir de gas de síntesis mediante la síntesis Fischer-Tropsch (FT). En las últimas décadas, este interés se ha orientado preferentemente hacia la producción de diesel a partir de gas natural (proceso GTL) con el objetivo de paliar el estancamiento (o descenso) de las reservas probadas de petróleo. A ello hay que añadir el hecho de que en los últimos años han surgido nuevas implicaciones en el esquema energético de los países desarrollados que han permitido desarrollar no sólo el proceso GTL sino también los procesos CTL y BTL, que usan como materia prima para obtener el gas de síntesis el carbón y la biomasa.

En este escenario los catalizadores de Fe tienen un gran atractivo y vigencia debido principalmente a su reactividad. Así, cuando el gas de síntesis se obtiene a partir de carbón o biomasa, además de una relación H_2/CO menor a la estequiométrica, puede contener una gran cantidad de dióxido de carbono con lo que sería deseable desarrollar catalizadores FT que además sean activos en la reacción de hidrogenación de CO_2 . Esta opción evitaría la etapa de purificación del gas de síntesis. En este sentido, los catalizadores de Fe tienen un potencial extraordinario ya que son los únicos capaces de trabajar con relaciones de H_2/CO menores a la estequiométrica y son los más adecuados para hidrogenar CO_2 . Esto se debe a que son activos en la reacción WGS lo que permite incrementar la cantidad de H_2 en el caso del gas de síntesis con relación H_2/CO menor que 2. Además permiten en la reacción de hidrogenación de CO_2 , transformar el CO_2 en CO. Por otra parte, los catalizadores de Fe son los únicos capaces de inducir una alta selectividad a olefinas que son una de las materias primas claves en la industria química.

Se conoce con cierto detalle que el óxido de cerio (c-CeO₂) actúa como promotor en la reacción de WGS debido principalmente a las propiedades redox del par CeO₂-Ce₂O₃. Por esta razón, el c-CeO₂ se presenta como un promotor potencial de los catalizadores de Fe, activos en la reacción WGS, potenciando su uso tanto en la hidrogenación de CO₂ como con gas de síntesis producido con una baja relación H₂/CO.

Además en la última década se han realizado muy pocos trabajos acerca del efecto de promotores de tierras raras en la actividad catalítica para la síntesis FT y la verdadera implicación del Ce en el comportamiento catalítico de catalizadores basados en Fe en la síntesis FT así como su impacto en la reacción de hidrogenación de CO₂ no se ha establecido todavía.

Todas las motivaciones anteriores hacen que en la presente Tesis Doctoral se estudie el efecto de la adición de Ce a catalizadores de Fe en la síntesis Fischer-Tropsch.

En una **primera etapa** de la Tesis Doctoral se aborda el estudio sistemático del efecto de la adición de Ce en diferentes concentraciones a un catalizador de Fe. Para ello se preparan varios catalizadores Fe-Ce con diferentes relaciones atómicas Ce/Fe (0/100, 5/95, 15/85, 50/50 y 100/0) mediante el método de coprecipitación y de mezcla física. Los distintos óxidos preparados se caracterizan detalladamente mediante diversas técnicas entre las que se incluyen difracción de rayos X, espectroscopia Raman, isoterma de adsorción física de N₂, DTA y espectroscopia Mössbauer. Se observa que los sólidos preparados por el método de coprecipitación forman disoluciones sólidas en las que el Fe o el Ce se disuelven en estructuras de c-CeO₂ o α-Fe₂O₃, respectivamente. La concentración de cada una de ellas depende de la concentración relativa de los iones Fe y Ce. Para una concentración de Ce igual o mayor del 15 % del total de los átomos metálicos se observa mayoritariamente la formación de una disolución sólida con estructura de c-CeO₂. Los materiales preparados por mezcla física no forman estos óxidos mixtos y presentan propiedades estructurales mezcla de los óxidos puros de c-CeO₂ y α-Fe₂O₃. La formación de estos óxidos mixtos con estructura

c-CeO₂ o α -Fe₂O₃, es una consecuencia directa del desarrollo de una interacción Fe-O-Ce. Finalmente, se estudia el comportamiento catalítico de estos sistemas en la síntesis Fischer-Tropsch. Se observa que la actividad catalítica en este proceso viene determinada por la interacción Fe-O-Ce desarrollada en los precursores óxidos preparados por coprecipitación. En los catalizadores donde se desarrolla esta interacción, se observa una actividad catalítica superior en el estado estacionario y un mayor carácter olefínico de los productos formados. La naturaleza exacta de la interacción Fe-Ce en el catalizador final no se puede describir por la interacción Fe-O-Ce, pero el centro catalítico viene evidentemente influenciado por la interacción y, por tanto, es diferente al centro activo desarrollado en los catalizadores preparados por mezcla física. Además, se observa que dentro de los catalizadores Fe-Ce, aquéllos en los que la interacción Fe-O-Ce se manifiesta en su forma oxidada en la formación de una disolución sólida con estructura de c-CeO₂ presentan una mayor actividad catalítica por gramo de Fe.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, en una **segunda etapa** de la Tesis Doctoral se estudian nuevos métodos de preparación de precursores de catalizadores Fe-Ce con el fin de optimizar la interacción Fe-O-Ce. Así, se preparan catalizadores Fe-Ce con una concentración atómica de Ce de 5 % por diferentes métodos siguiendo dos estrategias: coprecipitación variando el procedimiento para controlar el pH y usando microemulsiones, e impregnación del óxido de Fe con una sal de Ce. Estos sistemas se comparan entre sí y también con una muestra análoga preparada por mezcla física. Los diferentes sistemas óxidos preparados se caracterizaron exhaustivamente por diversas técnicas al igual que en la etapa anterior, poniendo especial atención en la naturaleza de la interacción Fe-O-Ce. Los resultados obtenidos indicaron que los métodos de preparación en los que se crea un contacto microscópico entre los precursores de Fe y de Ce, provocan la formación de sólidos que presentan interacciones Fe-Ce. Se encuentran dos tipos de interacciones Fe-Ce. Una de ellas consiste en la formación de una disolución sólida con estructura de α -Fe₂O₃, tal y como ya se

había observado en la etapa anterior de investigación, mientras que la otra se relaciona con la formación de pequeñas partículas de óxidos de Fe(III) amorfos con estructura similar a la ferrihidrita o pequeñas partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuya sinterización y transformación en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se ha visto impedida por la presencia de microcristales de c-CeO₂ en su superficie. En cualquiera de los dos casos, dichas interacciones ocurren a través de la formación de puentes Fe-O-Ce. El tipo de interacción y la extensión en la que se dan dependen del método de preparación de cada muestra. Otro aspecto importante indicativo de la presencia de una interacción Fe-O-Ce es la presencia de Ce(III) en la superficie de todos los óxidos estudiados, con excepción del preparado por mezcla física y una de las muestras preparadas por coprecipitación con control de pH mediante pH-stato.

Se estudia el comportamiento catalítico de estos sistemas en la síntesis Fischer-Tropsch y se observa una relación directa entre la presencia de una interacción Fe-O-Ce y/o la estabilización de Ce(III) en la superficie de la fase precursora de los catalizadores con la activación más rápida del catalizador además de una actividad catalítica más elevada en la síntesis FT. En primera instancia, la presencia de Ce(III) en la superficie podría indicar que la actividad catalítica observada para los catalizadores Fe-Ce se relaciona con la formación de un nuevo centro activo en el que las propiedades redox del par Ce(III)/Ce(IV) favorecen la disociación del CO. Por último, se destaca el hecho de que en los catalizadores promovidos por Ce se detecta un aumento de la olefinicidad de los productos y una mayor selectividad a fracciones pesadas lo que indica una promoción química similar a la observada para un aditivo básico, aunque otras propiedades características de este tipo de promoción como es una mayor selectividad a CO₂ no se observan en estos catalizadores.

A partir de los resultados anteriores, en una **tercera etapa** de investigación se estudian los catalizadores Fe-Ce preparados por impregnación que presentan propiedades catalíticas similares en régimen estacionario de la síntesis Fischer-Tropsch pero que muestran diferentes episodios cinéticos hasta que se alcanza. Los catalizadores se caracterizan mediante diversas técnicas

después de diferentes tiempos de reacción y se identifican las fases presentes, tanto en el seno como en la superficie del catalizador, comparando los resultados con los de un catalizador de Fe que no contiene Ce.

La adición de Ce a catalizadores de Fe, como ya se ha indicado, provoca un aumento de la actividad catalítica, en términos de una activación más rápida para alcanzar el estado estacionario y un mayor nivel de actividad. Por otro lado, la adición de Ce también resulta en una menor actividad en las primeras horas de reacción. Esta menor actividad encontrada en los primeros episodios se relaciona directamente con un retardo del proceso de carburización de los catalizadores que contienen Ce, que establece a su vez, una relación directa entre el grado de carburización del catalizador y la actividad catalítica en la síntesis FT.

Por otro lado, en las primeras horas de reacción se observa un descenso progresivo de la actividad catalítica para todos los catalizadores. Para los catalizadores que contienen Ce este descenso es menor en el tiempo y se relaciona con el proceso de carburización de los mismos. Para el catalizador que no contiene Ce, ya carburizado en el primer tiempo de reacción estudiado, el descenso de actividad catalítica en las primeras 42 horas de reacción se relaciona directamente con la formación de depósitos carbonosos de naturaleza grafitica.

Para todos los catalizadores se estudian las diferentes especies carbonosas presentes en la superficie del catalizador a distintos tiempos de reacción. A partir de 7 h de reacción se observa una relación directa entre la presencia de C_β (especies poliméricas de 2-3 átomos de carbono) y la actividad catalítica en la síntesis FT.

En el caso del catalizador que no contiene Ce se encontró un aumento de la presencia de especies de C_β a partir de 42 h de reacción, cuando se produce la evolución completa de la estructura de Fe_3C a $\chi-Fe_{2.5}C$ y la estabilización de la formación de depósitos carbonosos de tipo grafitico. La adición de Ce propicia la formación de especies C_β , independientemente de la fase de carburo de Fe presente, provocando, por tanto, un aumento anterior en el tiempo de la actividad catalítica.

En la última etapa de la investigación se estudia el efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2 . En primer lugar, se establece el método de activación más adecuado para la síntesis FT (previa a la reacción de hidrogenación de CO_2) con el fin de encontrar que método determina un periodo de inducción más corto para alcanzar el estado estacionario en dicha reacción. En este sentido, el pretratamiento con CO provoca una activación más rápida de los catalizadores estudiados en relación al pretratamiento con H_2 . Cuando la activación se realiza con CO el catalizador que no contiene Ce presenta propiedades catalíticas similares en el estado estacionario de la síntesis FT al preparado por impregnación que si lo contiene, con la única diferencia que alcanzó el estado estacionario 40 h después. Estos resultados delimitan el efecto de la adición de Ce al hecho de que provoca una activación más rápida en la síntesis FT. Por tanto, el CO se usa como gas reductor en el método de activación de la síntesis FT que se realiza con anterioridad a la reacción de hidrogenación de CO_2 .

Después del periodo de inducción en la síntesis FT, en el que ambos catalizadores alcanzan el estado estacionario, se estudia su comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de CO_2 . Las propiedades catalíticas resultan muy similares tanto para el catalizador que contenía Ce como para el 100Fe. La conversión de CO_2 se mantiene constante en todo el periodo estudiado (120 h) y no se observa desactivación ni variaciones importantes en la selectividad a las distintas fracciones de producto en ninguno de los catalizadores estudiados.

1. Introducción

1 Introducción

1.1.	<u>Obtención de combustibles sintéticos. Procesos GTL (Gas-To-Liquids), CTL (Coal-To-Liquids) y BTL (Biomass-To-Liquids)</u>	- 14 -
1.2.	<u>Producción del gas de síntesis</u>	- 23 -
1.3.	<u>La síntesis de Fischer-Tropsch</u>	- 28 -
	1.3.1. Definición y reacciones principales.....	- 28 -
	1.3.2. Desarrollo histórico	- 29 -
	1.3.3. Cinética del proceso y distribución de productos (distribución Anderson-Schulz-Flory).....	- 32 -
	1.3.4. Mecanismo de reacción	- 36 -
	1.3.4.1. <i>Síntesis de Fischer-Tropsch</i>	- 37 -
	1.3.4.2. <i>Reacción del Gas de Agua (WGS)</i>	- 40 -
	1.3.5. Mejora de los productos obtenidos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch.....	- 42 -
	1.3.6. Sistemas catalíticos	- 44 -
	1.3.6.1. <i>Catalizadores de Co</i>	- 45 -
	1.3.6.2. <i>Catalizadores de Fe</i>	- 46 -
	1.3.6.2.1. <i>Fases activas en catalizadores basados en Fe</i>	- 48 -
1.4.	<u>Importancia de los catalizadores de Fe en la síntesis FT</u>	- 50 -
1.5.	<u>Efecto del Ce como promotor en la reacción de hidrogenación de CO y CO₂</u>	- 54 -
	1.5.1. Uso e importancia de los óxidos de cerio en catálisis	- 54 -
	1.5.2. Ce(III) como fase activa en la reacción de hidrogenación de CO	- 56 -
	1.5.3. Efecto promotor del Ce y de tierras raras en la síntesis FT	- 57 -
1.6.	<u>Bibliografía</u>	- 59 -

1

Introducción

1.1. Obtención de combustibles sintéticos. Procesos GTL (Gas-To-Liquids), CTL (Coal-To-Liquids) y BTL (Biomass-To-Liquids)

En la actualidad, el petróleo es la fuente principal de la producción de productos químicos y combustibles. Una posible alternativa al uso del petróleo para este propósito es el proceso GTL (*Gas-To-Liquids*). El proceso GTL incluye un conjunto de reacciones y operaciones químicas que transforman el gas natural, cuyo componente mayoritario es el metano, en diferentes tipos de combustibles líquidos y productos químicos de gran versatilidad para la industria. El metano es la materia prima en la que se basa la tecnología GTL, una variante de ésta consiste en la utilización de carbón (proceso CTL, *Coal-To-Liquids*), o biomasa (proceso BTL, *Biomass-To-Liquids*) para la obtención de los combustibles.

La tecnología GTL es una realidad. Actualmente dos compañías la han implantado a nivel industrial (Sasol en Sudáfrica y Shell en Malasia), y otras más la están implantando en áreas donde las reservas de gas natural son importantes. Empresas del sector del petróleo y petroquímico como ExxonMobil, British Petroleum, Syntroleum, Chevron, etc., están destinando importantes recursos para el desarrollo de este proceso y algunas de ellas se encuentran en la fase de construcción de la planta industrial (1). Tal como se ha indicado, la motivación principal de este proceso es la fabricación de combustibles líquidos sintéticos sustitutivos del petróleo, sin embargo han surgido nuevas implicaciones en el

esquema energético de los países desarrollados que han hecho que no sólo el proceso GTL, sino también los procesos CTL y BTL ganen en importancia. El desarrollo de cada uno de estos tres procesos puede explicarse teniendo en cuenta los siguientes factores:

- (a) las reservas mundiales de combustibles fósiles
- (b) la localización de dichas reservas
- (c) la demanda de combustibles limpios
- (d) desarrollo sostenible, cambio climático y reducción de las emisiones de CO₂
- (e) fuente energética transitoria hacia una economía energética basada en el hidrógeno

(a) Reservas de combustibles fósiles. Aunque los datos dependen en gran medida de la fuente consultada, se estima que las reservas mundiales de carbón y gas natural son más abundantes que las de petróleo. Según las estimaciones de la compañía British Petroleum, en el mundo, a finales del año 2004 la relación entre las reservas probadas y la producción en ese año, era de casi cinco veces mayor para el carbón y de casi el doble para el gas natural en relación al petróleo (2) (ver **Figura 1. 1**). Esta manera de expresar las reservas de combustibles fósiles proporciona una idea del tiempo que las mismas se alargarían si la producción se mantuviera al mismo nivel, con lo que las reservas de carbón y gas natural tendrían una duración temporal de casi cinco y dos veces, respectivamente, superior a las de petróleo. Además, cada año se descubren nuevas reservas de gas natural, mientras que las correspondientes de petróleo están prácticamente estancadas. En un futuro no muy lejano se espera que el uso de gas natural adquiera una gran importancia en el sector energético como fuente primaria de carbono, en el que la tecnología GTL será un proceso esencial. Por otra parte, el hecho de que las grandes reservas de carbón existan en lugares como China, India, Australia, Sudáfrica y los Estados Unidos, unido a los avances importantes en las tecnologías de combustión limpia, apunta hacia un uso

razonablemente atractivo, y sobre todo prolongado, del carbón como fuente de energía fósil. Las emisiones masivas de CO₂, SO₂ y NO_x inherentes a la combustión del carbón lo relegan respecto a otros combustibles, a menos que no se apliquen las técnicas de captura de estos contaminantes gaseosos en las corrientes post-combustión. No obstante, la co-producción de combustibles líquidos mediante el proceso CTL y electricidad mediante ciclo combinado se ha propuesto recientemente como una solución limpia y eficiente (3).

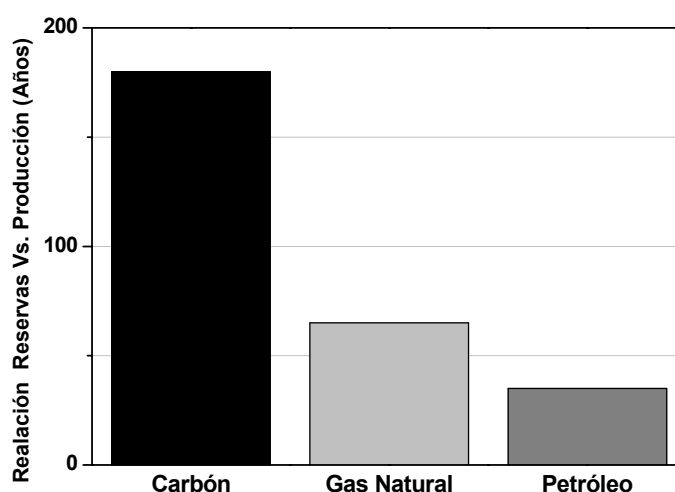


Figura 1. 1. Relación de las reservas frente a la producción de combustibles fósiles en el mundo, a finales del año 2004

(b) Localización de las reservas. Los principales países consumidores de gas natural se encuentran localizados en Europa y América del Norte, mientras que las principales reservas mundiales de gas natural están concentradas en los países de Oriente Medio, Rusia y norte de África. El transporte del gas natural desde las zonas de producción hasta los países de consumo requiere un proceso físico de licuefacción muy costoso, lo que limita esta opción. En cambio, la “licuefacción química” a través de la tecnología GTL reduce drásticamente los

costes del transporte. Otro aspecto importante a tener en cuenta es que las reservas de gas natural no están geográficamente tan localizadas como las de petróleo, y además los países productores son políticamente más estables que los productores de petróleo.

Desde el punto de vista de la tecnología CTL, el hecho de que las grandes reservas de carbón se encuentren en países eminentemente consumidores como Estados Unidos o China, hace que el desarrollo de esta tecnología se haga cada vez más interesante para disminuir la fuerte dependencia energética del petróleo. Una planta de ciclo combinado para la co-producción de combustibles líquidos y electricidad a partir de carbón (3) se encuentra en fase de desarrollo en China. A ello hay que añadir la producción continuada de combustibles líquidos y productos químicos a partir de carbón en las instalaciones de Sasol en Sudáfrica. Se reseña el hecho de que la tecnología CTL es actualmente más costosa que la GTL, si bien tuvo vigencia en Sudáfrica a lo largo de más de 50 años debido a que la explotación de carbón en minas a cielo abierto reducía en cierta medida los costes de producción, garantizando prácticamente el autoabastecimiento del mercado de combustibles de este país. Además, ha sido el principal exportador de ceras (*n*-parafinas de cadena larga, C₂₄-C₃₀) de gran calidad.

(c) Combustibles limpios. Los combustibles de automoción derivados de la destilación del petróleo contienen, en general, niveles elevados de hidrocarburos aromáticos y compuestos con heteroátomos de nitrógeno y azufre. Además los nuevos pozos de petróleo poseen cada vez mas productos no deseados. Todos estos compuestos son fuente de contaminación adicional a las propias emisiones de CO₂. Por tanto, se hace imprescindible llevar a cabo en las refinerías diferentes procesos para su eliminación (hidrodesaromatización, hidrodeshidrogenación e hidrodeshulfuración). Las legislaciones ambientales se van haciendo cada vez menos permisivas en este punto. Así, tal como se observa en la **Tabla 1. 1**, en la Unión Europea en los próximos años el nivel máximo autorizado de azufre en gasolina y gasoil debe disminuirse drásticamente (4). Todo esto supone que los procesos de purificación de los combustibles son cada vez más complejos y

costosos. En cambio, a través de los procesos GTL, CTL y BTL se obtiene una mezcla limpia de hidrocarburos, sin aromáticos ni compuestos con nitrógeno o azufre.

Tabla 1. 1. Evolución del contenido máximo de S (ppm) en la Unión Europea.

Combustible	1994	1996	2000	2005	2011
Gasolina 95/85, CEN228	1000	500	150	50	10
Gasoil, CEN590	2000	500	350	50	10

(d) Desarrollo sostenible, cambio climático y reducción de emisiones de CO₂. Para prevenir el cambio climático provocado por la actividad humana se necesita un drástico descenso de la emisión de gases de efecto invernadero tal y como se ha establecido en el Protocolo de Kyoto. Las energías renovables deben jugar un papel importante en este objetivo y la biomasa, que la generan las plantas en la naturaleza mediante el proceso de fotosíntesis de estructuras complejas [-CH₂O-]_n a partir de CO₂ y H₂O, resulta una alternativa extraordinariamente atractiva frente a los combustibles fósiles para fijar y reciclar el CO₂, producto final de la combustión. Se ha puesto de relieve en estudios recientes (5, 6) que el uso de la tecnología BTL para la obtención de combustibles sintéticos es una prometedora alternativa a los combustibles convencionales procedentes del petróleo. Esto es particularmente relevante ya que se calcula que aproximadamente el 20 % de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico provienen del sector del transporte (7), con lo que el desarrollo de este proceso reduciría enormemente dichas emisiones. Por otra parte la Comisión Europea, según una directiva del 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 (8). Teniendo en cuenta que los costes estimados de producción de combustibles sintéticos a partir de biomasa son comparables o incluso menores que los del bio-diesel o los del bio-etanol (9), el desarrollo de la

tecnología BTL adquiere una dimensión en todos los esquemas energéticos de un futuro próximo.

(e) Fuente energética transitoria, hacia una economía basada en el hidrógeno. Las tendencias actuales indican que el futuro del aprovechamiento energético pasa por el empleo del hidrógeno como vector de transferencia de energía (10). Actualmente, el precursor más utilizado en la producción de hidrógeno es el gas natural. Sin embargo, asumiendo que las tecnologías actuales de aprovechamiento de energía están basadas en el petróleo y sus derivados, se hace necesaria una etapa de transición (ver **Figura 1. 2**). La fabricación de combustibles líquidos a partir de metano o biomasa reduce sustancialmente las emisiones contaminantes con respecto a los destilados medios. Además, el hecho que la ingeniería de automoción desarrollada para los motores diesel sea casi tan eficiente como las pilas de combustible, indica que tanto los combustibles sintéticos provenientes de fuentes renovables como el hidrógeno, pueden coexistir en el mercado energético, ambos como combustibles limpios (11-13). Por esta razón, los procesos GTL y BTL pueden jugar un papel fundamental en la transición, e incluso como alternativa, hacia la “era del hidrógeno”, tal como se esquematiza en la **Figura 1. 2**. Como ya se ha indicado anteriormente, la necesidad de alcanzar los objetivos de Kyoto, es un factor de presión hacia el interés en la biomasa, y además que ésta no sólo se considere como una opción transitoria sino como la fuente de energía renovable mas importante para el siglo que acaba de comenzar (14,15).

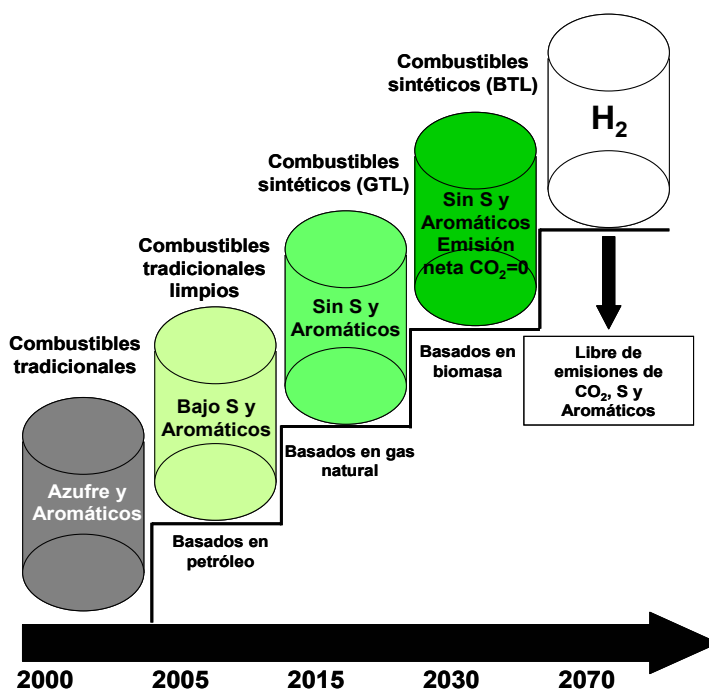


Figura 1. 2. Evolución tecnológica de los combustibles y predicción para el futuro (10)

En las tecnologías GTL, CTL y BTL 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, ceras y diferentes compuestos oxigenados. Este proceso consta de tres etapas: (a), producción de gas de síntesis; (b), síntesis Fischer-Tropsch (FT); y (c), purificación y mejora de los productos de reacción. Estos tres pasos se representan esquemáticamente en la **Figura 1. 3.**

Tabla 1. 2. Nombre y composición de los productos obtenidos a partir del craqueo del crudo (18)

Nombre	Componentes
Gas de refinería (fuel gas)	C ₁ -C ₂
Gases licuados del petróleo (LPG)	C ₃ -C ₄
Gasolina	C ₅ -C ₁₂
Nafta	C ₈ -C ₁₂
Keroseno (jet fuel)	C ₁₁ -C ₁₃
Gasóleo (fuel oil)	C ₁₃ -C ₁₇
Destilados medios (light gas oil)	C ₁₀ -C ₂₀
Ceras blandas	C ₁₉ -C ₂₃
Ceras medias	C ₂₄ -C ₃₅
Ceras duras	C ₃₅₊

1.2. Producción del gas de síntesis

En un primer paso, el carbón, la biomasa o el gas natural se convierte en gas de síntesis, denominado también syngas (“*synthesis gas*”), que es una mezcla gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno, en la que la relación molar H₂/CO depende de la fuente carbono. Usualmente se alcanzan relaciones molares H₂/CO próximas a 3 utilizando gas natural, próximas a 2 con biomasa y próximas a 1 con carbón. A lo largo de los años la materia prima para su obtención ha variado dependiendo de varios factores. Así, a lo largo de la década 1935-1945 en Alemania se utilizó el carbón debido a la reserva abundante de este precursor fósil y también a la inaccesibilidad del petróleo. Una situación análoga ocurrió en Sudáfrica a partir de 1955, donde incluso se sigue aplicando comercialmente en la actualidad. La situación ha cambiado en la actualidad de manera que el gas de síntesis se produce a partir del gas natural puesto que es la opción mas usada, fundamentalmente por razones económicas y de regulaciones de emisiones de CO₂ (19). La biomasa aún no se utiliza comercialmente para la obtención de gas de síntesis pero recientemente se ha demostrado su aplicación a escala de laboratorio (20).

La tecnología predominante para la producción de gas de síntesis es el reformado de metano con vapor de agua (“*steam reforming*”). En este proceso, una mezcla de metano y vapor de agua se hace reaccionar en un catalizador de Ni, a temperaturas en el intervalo 1073-1173 K y presión de operación de 1-3 MPa, y se forma monóxido de carbono e hidrógeno conforme a la reacción:



Aun siendo la opción más utilizada, esta vía de producción de gas de síntesis posee una serie de desventajas. El reformado de metano con vapor es una reacción altamente endotérmica, es decir, requiere del aporte de gran cantidad de energía, y la velocidad de la reacción viene determinada por la velocidad de aporte de calor desde el exterior de los tubos en los que se encuentra el catalizador y por donde circula mezcla de CH₄ y H₂O. Además, la

relación molar H_2/CO que se obtiene (próxima a 3) es demasiado elevada como para utilizarla directamente en el reactor de síntesis Fischer-Tropsch convencional.

Una alternativa a esta tecnología es la oxidación parcial de metano. En este proceso, se hace reaccionar una mezcla de metano y oxígeno puro en la relación molar $CH_4/O_2 = 2$ sobre un catalizador metálico, que usualmente es níquel o sobre un metal noble (Rh), en el intervalo de temperatura 1073-1173 K (21, 22). Esta reacción puede llevarse a cabo por vía puramente térmica, en ausencia de catalizador, si bien las temperaturas resultantes son mucho más elevadas (1573-1773 K):



En la generación de gas de síntesis conforme a la reacción [1. 2] se pueden producir puntos calientes en el lecho catalítico como consecuencia de las altas temperaturas empleadas y del carácter exotérmico de la reacción.

El reformado de metano y la oxidación parcial (catalítica) producen gas de síntesis de diferentes composiciones. El reformado de metano proporciona un gas de síntesis con una mayor relación H_2/CO . Independientemente de la metodología usada para preparar el gas de síntesis, la relación H_2/CO se puede modificar dentro de ciertos límites cambiando las condiciones del proceso (23). Ni el reformado de metano ni la oxidación parcial producen un gas de síntesis de composición ideal para aplicación industrial en la síntesis de hidrocarburos conforme a la reacción Fischer-Tropsch. La relación H_2/CO empleada en los reactores FT industriales es próxima a 2.15, que es sustancialmente inferior a la obtenida por reformado con vapor y ligeramente superior a obtenida por oxidación parcial. Una posible solución a este problema consiste en acoplar los dos procesos. De este modo, el reformado y la oxidación parcial se pueden realizar de forma paralela para originar un gas de síntesis de composición ajustada, de manera que al mezclar las corrientes de generadas por cada uno de los dos reactores, se obtenga la composición óptima deseada. Otra alternativa 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 de oxidación parcial. En la actualidad, el reformado autotérmico (con sus diferentes variantes) parece ser la mejor alternativa a escala industrial para la obtención del gas de síntesis (24).

El proceso de reformado de metano con dióxido de carbono, conocido como reformado seco ("*dry reforming*"), constituye una posibilidad para la producción de gas de síntesis rico en CO (relación molar H₂/CO = 1), que puede ser recomendable para la producción de hidrocarburos de alto peso molecular (25). La reacción es, al igual que el reformado con vapor, un proceso fuertemente endotérmico:



Este proceso también puede usarse para reducir las emisiones de CO₂ y CH₄, dos gases que contribuyen al efecto invernadero (26, 27), siempre que el CO se utilice como reactivo en otro proceso (carbonilación de compuestos orgánicos). No obstante, el reformado seco proporciona una relación molar H₂/CO demasiado baja como para poder alimentarla directamente en un reactor de síntesis Fischer-Tropsch convencional.

Otro proceso bien establecido para la obtención de gas de síntesis es la gasificación de carbón, biomasa o cualquier fuente de carbón, usando vapor de agua y un oxidante.



Aunque, en principio, esta opción es la menos deseable ambientalmente, puede ser rentable económicamente en aquellas zonas donde existan abundantes reservas disponibles de carbón, tal como ocurre con las tres plantas que Sasol mantiene operativas en Sudáfrica (28). Además, esta tecnología que históricamente se ha considerado como "sucia", en la actualidad está emergiendo como un proceso versátil y eficiente en muchas áreas (29). Así, la gasificación de

carbón, conforme a la ecuación [1.4], se presenta como un proceso ideal para valorizar residuos y productos secundarios de otros procesos y como ya se ha indicado para el uso de fuentes renovables como la biomasa. Además la tecnología de la gasificación permite el desarrollo de procesos energéticamente eficaces que incluyen la coproducción de hidrógeno y electricidad además de la captura del CO₂ emitido, por lo que resulta ambientalmente muy atractivo (30).

Un aspecto importante de esta tecnología, es que el gas de síntesis así obtenido necesita ser suficientemente puro, libre de contaminantes como H₂S, NH₄, CS₂, HCN y partículas para evitar el envenenamiento de los catalizadores utilizados en el reactor en el que se realiza la síntesis de Fischer-Tropsch (31). Por otra parte la relación H₂/CO obtenida mediante esta tecnología es de 0.7 (18) cuando la materia prima es carbón y entre 0.8 y 1.6 (31), cuando el gas de síntesis se produce a partir de biomasa. Por tanto es necesario el uso de una corriente extra de hidrógeno para obtener la relación adecuada de H₂/CO o la presencia de un reactor donde se lleve a cabo la reacción de gas de agua (WGS) que permita obtener la relación molar H₂/CO adecuada. Otra posibilidad es el uso de catalizadores de Fischer-Tropsch basados en hierro, activos en esta misma reacción del gas de agua (WGS) que permitan de igual manera el aumento de la relación H₂/CO durante la propia reacción como posteriormente se pormenorizará. Mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua se convierte el CO del gas de síntesis en hidrógeno adicional:



En líneas generales, la producción del gas de síntesis purificado en una planta comercial de tecnología GTL supone aproximadamente el 60% del coste global de la misma (32), lo que da idea de la importancia extraordinaria de esta etapa a la hora de evaluar la viabilidad económica de una planta. La investigación en torno al proceso de obtención de gas de síntesis está orientada fundamentalmente a reducir el coste energético del proceso, maximizando la eficiencia energética de las plantas, desarrollando procesos de ciclo combinado en

el caso de las tecnologías CTL y BTL, y desarrollando nuevos catalizadores que operen a temperatura tan baja como sea posible en el caso de la tecnología GTL.

El dióxido de carbono es un producto secundario en los procesos de producción de gas de síntesis, con una concentración media en el gas de salida de 7-15% vol. en función del proceso utilizado en el reformado de metano. La concentración de CO₂ resulta superior cuando la temperatura a la que se realiza el reformado es más baja (12). En la gasificación del carbón este porcentaje puede aumentar hasta 50% (33) y cuando se utiliza biomasa, dependiendo del tipo de materia prima y del gasificador, puede alcanzar el 29 % (34). Habitualmente se suele eliminar del gas producido mediante captura, condensación y almacenamiento. Este proceso no es deseable desde el punto de vista ambiental porque no elimina el problema de la presencia de CO₂, solamente traslada las emisiones de emplazamiento. A ello se debe añadir el hecho de que la eliminación del dióxido de carbono es un proceso costoso que supone aproximadamente el 15% del coste de producción (35) por lo que es deseable reducir al máximo su producción o también desarrollar nuevos sistemas catalíticos que realicen la síntesis FT y también que sean capaces de hidrogenar directamente el dióxido de carbono. Por esta vía no sería preciso el paso de purificación del gas de síntesis antes de entrar en el reactor de síntesis Fischer-Tropsch.

A modo de conclusión, se puede indicar que el modo de producción del gas de síntesis conforma a la tecnología de producción de combustibles sintéticos, determina en gran medida el diseño de los catalizadores que se utilizan en el paso de síntesis FT y, por tanto, las actuaciones y desarrollos que se realicen en esta dirección, tal como se perfilará en los capítulos siguientes.

1.3. La síntesis de Fischer-Tropsch

1.3.1. Definición y reacciones principales

La síntesis de hidrocarburos a partir del gas de síntesis, conocida como la síntesis Fischer-Tropsch (FT), es después de 70 años de vigencia (36, 37) una ruta muy atractiva para la producción de combustibles limpios y como fuente de productos químicos y, por tanto, constituye el paso más importante dentro de los procesos GTL, CTL y BTL. La síntesis FT es un complejo entramado de reacciones primarias y secundarias, y puede compararse a una reacción de polimerización en la que la unidad monomérica superficial $-CH_2-$ se forma *in situ* sobre la superficie del catalizador a partir del monóxido de carbono e hidrógeno.

En la síntesis FT se obtiene una mezcla compleja de hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, y también productos oxigenados (alcoholes, aldehídos y ésteres), aunque los mayoritarios son parafinas lineales y α -olefinas. Los hidrocarburos obtenidos, con punto de ebullición en el rango de gasolina y diesel, son de alta calidad debido a que no presentan heteroátomos (S, N), no contienen estructuras poliaromáticas y la fracción de destilado medio presenta un índice de cetano elevado. Las reacciones que participan en la síntesis FT son numerosas y complejas, las más importantes se resumen en la **Tabla 1. 3** (38).

Tabla 1. 3. Principales reacciones en la síntesis Fischer-Tropsch

Reacciones principales	
Parafinas	$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Olefinas	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
Reacción del gas de agua (WGS)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
Reacciones laterales	
Alcoholes	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$
Reacción de Boudouard	$2CO \rightarrow C + CO_2$
Modificación del catalizador	
Oxidación/Reducción del catalizador	a. $M_xO_y + yH_2 \rightleftharpoons xM + yH_2O$ b. $M_xO_y + yCO \rightleftharpoons xM + yCO_2$
Formación de carburos	$xM + yC \rightarrow M_xC_y$

1.3.2. Desarrollo histórico

La historia de la síntesis Fischer-Tropsch comienza en el año 1902 con el descubrimiento por parte de Sabatier y Senderens (39) de la formación de metano a partir de hidrógeno y monóxido de carbono con catalizadores de níquel y cobalto. En 1913, la empresa BASF obtuvo varias patentes (40, 41) sobre la preparación de hidrocarburos y compuestos oxigenados por hidrogenación de CO a alta presión con catalizadores tipo óxido. En el año 1923, Fischer y Tropsch desarrollan un proceso que proporcionaba importantes cantidades de hidrocarburos de alto peso molecular con catalizadores de hierro promovido (42). Entre los años 1933 y 1936 se realizaron ensayos de planta piloto en la compañía Ruhrchemie AG con catalizadores de cobalto que operaban a presión atmosférica, resultando en la primera planta comercial Fischer-Tropsch en Alemania en el año 1937, capaz de producir 200,000 toneladas de combustible al año. Durante los años 1940-1945 se introdujeron algunas mejoras en el proceso Fischer-Tropsch, como el aumento de la presión de la reacción (1.5-2.5 MPa) y una mayor eficiencia del reactor; además, se sustituyó el catalizador de cobalto por uno mejorado de hierro. Todos estos esfuerzos se tradujeron en nuevas plantas de Fischer-Tropsch, alcanzándose una producción anual de 600,000 toneladas de productos (46% de gasolina, 23% de diesel, 3% de lubricantes y 28% de ceras) a finales del año 1944 (43).

A partir de 1945 las plantas FT existentes en Alemania se cerraron debido al destrozo y deterioro de las instalaciones. Además, el proceso FT dejó de ser

rentable debido a la caída del precio del crudo como consecuencia del descubrimiento de gran cantidad de yacimientos petrolíferos. Todo ello supuso el abandono en la investigación sobre este proceso. No obstante, en el año 1954 se desarrolló en Sasolburg (Sudáfrica) una planta comercial denominada Sasol I, que utilizaba carbón como precursor de carbono para la obtención e hidrocarburos líquidos con catalizadores de hierro y que permanece operativa en la actualidad. Esta planta surge como resultado del coste reducido de la explotación de carbón en minas a cielo abierto en este país surafricano y también de la necesidad por motivos políticos de un autoabastecimiento ineludible de combustibles líquidos.

La crisis mundial del petróleo en 1973 permitió concluir a los países desarrollados la necesidad de búsqueda de fuentes energéticas alternativas al petróleo. Una de las opciones resultantes de la exploración de distintas alternativas fue la reactivación y nuevo impulso en la investigación del proceso FT orientado a la producción de combustibles sintéticos. Este empuje renovado permanece hasta la actualidad, tal como queda reflejado en las plantas industriales operativas abiertas en los últimos años y en las previsiones de construcción en un futuro no muy lejano (44).

En la **Tabla 1. 4** se muestran las principales compañías involucradas en la actualidad en el proceso de producción de combustible sintéticos mediante la síntesis Fischer-Tropsch, así como la capacidad de producción y los planes de expansión para los próximos años (1) (45-47).

Tabla 1. 4. Principales compañías involucradas en la síntesis de Fischer-Tropsch para obtención de combustibles sintéticos y productos químicos

Compañía	País	Capacidad (barriles/día)	Fuente syngas	Estado
<i>Sasol</i>	Sudáfrica	150,000	Carbón	Operativo
	China	2 x 80,000	"	estudio
	Australia	30,000	G. N ^a	estudio
	Nigeria	34,000	"	construcción
	Qatar	34,000	"	estudio
<i>Shell</i>	Malasia	12,500	G. N.	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
<i>Shell; Choren</i>	Alemania	300	Biomasa	estudio
<i>Mossgas</i>	Sudáfrica	22,500	G. N.	operativo
<i>EniTechnologie</i>	Italia	20	G. N.	operativo
<i>BP</i>	USA	300	G. N.	construcción
<i>Rentech</i>	USA	1,000	G. N.	construcción
	Sudáfrica	10,000	"	estudio
	Bolivia	10,000	"	estudio
<i>Rentech; Pertamina</i>	Indonesia	15,000	G. N.	estudio
<i>Syntroleum</i>	USA	70	G. N.	construcción
	Australia	11,500	"	construcción
	Chile	10,000	"	estudio
	Perú	5,000	"	estudio
<i>Gazprom; Syntroleum</i>	Rusia	13,500	G. N.	estudio
<i>Repsol-YPF; Syntroleum</i>	Bolivia	13,500	G. N.	estudio
	Bolivia	90,000	"	estudio
<i>ExxonMobil</i>	Qatar	90,000	G. N.	estudio
<i>Conoco</i>	Qatar	60,000	G. N.	estudio
	USA	400	"	construcción

^aGas Natural

1.3.3. Cinética del proceso y distribución de productos (distribución Anderson-Schulz-Flory)

En los primeros trabajos desarrollados por Fischer y Tropsch en la década de los veinte, se consideró que la formación de la cadena de hidrocarburo se desarrollaba a partir de la sucesiva adición de átomos de carbono, es decir de una reacción de polimerización. Posteriormente, basándose en los modelos cinéticos propuestos por Schulz (48), (49) y Flory (50) para reacciones de polimerización, Anderson (51) introdujo un modelo que trata de explicar la distribución de productos de la síntesis Fischer-Tropsch. Este modelo, conocido como Anderson-Schulz-Flory o ASF, ajusta la síntesis Fischer-Tropsch a una reacción de polimerización simple, donde la distribución de productos depende de un único parámetro α , denominado probabilidad de crecimiento y que determina el crecimiento de la cadena. Sin embargo, esto no es más que un formalismo, pues las unidades poliméricas se forman in situ sobre la superficie del catalizador a partir de H_2 y CO. No obstante, este modelo consigue obtener una buena descripción de los productos formados. Como ya se indicó anteriormente, en la síntesis FT se forma una mezcla multicomponente de hidrocarburos en la que los productos principales son n-parafinas y α -olefinas. Dependiendo de las condiciones de operación y de los sistemas catalíticos, también pueden obtenerse productos oxigenados (alcoholes, aldehídos, ésteres) y hidrocarburos ramificados. Según la distribución ASF y asumiendo que todos los productos se forman a partir de un mismo intermedio superficial (52), la distribución de los productos de reacción (parafina, olefina, alcohol) con un mismo número de átomos n, viene determinada por la siguiente expresión:

$$W_n = n \cdot (1-\alpha)^2 \cdot \alpha_{n-1} \quad [1.6]$$

Donde n es: número de átomos de carbono de una cadena; W_n es la fracción en peso de cadenas con n átomos de carbono; α es la probabilidad de crecimiento de cadena para pasar de n a n+1 átomos de carbono. La ecuación [1.6] suele escribirse en forma logarítmica:

$$\log \frac{W_n}{n} = n \cdot (\log \alpha) + \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \quad [1. 7]$$

La probabilidad de crecimiento de cadena o parámetro α determina la distribución de productos. En la práctica, α depende de la longitud de la cadena, y viene definido por la siguiente expresión:

$$\alpha_n = \frac{\sum_{i=n+1}^{\infty} \phi_i}{\sum_{i=n}^{\infty} \phi_i} = \frac{k_{p,n}}{k_{p,n} + k_{t,n}} \quad [1. 8]$$

Donde $k_{p,n}$ es la velocidad de propagación o crecimiento de la cadena de n átomos de carbono; $k_{t,n}$ es la velocidad de terminación de la cadena de n átomos de carbono; y ϕ_n es la fracción molar del producto de n átomos de carbono. El valor de α puede determinarse experimentalmente a partir de la pendiente de la recta obtenida al representar $\log(W_n/n)$ frente a n (ecuación [1. 7]). A menudo, se usa la probabilidad de terminación (β_n) en lugar de la probabilidad de crecimiento para explicar la distribución de productos:

$$\beta_n = \phi_n \left/ \sum_{i=n+1}^{\infty} \phi_i \right. = \frac{k_{t,n}}{k_{p,n}} = \frac{1-\alpha_n}{\alpha_n} \quad [1. 9]$$

La ecuación [1. 6] implica que la síntesis Fischer-Tropsch no es selectiva a un único producto de reacción o a un rango específico de número de carbonos, siendo el metano la única excepción, el cual puede producirse con una selectividad del 100% ($\alpha = 0$). La selectividad hacia diversos grupos de productos en función de la probabilidad de crecimiento de cadena α , a partir de un valor de $\alpha = 0.6$, se representa en la **Figura 1. 4**.

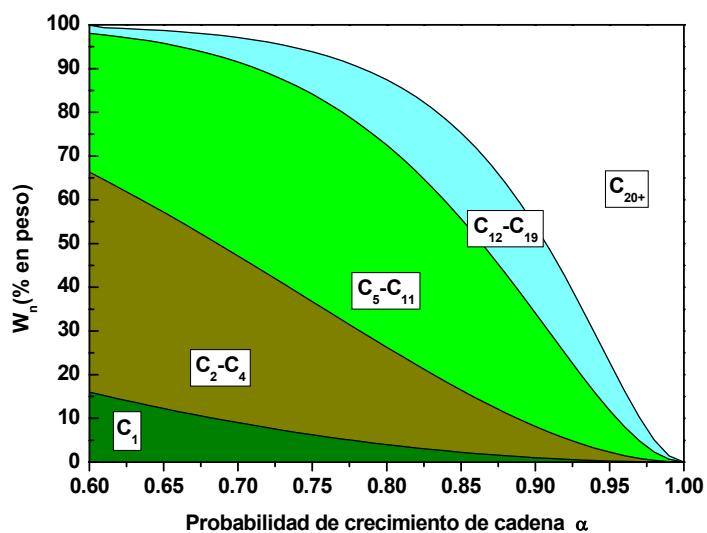


Figura 1. 4. Distribución de productos en función del parámetro α .

No obstante, existe la posibilidad de controlar, dentro de ciertos límites, la composición de la mezcla de productos obtenida modificando las condiciones de reacción o el catalizador, algo en lo que se incidirá más adelante en relación a la composición del catalizador. En la **Tabla 1. 5** se muestra un resumen de la influencia de algunas variables experimentales en la conversión y distribución de productos.

Tabla 1. 5. Efecto de las condiciones de reacción en la distribución de productos en relación al aumento de la variable

Variable	α^a	$C_n^=/C_n^b$	S_{C1}^c	X_{CO}^d
↑ Temperatura	↓	*	↑	↑
↑ Presión	↑	*	↓	↑
↑ Relación H ₂ /CO	↓	↓	↑	↑
↑ Tiempo de residencia	↑	↓	?	?

^aProbabilidad de crecimiento de cadena

^bRelación olefinas/parafinas

^cSelectividad hacia metano

^dConversión de CO

^eRelación compleja dependiente de la composición del catalizador

Se ha indicado anteriormente que la síntesis Fischer-Tropsch es una reacción de polimerización, si bien esta afirmación no debe considerarse estrictamente como tal. En primer lugar, el monómero tiene que formarse in situ sobre la superficie del catalizador a partir de las moléculas de CO e H₂. En segundo lugar, las velocidades de las reacciones superficiales dependen del tamaño de la cadena para el caso de los hidrocarburos C₁-C₄. Por último, los productos de la reacción pueden sufrir reacciones secundarias que influyen en la distribución global. Estos fenómenos provocan que las desviaciones de la distribución ASF sean tantas que puedan considerarse más regla que excepción. Las principales desviaciones de este modelo son:

(a) Selectividad hacia metano anormalmente alta para la inmensa mayoría de sistemas catalíticos y condiciones de reacción (38, 53, 54). En este sentido, se ha puesto de relieve que la probabilidad de terminación a CH₄ resulta 5-20 veces superior que la probabilidad de terminación a parafinas (55). Una explicación posible de esta desviación es la participación de fenómenos de transferencia de calor y de materia en el interior de los poros del catalizador. Se ha documentado que las limitaciones difusionales tienen como resultado el aumento de la velocidad

de terminación hacia CH_4 , que está favorecido termodinámicamente (56). Además, como la reacción FT es altamente exotérmica, los puntos calientes que se desarrollan en el catalizador producen necesariamente una disminución del parámetro de crecimiento de cadena (56, 57).

(b) Selectividad hacia etileno anormalmente baja y anormalmente alta hacia etano, lo que suele relacionarse con reacciones secundarias del etileno, tales como: incorporación del etileno en cadenas de crecimiento (58) (59), re-adsorción rápida del etileno (60-62), hidrogenólisis (61) e hidrogenación de etileno a etano (62-64).

(c) Probabilidad de crecimiento de la cadena dependiente del tamaño de la misma, originando una selectividad mayor de la esperada para los hidrocarburos más pesados, debido a la participación de las reacciones secundarias. La hidrogenación secundaria aumenta con el número de átomos de carbono debido al enlace de adsorción más fuerte con la superficie. Los resultados indican que los centros superficiales responsables del crecimiento de cadena producen preferentemente olefinas y, en una menor extensión, parafinas. Las olefinas producidas pueden hidrogenarse una vez que se re-adsorben sobre centros de hidrogenación, si bien las reacciones de craqueo de la propia olefina no parecen probables (65). La reacción de inserción de olefinas invierte el paso de terminación de cadena y produce un aumento de la probabilidad de crecimiento de cadena al mismo tiempo que decrece el contenido de olefinas en los productos. En este sentido, Schulz y cols. (66, 67) introdujeron un modelo cinético en el que los parámetros que determinan la distribución de productos dependen de la longitud de la cadena.

1.3.4. Mecanismo de reacción

A continuación se explica el mecanismo de las dos reacciones principales implicadas en este proceso (ver **Tabla 1. 3**): la síntesis de Fischer-Tropsch y la reacción del gas de agua.

1.3.4.1. Síntesis de Fischer-Tropsch

La síntesis Fischer-Tropsch se asemeja a una reacción de polimerización con los siguientes pasos: (a), adsorción de reactivos; (b), iniciación de la cadena; (c), crecimiento de cadena; (d), terminación de la cadena; (e), desorción de productos; y (f), re-adsorción y posterior reacción de dichos productos.

La distribución de productos descrita en el apartado anterior demuestra la naturaleza polimérica de la síntesis FT, pero en la actualidad aún persiste una gran controversia acerca de la naturaleza del monómero y más concretamente el camino que sigue el crecimiento de la cadena de hidrocarburo. En la bibliografía existen revisiones extensas del mecanismo de la síntesis Fischer-Tropsch (33, 68-70). A continuación se explican brevemente los tres principales mecanismos de reacción propuestos:

(a) Mecanismo de carburos. Fue propuesto por los mismos investigadores que dan nombre a esta reacción, Fischer y Tropsch (36). El primer paso de la reacción es la adsorción disociativa del monóxido de carbono en la superficie del catalizador, que da lugar a un carburo metálico que posteriormente se transforma en las especies $M-CH_x$. La inserción en el enlace metal-carbono de otra especie vecina similar tiene como resultado la formación de un hidrocarburo con más átomos de carbono. El crecimiento de cadena puede interrumpirse por adición o eliminación de hidrógeno originando la correspondiente parafina u olefina, respectivamente. Este mecanismo no explica la formación de compuestos oxigenados (alcoholes y aldehídos).

(b) Mecanismo de hidroxi-carbenos. Según este mecanismo, propuesto por Kummer (71), el crecimiento de cadena se produce por condensación de dos especies hidroxi-carbeno ($M-CHOH$) con la eliminación de agua. Las especies superficiales $M-CHOH$ se forman por hidrogenación parcial de una molécula de CO adsorbida en forma no disociativa. Este modelo explica la formación de hidrocarburos y compuestos oxigenados.

(c) Mecanismo de inserción de CO. Conforme a este mecanismo, propuesto por Pichler y Schulz (72), el crecimiento de cadena tiene lugar por inserción de un intermedio carbonílico (M-CO) en un enlace metal-cadena alquílica.

Estos tres mecanismos comparten una importante característica común: la presencia de una única especie responsable del crecimiento de cadena (CH_2 , CHOH y CO). Ninguno de estos mecanismos es capaz de explicar por sí sólo la gran diversidad de productos que se forman en la síntesis Fischer-Tropsch, por lo que algunos investigadores han propuesto otros mecanismos donde intervienen más de un intermedio de reacción. Así, según la propuesta de Dry (23), los hidrocarburos se producen por inserción de unidades $-\text{CH}_2-$ en cadenas alquílicas, mientras que la inserción de CO produce los compuestos oxigenados. En la **Figura 1. 5** se muestra un esquema del mecanismo de reacción propuesto por Dry (23), que tiene actualmente una amplia aceptación. Biloen y Sachtler (73) han propuesto mecanismos similares.

Además de las reacciones primarias explicadas mediante los mecanismos anteriores, muchos otros análisis mecanísticos indican la presencia de reacciones secundarias durante la síntesis de FT. Dichas reacciones se definen como aquellas que siguen a la readsorción de productos primarios en nuevos centros superficiales antes de abandonar el reactor (38). Los productos primarios que se readsorben son las α -olefinas y las reacciones secundarias que son susceptibles de originarse a partir de estos productos son las siguientes: (i), Isomerización a olefinas internas; (ii), craqueo e hidrogenólisis; (iii), hidrogenación a parafina; (iv), inserción dentro de una cadena de crecimiento; y (v), inicio de una nueva cadena:

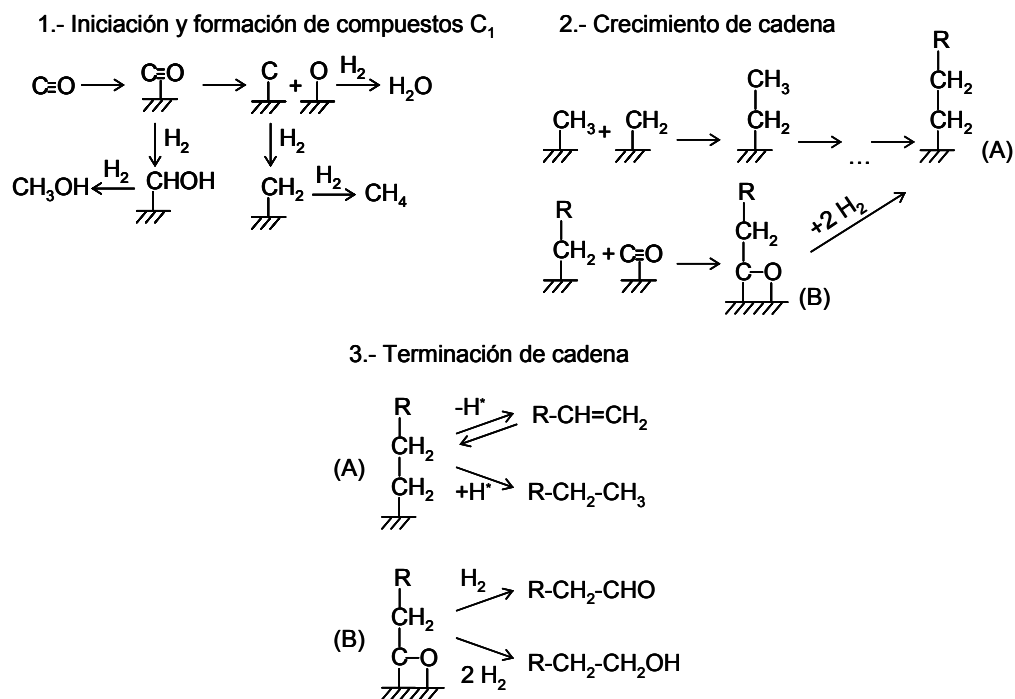
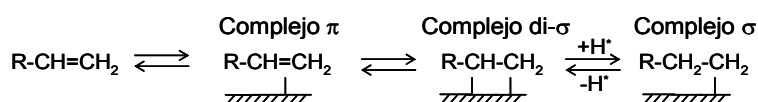


Figura 1. 5. Mecanismo propuesto por Dry (21) para la reacción de Fischer-Tropsch.

Schulz y cols. (66) establecieron un posible mecanismo para las reacciones de hidrogenación a parafinas e isomerización a olefinas internas de las α -olefinas tras su readsorción, a partir de reacciones de desplazamiento del doble enlace, tal como se esquematiza en la **Figura 1. 6.**

1.- Readsorción de olefinas



2.- Hidrogenación a n-parafinas y crecimiento de cadena

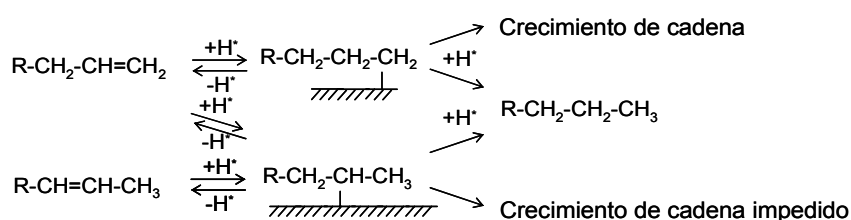


Figura 1. 6. Representación esquemática del mecanismo por el cual las olefinas son reabsorbidas y dan lugar a parafinas mediante reacciones secundarias.

Aquellas reacciones secundarias en las que se altera el número de átomos de carbono del producto primario (craqueo, hidrogenólisis, inserción en cadena de crecimiento e iniciación de nueva cadena de crecimiento) afectan obviamente a la distribución de productos. Por tanto, estas reacciones como ya se ha indicado en el apartado 1.3.3 son responsables, en parte, de las desviaciones observadas en la distribución ASF.

1.3.4.2. Reacción del Gas de Agua (WGS)

En el estudio del mecanismo de la síntesis FT es muy importante considerar también el de la reacción del gas de agua (ver **Tabla 1. 3**), ya que es una reacción principal en el proceso. El estudio de la reacción WGS es imprescindible para los catalizadores de Fe ya que estos sistemas son activos en la reacción. Por el contrario, otros sistemas catalíticos tales como Co y Ru apenas presentan actividad en la reacción WGS (74). Considerando que en esta Tesis Doctoral se estudian los catalizadores de Fe, el estudio detallado de esta reacción resulta especialmente importante. Además, esta reacción adquiere una relevancia

especial cuando se emplea un gas de síntesis con una relación H_2/CO menor que la estequiométrica debido a que la propia reacción WGS permite aumentar la concentración de H_2 y así posibilita el aumento de la relación H_2/CO hasta aproximarla a las condiciones ideales. La reacción WGS es una reacción en equilibrio, con lo que su desplazamiento dependerá de la temperatura.

Se han propuesto varios mecanismos para la reacción de WGS. Los numerosos estudios de esta reacción llevados a cabo sobre catalizadores soportados de hierro y cobalto sugieren la intervención de especies formiato en la superficie catalítica como intermedios de la reacción (69). Como se observa en la **Figura 1. 7 A**, las especies formiato pueden formarse por reacción entre especies hidróxido (formadas por la descomposición del agua) o agua y monóxido de carbono, en la fase gas o en el estado adsorbido. El intermedio formiato se descompone a dióxido de carbono, el cuál puede permanecer adsorbido o pasar a la fase gaseosa. Otros autores (75) han sugerido un mecanismo más viable, en conjunción con la síntesis FT sobre catalizadores de Fe, por el cual el CO tanto en fase adsorbida como en fase gas se oxida directamente a CO_2 (ver **Figura 1. 7 B**). Así, el oxígeno intermedio puede provenir de la disociación del H_2O o del CO. En definitiva, la oxidación directa de CO ocurre mediante un mecanismo redox en el que el H_2O oxida la superficie con la formación de H_2 y el CO consecutivamente la reduce produciendo CO_2 .

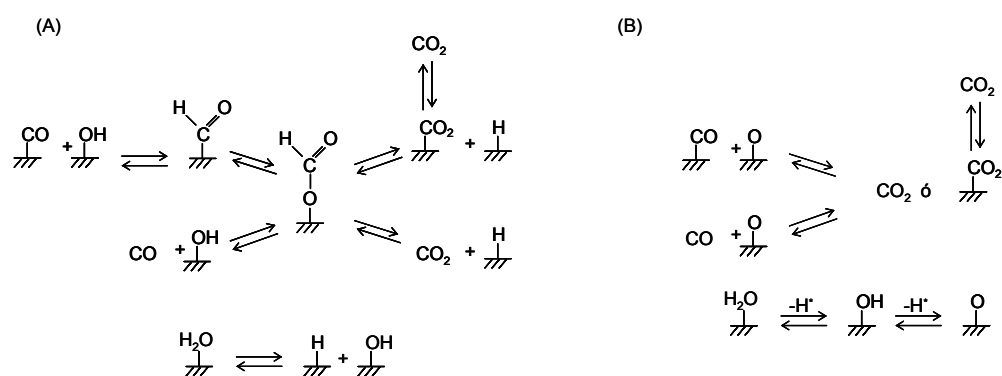


Figura 1. 7. Mecanismos propuestos para la reacción del gas de agua vía formación de especies formiato (A) o vía oxidación directa (B). (Adaptado de (76))

Retwisch y Dumesic (77) estudiaron la reacción de WGS sobre varios catalizadores máxicos y soportados de Fe. Estos autores pudieron concluir que la reacción ocurre mediante el mecanismo de oxidación directa del CO sobre los catalizadores máxicos, mientras que la reacción transcurre a través de especies intermedias de tipo formiato sobre los catalizadores soportados, debido a la limitación de los cationes de Fe a cambiar su estado de oxidación en estos sistemas.

1.3.5. Mejora de los productos obtenidos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch

Como ya se indicó en el apartado 1.1 (ver **Figura 1. 3**), los compuestos obtenidos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch requieren una etapa posterior de purificación y mejora de manera que resulten comercialmente atractivos y competitivos. Sasol, una de las compañías junto a Shell, que ha desarrollado la tecnología de síntesis de hidrocarburos vía FT a escala comercial (ver **Tabla 1. 4**), ha marcado la pauta en el desarrollo comercial del proceso en función del producto requerido (78-80). Particularmente, ha desarrollado dos tipos de procesos en función del tipo de producto que se desea obtener:

- Proceso a alta temperatura (*High Temperature Fischer-Tropsch*) (HTFT):
Baja probabilidad de crecimiento de cadena (α).
- Proceso a baja temperatura (*Low Temperature Fischer-Tropsch*) (LTFT):
Alta probabilidad de crecimiento de cadena (α).

Los productos que se obtienen son distintos cuando varía la temperatura de operación durante la reacción de síntesis FT y, por tanto, también los procesos de mejora de los mismos. En la **Tabla 1. 6** se adjuntan las selectividades a las diferentes fracciones de producto en función de la temperatura del proceso.

Tabla 1. 6. Selectividades a los diferentes productos para los procesos de baja α y alta α

Producto	LTFT, %	HTFT, %
Metano	4	7
C ₂ -C ₄ (olefinas y parafinas)	8 (50 ^a)	30 (80 ^a)
Gasolina	18	36
Destilado medio	19	12
Ceras	48	9
Oxigenados solubles en agua	3	6

^a % de olefinas en el total del producto

En el caso del proceso LTFT se produce una mezcla de hidrocarburos lineales de naturaleza parafínica y alto peso molecular (ceras) de gran pureza y que pueden tener diversas aplicaciones: productos farmacéuticos, industria cosmética, etc. No obstante, se debe tener en cuenta que este mercado es muy limitado y que se satura con facilidad. Una fracción de las parafinas obtenidas puede utilizarse en la fabricación lubricantes con unas propiedades de viscosidad y resistencia a la degradación térmica excepcionales. Sin embargo, la aplicación más importante de las ceras producidas en este proceso es la obtención de combustibles sintéticos: gasolina y diesel. Teniendo en cuenta que la gasolina de alto índice de octano consiste en una mezcla de alcanos C₅-C₁₂ con un alto nivel de ramificación, y que la fracción diesel está constituida por alcanos C₁₃-C₁₇ de cadena lineal (23), además de aromáticos, las parafinas pesadas obtenidas en la síntesis Fischer-Tropsch deben transformarse en otras de menor longitud de cadena hidrocarbonada mediante un proceso de hidrocrqueo. Mediante el hidrocrqueo de las parafinas de alto peso molecular se obtiene una mezcla de hidrocarburos más ligeros, cuyo punto de ebullición es similar al de los combustibles de automoción derivados de la destilación del crudo de petróleo. La mezcla de parafinas (y olefinas) resultantes del hidrocrqueo se separa mediante destilación en los diferentes tipos de combustibles. Tal como se mencionó anteriormente, las parafinas lineales presentan un octanaje bastante bajo por lo

que deben someterse a una serie de procesos posteriores tales como isomerización, reformado catalítico, alquilación y oligomerización. Los productos finales de estos procesos ya tienen propiedades excelentes para uso en automoción. Se reseña el hecho de que la fracción C_{13} - C_{18} de naturaleza parafínica resulta idónea como tal para su utilización directa como combustible diesel debido a que poseen un elevado número de cetano, próximo a 75, que es mucho más elevado que los requerimientos mínimos de 45-50 (80) o ideales de 55. Estos combustibles sintéticos son de alta calidad, pues no poseen compuestos aromáticos, nitrogenados y/o con azufre. Por esta razón, se pueden mezclar también con otros combustibles de menor calidad para así mejorar las características de estos últimos.

En el proceso HTFT los productos principales resultantes son olefinas ligeras, que siguen teniendo un gran interés como materia prima para procesos de polimerización (78). Una alternativa para mejorar el rendimiento a combustibles del proceso LTFT es el denominado proceso COD (*Conversion of Olefins to Diesel and Gasoline*) desarrollado por la CEF (*Central Energy Fund*), empresa ubicada en Sudáfrica y Alemania. Este proceso consiste en oligomerizar las olefinas ligeras con gas de síntesis saturado en agua que contiene entre un 1.5-20% en peso de oxigenados. De esta manera se consigue una selectividad final a la fracción gasolina (C_5 - C_{12}) del 47% (18). La viabilidad económica de este proceso frente al LTFT y posterior hidrocrqueo dependerá del impacto económico de las grandes cantidades de metano y etano producidas así como de la diferencia de coste entre las unidades de oligomerización (COD) e hidrocrqueo. Aunque en la actualidad el proceso COD no se aplica a en ninguna planta GTL, BTL o CTL, es conveniente tenerlo en cuenta para futuros desarrollos.

1.3.6. Sistemas catalíticos

Se ha puesto de relieve que únicamente los catalizadores de Fe, Co, Ni y Ru tienen la suficiente actividad catalítica como para operar a escala comercial. El coste de cada uno de ellos tomando el precio del Fe como 1 es de 250 para el Ni, 1000 para el Co y 50 000 para el Ru (28). El catalizador de Ru es el más activo a temperaturas de operación bajas (423 K) y produce hidrocarburos de peso

molecular muy elevado, pero su alto coste lo descarta para su uso comercial. Los catalizadores de Ni presentan velocidades de metanación altas en todo el rango de temperaturas de reacción y forman carbonilos volátiles a elevada temperatura, por lo que se pierde fase activa en el curso de la reacción. Estas características hacen que solamente los catalizadores de Fe y Co se utilicen en la industria.

1.3.6.1. Catalizadores de Co

Los catalizadores de cobalto se aplicaron en la primera planta de síntesis FT en Ruhrchemie en 1935, a partir de los primeros desarrollos realizados por Fischer, Meier y Koch (81, 82) de los catalizadores de cobalto que operaban a presiones elevadas (81,82). Para preparar el catalizador estándar, constituido por 100Co/100Kieselguhr/18ThO₂ se empleó el método de precipitación rápida que consiste en añadir una disolución equimolar de hidróxido amónico sobre una disolución caliente en agitación constante de los nitratos de cobalto y torio, en la que está suspendido el Kieselguhr (tierra de diatomeas, constituida por SiO₂). Este método produce una distribución altamente homogénea del Co, Th y SiO₂ en el precipitado. Las partículas de Kieselguhr del catalizador promueven una estructura de poros anchos después del secado y la reducción. El óxido de torio no se reduce con hidrógeno, por lo que impide la sinterización de los cristales de Co metálico manteniendo un elevado grado de dispersión del metal. Debido a la radioactividad del ThO₂, en las últimas preparaciones se ha sustituido por ZrO₂, ReO₂ o TiO₂. Además, se ha estudiado la introducción de algunos promotores específicos que mejoran la dispersión.

El diseño de los catalizadores actuales requiere varias técnicas de preparación, aunque el objetivo principal es producir fases de Co bien dispersas sobre un soporte de elevada porosidad. Con el fin de evitar reacciones en el interior de los poros del catalizador, que disminuyen la actividad (debido a que el H₂ difunde mejor, por lo que se forma un exceso de CH₄), la empresa Exxon (83, 84) desarrolló catalizadores de cobalto tipo cáscara de huevo “eggshell” en los que el metal activo está localizado en su totalidad en la superficie de la partícula.

En estos catalizadores de cobalto, el metal se deposita sobre un sustrato óxido, tal como Al₂O₃, SiO₂ o TiO₂ (85), debido al coste más elevado del Co y a su

mayor estabilidad cuando está soportado. El contenido de cobalto oscila entre 10 y 30 g de metal por cada 100 g de soporte. La fase activa es cobalto metálico, con una participación muy baja o nula de la formación de carburos. La actividad del Co en la reacción del gas de agua (WGS) es muy baja, siendo el agua el principal compuesto oxigenado que se obtiene. En general, la dispersión del cobalto sobre el soporte inorgánico suele ser baja. Además, se suelen añadir normalmente diversos promotores (Ru, Re o Pt) para impedir la desactivación por formación de carbón o por oxidación del metal.

En la actualidad los catalizadores de Co para la producción de diesel a partir de gas natural mediante síntesis FT se diseñan para obtener una máxima selectividad a hidrocarburos pesados (ceras), que se someten a un proceso de hidrocrqueo posterior. El hidrocrqueo de las parafinas sigue el modelo ideal de hidrocrqueo propuesto por Schulz y Weitkamp (86), según el cual las moléculas más largas se craquean selectivamente y no tiene lugar un craqueo secundario. En los catalizadores de cobalto las olefinas formadas en la síntesis FT se readsorben y se producen reacciones secundarias tales como crecimiento de la cadena o hidrogenación a parafinas. Por tanto, los catalizadores de cobalto son muy selectivos a hidrocarburos pesados (87-89). Combinando la síntesis FT y el hidrocrqueo puede alcanzarse hasta un 80% de selectividad hacia la fracción diesel de hidrocarburos (C₁₃-C₁₈).

1.3.6.2. Catalizadores de Fe

Los catalizadores de hierro fueron los primeros empleados en la síntesis FT. Los catalizadores convencionales de Fe empleados en la síntesis FT necesitan el concurso de un promotor básico. La "basicidad" de la superficie es de vital importancia para alcanzar una mayor probabilidad de crecimiento de cadena y actividad catalítica, así como una mayor estabilidad (90). Como promotores básicos se utilizaron elementos alcalinos (91) y alcalinotérreos (92), entre los que el potasio proporcionó los mejores resultados (93). También se suelen añadir otros componentes para mejorar el comportamiento catalítico. La adición de cobre favorece la reducción del precursor de óxido de hierro (94) y el uso de aditivos como SiO₂ y Al₂O₃ aumenta la superficie específica actuando como promotores

estructurales (2). Además, se pueden añadir promotores de otros óxidos metálicos como los de Zr (94, 95), Zn (93, 96), Mn (97-99), tierras raras, etc., para aumentar la actividad y/o modificar la selectividad. En la promoción con tierras raras, concretamente con c-CeO₂, que es el objeto de esta Tesis Doctoral, se incidirá nuevamente en apartados posteriores.

En el desarrollo de catalizadores de Fe se han seguido dos direcciones en función de la selectividad requerida (80):

(a) Producción de una mezcla de hidrocarburos olefinicos de bajo peso molecular (bajo α). La producción de olefinas ligeras se realiza en reactores de lecho fluidizado (proceso Sasol/Synthol). En la actualidad, la obtención de olefinas ligeras como materia prima para procesos de polimerización sigue teniendo un gran interés (78). La característica esencial de esta aproximación consiste en operar a temperaturas suficientemente elevadas, típicamente 613 K, para minimizar el crecimiento de la cadena y evitar la formación de hidrocarburos líquidos. Los catalizadores idóneos para este propósito presentan una baja porosidad y tamaño de poro muy reducido, propiedades conseguidas aplicando el método de fusión de magnetita (Fe₃O₄) y, carbonato de potasio (K₂CO₃) (53).

(b) Preparación de catalizadores de elevada actividad para su uso en reacciones a temperatura baja. En este caso se busca maximizar la producción de hidrocarburos líquidos utilizando unas condiciones de reacción de alto α . En general, estos catalizadores se preparan a partir de la precipitación de precursores nitrato. La presencia de un número elevado de canales en la estructura de estos catalizadores mejora su resistencia mecánica al mismo tiempo que incrementa la anchura de poros, lo que facilita la transferencia de masa de los reactivos en el líquido que llena dichos poros. El principal producto de este tipo de reacciones son ceras, que deben refinarse para su comercialización como se indicó en el apartado 1.3.4.

1.3.6.2.1. Fases activas en catalizadores basados en Fe

Está bien establecido que la fase activa de los catalizadores de Co, Ni y Ru es la fase metálica, sin embargo aún no existe un acuerdo sobre el tipo de fase activa que se forma en los catalizadores de hierro durante la síntesis Fischer-Tropsch. Aún con esta carencia, lo que si está establecido es que el óxido de hierro (hematita) no es activo (100) en la reacción, por lo que es necesario un pretratamiento de reducción previo. Dicha reducción se puede realizar con hidrógeno, monóxido de carbono o una mezcla de ambos (gas de síntesis). Varios autores, y especialmente Bukur y cols. (101-103), Datye y cols. (104) y Davis y cols. (105), estudiaron el efecto de la activación de catalizadores de hierro sobre las fases activas que se forman, así como sobre la actividad y selectividad de los catalizadores.

Las transformaciones ocurridas durante el pretratamiento y reacción en las fases de Fe de los catalizadores desempeñan un papel muy importante a la hora de explicar el efecto de cada pretratamiento y, por supuesto, determinan la actividad del catalizador.

En general, durante la activación en una atmósfera de hidrógeno de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que es el componente óxido principal del precursor, se reduce en una primera etapa a magnetita (Fe_3O_4) y finalmente la magnetita se reduce a Fe metálico. Cuando el tratamiento de la hematita se lleva a cabo en una atmósfera de CO o de gas de síntesis se obtiene una o varias fases de carburo de hierro. La fase de carburo de hierro puede corresponder con carburos de tipo O, que consisten en fases en las que los átomos de carbono ocupan sitios octaédricos ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ y Fe_xC) y carburos de tipo TP que corresponden con carburos donde los átomos de carbono ocupan posiciones intersticiales prismáticas trigonales ($\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$, carburo de Hägg y Fe_3C , cementita). En el pretratamiento con H_2 se requiere un periodo de inducción de la reacción para obtener un catalizador activo. En cualquier caso, todos estos cambios dependen de muchas variables, tales como tiempo de exposición al gas reaccionante, composición del gas de activación (relación H_2/CO , concentración de CO o H_2),

diseño del reactor y de las condiciones de presión y temperatura de la activación (104).

Aún con este conocimiento general, todavía permanece una cierta controversia acerca de la verdadera naturaleza de la fase activa de los catalizadores de Fe. Teichner y cols. propusieron primero en 1982 y después Kuivila y Butt en 1989 que la magnetita es la fase activa (106, 107), aunque en general se acepta de forma generalizada que existe una relación directa entre el contenido de carburos de hierro en el catalizador y la actividad catalítica en la síntesis FT (105, 106, 108, 109). En este sentido, se han propuesto dos modelos que explican el papel de los carburos metálicos en la reacción de hidrogenación de CO:

(a) Modelo de carburos. La actividad catalítica se debe a la presencia de centros activos superficiales localizados en la fase carburo y la densidad de estos centros está relacionada con la extensión de la carburización (110).

(b) Modelo de competición (111). La actividad se debe a los átomos de hierro superficiales, y existe competición entre la carburización del seno del catalizador y la formación de hidrocarburos a partir del CO. Este modelo se basa en las observaciones de que el hierro metálico no resulta activo inicialmente, pero su actividad catalítica va aumentando a medida que se carburiza, lo que explica la necesidad de un periodo de inducción.

La desactivación del catalizador viene dada por la deposición de carbón sobre la superficie activa de la fase carburo, y es tanto más elevada cuanto mayor es el grado de organización de las especies carbonosas.

1.4. Importancia de los catalizadores de Fe en la síntesis FT

Como ya se ha indicado en el apartado 1.1, en la actualidad existe un renovado interés en la síntesis de combustibles sintéticos a partir de gas de síntesis usando la síntesis FT. En las últimas décadas, este interés se ha orientado preferentemente hacia la síntesis de diesel a partir de gas natural (proceso GTL). Este enfoque ha limitado la aplicación comercial de los catalizadores de cobalto, que favorecen la producción de ceras tal como se ha indicado en el apartado 1.3.5.1. Ello se debe a la capacidad del cobalto para adsorber las olefinas formadas en los centros metálicos, incrementando la longitud de la cadena hidrocarbonada con la disminución consiguiente de las reacciones de hidrogenación e isomerización de doble enlace. Las ceras posteriormente se fraccionan selectivamente en una segunda etapa de hidrocrqueo para producir diesel de alta calidad (112, 113).

Aún considerando las prestaciones de los catalizadores de Co, los catalizadores de Fe tienen un gran atractivo y vigencia actuales, debido principalmente a su reactividad. A continuación se enumeran sus principales ventajas que justifican su uso a lo largo de ocho décadas de vigencia y que reafirman su aplicación en función de las nuevas tendencias en la síntesis de combustibles sintéticos.

(a) Alta selectividad a olefinas ligeras. Los catalizadores de Fe son prácticamente los únicos capaces de obtener una alta selectividad a olefinas. Esto se debe a la capacidad del Fe metálico (α -Fe) de quimisorber el CO más rápidamente que el H₂ (38) lo que provoca una baja relación H/C en la superficie del catalizador y por tanto una baja capacidad hidrogenante.

Las olefinas ligeras son en la actualidad una de las materias primas más importantes en la industria petroquímica. Ejemplos importantes son el polietileno, propileno y cloruro de polivinilo además de varios elastómeros, que se fabrican a partir del etileno y el propileno. Por otra parte, el acrilonitrilo (otro importante monómero utilizado en polimerización) se produce a partir de propileno y amoníaco. Además, merece mención especial la producción de óxido de etileno,

del cual se obtienen numerosos productos químicos y que, a su vez, se obtiene a partir de la oxidación selectiva de etileno.

En definitiva, la producción de olefinas ligeras es de indudable importancia en la industria química y su obtención a partir de gas de síntesis es una alternativa muy atractiva. En este sentido, el hecho de que los catalizadores de Fe sean los únicos capaces de obtener hidrocarburos insaturados mantiene su vigencia. En la actualidad se usan comercialmente por Sasol (78, 79) y varios grupos de investigación han trabajado recientemente en el diseño de catalizadores con los que se puedan obtener directa y selectivamente olefinas ligeras a partir de gas de síntesis (114).

(b) Actividad en la reacción del gas de agua (WGS). La diferencia más importante entre los catalizadores de Co y de Fe, únicos metales usados comercialmente en la síntesis FT, es que los últimos presentan actividad en la reacción WGS (18). En las condiciones en las que se lleva a cabo la síntesis FT, la reacción WGS está favorecida termodinámicamente. La reacción inversa es lenta comparada con la directa en las condiciones de la reacción FT, y esta última depende de la presión parcial de vapor de agua en el medio de reacción. Teniendo en cuenta estas premisas, los catalizadores de Co producen hidrocarburos y agua durante la síntesis FT, mientras que los de Fe producen hidrocarburos y dióxido de carbono, debido a la reacción de WGS. Cuando el gas de síntesis proviene de gasificación de carbón o de biomasa, la relación H_2/CO es menor que la estequiométrica ($H_2/CO = 2$), necesaria para producir hidrocarburos y agua mediante la síntesis FT. Así, si se utiliza un catalizador de Co existirá un déficit de H_2 para que la reacción tenga lugar y se hará necesaria la participación de la reacción de WGS para que una cantidad adicional de CO se convierta en CO_2 e H_2 y se consiga la relación estequiométrica de gas de síntesis ($H_2/CO = 2$). Esto solamente será posible con catalizadores de Fe. Por esta razón, podrá realizarse la síntesis FT utilizando un gas de síntesis producido mediante gasificación de carbón o biomasa utilizando catalizadores de Fe, ya que la reacción de WGS se podrá llevar a cabo en el mismo reactor en el que se realiza la síntesis FT. Esta

particularidad evita la realización de un proceso previo a la síntesis FT lo que simplifica y facilita la operación del proceso (18).

(c) Actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂. En las últimas décadas el gran incremento de la demanda de energía ha causado un gran aumento de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico. Aunque su relación con la temperatura global del planeta no es clara, se vienen realizando numerosos esfuerzos con el objetivo de reducir estas emisiones, tal y como se estableció en el Protocolo de Kyoto. En este contexto, la utilización química del CO₂ vía hidrogenación catalítica para producir combustibles líquidos se presenta como una alternativa atractiva para transformarlo en productos de utilidad. Por otra parte, el CO₂ es un componente presente en el gas de síntesis producido por gasificación de carbón, biomasa o gas natural, por lo que el desarrollo de catalizadores capaces de hidrogenar CO₂ además de CO, evitaría la necesidad de purificar el gas de síntesis y rebajaría el coste del proceso (23, 115).

Se ha demostrado (116, 117) que los catalizadores de hierro promovidos con potasio son capaces de hidrogenar CO₂ a hidrocarburos de cadena larga en condiciones de la síntesis FT, mediante una serie de reacciones en las que la WGS es una reacción intermedia importante. Es decir, la reacción de hidrogenación directa de CO₂ es irrelevante mientras que su hidrogenación pasa por una etapa intermedia de transformación del CO₂ en CO mediante la reacción WGS. Por esta razón, la hidrogenación efectiva del CO₂ requiere necesariamente catalizadores que sean activos en la reacción del gas de agua, es decir catalizadores que sean capaces de transformar el CO₂ en CO.

Tal y como se reseñó en el apartado anterior, solo los catalizadores de Fe son activos en esta reacción, por lo que necesariamente el diseño de un catalizador que hidrogene CO₂ a hidrocarburos de cadena larga debe estar constituido básicamente por fases de hierro.

Recapitulando, los catalizadores de Fe tienen un potencial extraordinario, que se reafirma más en la actualidad frente a los de Co debido a que son los

únicos capaces de producir olefinas ligeras, trabajar con relaciones de H_2/CO menores que 2, provenientes de la gasificación de carbón o biomasa y, además, estos catalizadores son los más adecuados para hidrogenar CO_2 . Se debe poner énfasis también en el hecho de que la afirmación tradicional de que el Co es más activo que el Fe, resulta tan imprecisa como ambigua. Se conoce con detalle que la conversión de CO en un catalizador de Co depende de la dispersión del cobalto metálico (18) y que la fracción de CO y H_2 usada para obtener hidrocarburos aumenta con la conversión. En el caso de los catalizadores de Fe, la fracción de gas de síntesis convertida a hidrocarburos disminuye con la conversión al aumentar la actividad en la reacción de WGS. Por lo tanto, si se compara la actividad de los catalizadores de Co y Fe a conversiones altas de CO, la aseveración de que los catalizadores de Co son más activos es cierta. Por el contrario, si se comparan los dos catalizadores a temperaturas en las que se producen bajos niveles de CH_4 o CH_4 y CO_2 para el catalizador de Fe (493 K para el de Co y 523-543 K para el Fe), las cantidades de hidrocarburo producidos por gramo de catalizador son comparables. Además, teniendo en cuenta la mayor densidad de los catalizadores basados en óxidos de Fe respecto de los de Co soportados (96), con los de Fe se obtendrán productividades volumétricas (gramos hidrocarburos $cm^{-3} h^{-1}$) mucho mayores que para el Co, lo que permitiría reducir el volumen del reactor.

En conclusión si se utilizan catalizadores de Fe en varios reactores en serie, operando con conversiones de CO próximas a 60 % y reciclando el flujo de gas de síntesis no reaccionado, se pueden obtener rendimientos mucho mayores con catalizadores de Fe que con los de Co, lo que refuta la afirmación de que estos últimos son más activos.

1.5. Efecto del Ce como promotor en la reacción de hidrogenación de CO y CO₂

1.5.1. Uso e importancia de los óxidos de cerio en catálisis

El uso del óxido de cerio (c-CeO₂), y de otros compuestos que lo contienen, ha experimentado un auge creciente en los últimos años debido a que actúan como promotores estructurales y electrónicos de distintos catalizadores en reacciones catalíticas heterogéneas (118). Indudablemente, el c-CeO₂ como componente clave de los catalizadores de triple efecto TWC (*Three Way Catalysts*), usados en el tratamiento de los gases de escape de los automóviles, constituye la aplicación más importante de estos materiales en términos tecnológicos y económicos. A ello hay que añadir el hecho de que el c-CeO₂ posee también otras importantes aplicaciones catalíticas tales como la eliminación de SO_x de los gases emitidos en el proceso de craqueo fluidizado catalítico FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) y su uso como catalizadores de oxidación. También, el c-CeO₂ se ha usado como promotor en la reacción de hidrogenación de CO y se ha demostrado que el propio Ce(III) es activo en esta reacción, y sobre ello se incidirá mas ampliamente en los siguientes apartados.

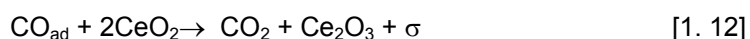
El estudio del efecto del Ce en los distintos procesos en los que participa sigue siendo en la actualidad un tema de debate, pero algunas consideraciones clave ya están bien establecidas. Así, en el caso de los catalizadores TWC se han observado las siguientes características beneficiosas:

- (a) efecto sinérgico de la interacción metal noble-Ce en el proceso catalítico
- (b) actividad del par redox Ce(IV)-Ce(III), con su capacidad para reducirse de Ce(IV) (c-CeO₂) a Ce(III) (Ce₂O₃) u oxidarse dependiendo de las condiciones oxidantes o reductoras del proceso.

Por otra parte, el c-CeO₂ se ha mostrado inductor de otros procesos secundarios en varias aplicaciones que pueden afectar al funcionamiento del catalizador:

- (a) dispersar los metales soportados
- (b) promover la reacción del gas de agua y reacciones de reformado
- (c) aumentar la estabilidad térmica del soporte
- (d) promover la reducción y oxidación de metales nobles
- (e) almacenar y donar hidrógeno, oxígeno y azufre
- (f) favorecer la formación de vacantes en la superficie y en el bulk
- (g) formación de compuestos intermetálicos M-Ce

El hecho de que el Ce sea un componente crucial en la formulación de los catalizadores de TWC se debe en parte a la actividad de los catalizadores de cerio en la reacción del gas de agua (WGS) (115). Recientemente, varios grupos (119, 120) han demostrado que la participación del Ce en esta reacción consiste en un proceso redox:



Como ya se indicó anteriormente, la reacción WGS es una de las principales en la síntesis Fischer-Tropsch, y resulta esencial cuando se emplea gas de síntesis con una relación molar H₂/CO menor que la estequiométrica o cuando se trata de hidrogenar la molécula de CO₂. En este sentido, el Ce se podría presentar como un promotor de los catalizadores de Fe, activos en la reacción de WGS, potenciando su uso en la hidrogenación de CO₂ y en la de gas de síntesis con una baja relación H₂/CO, procedente de la gasificación de carbón o biomasa.

Por otra parte, en la reacción de hidrogenación de CO, el óxido de Ce(III) actúa como fase activa en ausencia de metal. El óxido de cerio promueve la reacción y proporciona una mayor actividad y selectividad a olefinas, así como a productos pesados. A continuación se revisan de forma más pormenorizada estos efectos.

1.5.2. Ce(III) como fase activa en la reacción de hidrogenación de CO

Como ya se ha indicado, la reacción de hidrogenación de CO se realiza usualmente en presencia de catalizadores metálicos con los que se obtiene una variedad de hidrocarburos y productos oxigenados. A ello hay que añadir el hecho de que el c-CeO₂ se ha utilizado en varias investigaciones sobre la reacción de hidrogenación de CO, tanto en formulaciones como c-CeO₂ puro o como óxido mixto (CeO₂-MO_x).

El óxido de Ce(III) es un componente activo en la reacción de hidrogenación de CO en ausencia de cualquier otra fase metálica (121). La reducción parcial del c-CeO₂ permite que el CO se adsorba fuertemente en su superficie. La cantidad de CO adsorbido se ha relacionado con el grado de reducción de la superficie del c-CeO₂ y, por lo tanto, se ha establecido una proporcionalidad con la concentración de Ce(III) (121, 122). Asimismo, se encontró una relación directa entre la concentración de Ce(III) y la cantidad de hidrocarburo formado. Se reseña el hecho de que la selectividad a olefinas resulta muy elevada con una producción de compuestos oxigenados prácticamente nula. Ello se explicaría teniendo en cuenta la fuerte afinidad del c-CeO₂ parcialmente reducido por el oxígeno, por lo que se evitaría la formación de intermedios oxigenados. Los estudios recientes (123) han puesto de relieve que los intermedios de reacción pueden ser tanto de tipo μ -metileno (CH₂<M₂) como de tipo carbeno (C=H₂), lo que explicaría la alta selectividad a olefinas encontrada.

Por otra parte, la introducción de agua en la mezcla de reacción incrementa la selectividad hacia cetonas y alcoholes secundarios sobre los catalizadores de c-CeO₂ o sobre aquellos a los que se incorporan tierras raras como promotores (124). Además, cuando se varía adecuadamente la relación

H₂/CO y bajo temperaturas y presiones de operación moderadas, los catalizadores de c-CeO₂ y los promovidos con tierras raras producen selectivamente parafinas ramificadas (123, 125).

1.5.3. Efecto promotor del Ce y de tierras raras en la síntesis FT

Uno de los retos de la investigación en la síntesis FT a lo largo de los años ha sido el control de la selectividad de los productos. Por esta razón, los objetivos a la hora de diseñar un catalizador no se han mantenido fijos sino que han ido cambiando a lo largo del tiempo (gasolina, diesel, ceras, olefinas o alcoholes).

Independientemente del objetivo final, la promoción de los catalizadores FT con ciertos aditivos ha proporcionado los mejores resultados. Específicamente, las tierras raras se han usado como promotores en la hidrogenación de CO sobre catalizadores de Ni (126), Co (127-131) y Ru (132). En general, la adición de estos óxidos produce un incremento de la actividad catalítica, un aumento de la selectividad a fracciones pesadas y un descenso en la formación de metano. En el caso del Fe, se han desarrollado muy pocos trabajos a lo largo de la última década acerca del efecto de promotores de tierras raras sobre la actividad catalítica en la síntesis FT.

Wang y cols. (133) estudiaron el efecto de la incorporación de óxidos de La, Ce, Nd, Eu y Th, mediante técnicas de impregnación, a catalizadores Fe-Cu preparados por co-precipitación. La adición de estos óxidos resultó en un incremento de la actividad catalítica y un desplazamiento de la selectividad a fracciones medias (gasolina), al mismo tiempo que se observó un descenso marcado en la velocidad de producción de metano y un aumento paralelo de la relación olefinas/parafinas (olefinicidad). Para explicar dicho efecto se propusieron dos mecanismos. Uno de ellos, denominado promoción estructural, considera que la adición de estos óxidos propicia una mayor dispersión de la fase activa de Fe, lo que incrementa la actividad del catalizador. El segundo hace referencia a la promoción química, determinada por el carácter básico de las tierras raras y su interacción con el Fe, lo que hace aumentar la densidad electrónica de los centros activos, suprimiendo la capacidad hidrogenante y aumentando, por tanto, la selectividad a olefinas.

Otros autores (94) estudiaron el efecto de la incorporación de La y Ce sobre catalizadores de Fe soportados en ZrO_2 . Con estos sistemas se observó un aumento de la actividad catalítica y de la selectividad a olefinas ligeras muy importante en el caso del catalizador promovido con Ce. En este trabajo se demostró la coexistencia de Ce(III) y Ce(IV) en la superficie del catalizador, lo que parece indicar la formación de un nuevo centro activo Fe-Ce, que aumenta la velocidad de disociación del CO debido a las propiedades redox del par Ce(III)/Ce(IV), lo que permitía transferir el oxígeno proveniente del CO a través del c-CeO₂, aumentando así la reactividad del CO. Se han descrito conclusiones similares para otros sistemas basados en otros metales como Co/Ce/C (129, 130), Ru/Ce/C (130), y Ni/Ce (126).

También se han descrito este tipo de centros para la hidrogenación de CO₂ sobre un catalizador de Fe promovido con Ce y soportado sobre Zeolita Y intercambiada con K (134). En este caso, al igual que en el anterior, el c-CeO₂ parcialmente reducido proporciona centros de enlace con el oxígeno de la molécula de CO₂ lo que favorece su disociación y su reactividad.

1.6. **Bibliografía**

- 1). Fleisch, T. H.; Sills, R. A.; Briscoe, M. D. *J. Nat. Gas Chem.* **2002**, *11*, 1-14.
- 2). Davies, P. *BP statistical Review of World Energy 2005*. www.bp.com. 14-6-2005.
- 3). Steynberg, A. P.; Nel, H. G. *Fuel* **2004**, *83*(6), 765-770.
- 4). Marcilly, C. *J. Catal.* **2003**, *216*, 47-62..
- 5). Hamelinck, C. N.; Faaij, A. P. C.; den Uil, H.; Boerrigter, H. *Energy* **2004**, *29*(11), 1743-1771.
- 6). Jun, K. W.; Roh, H. S.; Kim, K. S.; Ryu, J. S.; Lee, K. W. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *259*(2), 221-226.
- 7). Goldenberg, J. World Energy Assessment. In *United Nations Development Program*. New York, 2000, pp 135-171.
- 8). Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. 2003.
- 9). Boerrigter, H. "Green" Diesel production with Fischer-Tropsch Synthesis. Business Meeting Bio-Energy, Platform Bio-Energie, ECN Biomass: The Netherlands, 2002.
- 10). Sousa-Aguiar, E. F.; Appel, L. G.; Mota, C. *Catal. Today* **2005**, *101*(1), 3-7.
- 11). Rostrup-Nielsen, J. R. *Science* **2005**, *308*, 1421.
- 12). Rostrup-Nielsen, J. R.; Nielsen, R. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2004**, *46*(3-4), 247-270.
- 13). Huber, G. W.; Chheda, J. N.; Barrett, C. J.; Dumesic, J. A. *Science* **2005**, *308*, 1446.
- 14). *Energy Needs, Choices and Possibilities-Scenarios to 2005*. Shell International: 2001.
- 15). Johansson, T. B.; Kelly, H.; Reddy, A. K. N.; Williams, R. H. *Renewables for fuels and electricity*. UNCED: 1992.

- 16). Dry, M. E. *Catal. Today* **1990**, 6, 183-205.
- 17). Xu, L. G.; Bao, S. Q.; O'Brien, R. J.; Raje, A.; Davis, B. H. *Chemtech* **1998**, 28(1), 47-53.
- 18). Kroschwitz, I.; Howe-Grant, M.; Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley & Sons: 4th Ed., New York, 1996.
- 19). Wilhelm, D. J.; Simbeck, D. R.; Karp, A. D.; Dickenson, R. L. *Fuel Process. Technol.* **2001**, 71(1-3), 139-148.
- 20). Boerrigter, H.; den Uil, H. *Proceedings of the 12th European Biomass Conference 1152*. ETA-Florence and WIP-Munich: 2002.
- 21). Peña, M. A.; Gómez, J. P.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 144(1-2), 7-57.
- 22). Peña, M. A, Fierro, J. L. G. Supported metals in the production of hydrogen. In *Supported metals in catalysis*; Fernández-García, M., Anderson, J. A. Eds.; Chapter 7. Imperial College Press: 2005.
- 23). Dry, M. E. *J. Chem. Tech. Biotech.* **2001**, 77, 43-50.
- 24). Rostrup-Nielsen, J. R. *Catal. Today* **2002**, 71(3-4), 243-247.
- 25). Prabhu, A. K.; Radhakrishnan, R.; Oyama, S. T. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 183, 241-252
- 26). Rostrup-Nielsen, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 255(1), 3.
- 27). Edwards, J. H. *Catal. Today* **1995**, 23, 59-66.
- 28). Dry, M. E. *Catal. Today* **2002**, 71(3-4), 227-241.
- 29). Van Dyk, J. C.; Keyser, M. J.; Coertzen, M. *Int. J. Coal Geol.* **2006**, 65(3-4), 243-253.
- 30). Yamashita, K.; Barreto, L. *Energy* **2005**, 30, 2453-2473.
- 31). Prins, M. J.; Ptasinski, K. J.; Janssen, F. J. J. G. *Fuel Proc. Tech.* **2004**, 86, 375-389.
- 32). Vosloo, A. C. *Fuel Proc. Tech.* **2001**, 71(1-3), 149-155.
- 33). Dry, M. E. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 138, 319-344.

- 34). Tijmensen, M. J. A.; Faaij, A. P. C.; Hamelinck, C. N.; Van Hardeveld, M. R. M. *Biom. Bioen.* **2002**, 23(2), 129-152.
- 35). Stiegel, G. J.; Ramezan, M. *Int. J. Coal Geol.* **2006**, 65(3-4), 173-190.
- 36). Fischer, F.; Tropsch, H. *Brenn. Chem.* **1926**, 7, 97.
- 37). Fischer, F.; Tropsch, H. *Brenn. Chem.* **1930**, 11, 489
- 38). Van der laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1999**, 41, 255-348.
- 39). Sabatier, P.; Senderens, J. B. C. *R. Hebd. Sean. Acad. Sci.* **1902**, 134, 514-516.
- 40). Mittasch, A.; Pier, M.; Winkler, K. Production of oxigenated organic compound. US Patent 1.558.559 BASF. 1923.
- 41). Mittasch, A.; Pier, M. Synthetic manufacture of methanol. US Patent 1.569.775 BASF. 1923.
- 42). Fischer, F.; Tropsch, H. *Brenn. Chem.* **1923**, 4, 276-285.
- 43). *Chemierohostoffe aus Kohle*. Gerog Thieme Verlag Stuttgart . 1977
- 44). Kato, K. *Hydr. Asia* **2002**, 12, 24-34.
- 45). Van der Laan, G. P. Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-tropsch synthesis. Tesis Doctoral, Universidad de Groningen .1999
- 46). *Foc. Catal.* **2005**, 2005(10), 3.
- 47). Thackeray, F. Fischer-Tropsch GTL Approaches Threshold. In *World Petroleum Congress '2003*. 2003. pp 150-154.
- 48). Schulz, G. V. *Z. Phys. Chem.* **1935**, B30, 379.
- 49). Schulz, G. V. *Z. Phys. Chem.* **1936**, B32, 27.
- 50). Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1877-1885.
- 51). Friedel, R. A.; Anderson, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72(5), 2307.
- 52). Glebov, L. S.; Kliger; G. A. *Russ. Chem. Rev.* **1994**, 63, 185.
- 53). Schulz, H. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186(1-2), 3-12.

- 54). Wojciechowski, B. W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1988**, 30(4), 629-702.
- 55). Sarup, B.; Wojciechowski, B. W. *Can. J. Chem. Eng.* **1988**, 66(5), 831-842.
- 56). Dry, M. E. *J. Mol. Catal.* **1982**, 17(2-3), 133-144.
- 57). Dictor, R. A.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1986**, 97(1), 121-136.
- 58). Novak, S.; Madon, R. J.; Suhl, H. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74(11), 6083-6091.
- 59). Novak, S.; Madon, R. J.; Suhl, H. *J. Catal.* **1982**, 77(1), 141-151.
- 60). Iglesia, E.; Reyes, S. C.; Madon, R. J. *J. Catal.* **1991**, 129(1), 238-256.
- 61). Komaya, T.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1994**, 146(1), 237-248.
- 62). Jordan, D. S.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90(20), 4797-4805.
- 63). Kuipers, E. W.; Scheper, C.; Wilson, J. H.; Vinkenburg, I. H.; Oosterbeek, H. *J. Catal.* **1996**, 158(1), 288-300.
- 64). Kuipers, E. W.; Vinkenburg, I. H.; Oosterbeek, H. *J. Catal.* **1995**, 152(1), 137-146.
- 65). Dwyer, D. J.; Somorjai, G. A. *J. Catal.* **1979**, 56(2), 249-257.
- 66). Schulz, H.; Beck, K.; Erich, E. *Fuel Proc. Tech.* **1988**, 18(3), 293-304.
- 67). Schulz, H.; Beck, K.; Erich, E. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 36, 457-471.
- 68). Hindermann, J. P.; Hutchings, G. J.; Kiennemann, A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35(1), 1-127.
- 69). Adesina, A. A. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 138(2), 345-367.
- 70). Anderson, R. B. *The Fischer Tropsch synthesis*. Academia Press Inc.Orlando: Florida, 1984
- 71). Kummer, J. T.; Dewitt, T. W.; Emmett, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70(11), 3632-3643.
- 72). Pichler, H.; Schulz, H. *Chem. Ing. Tech.* **1970**, 12, 1160-1174.
- 73). Biloen, P.; Sachtler, W. M. H. *Adv. Catal.* **1981**, 30, 165-216.

- 74). Newsome, D. S. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, 21(2), 275-318.
- 75). Rofer de Poorter, C. K. *Chem. Rev.* **1981**, 81(5), 447-474.
- 76). Lox, E. S.; Froment, G. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32(1), 71-82.
- 77). Rethwisch, D. G.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1986**, 101(1), 35-42.
- 78). Steynberg, A. P.; Espinoza, R. L.; Jager, B.; Vosloo, A. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186(1-2), 41-54.
- 79). Espinoza, R. L.; Steynberg, A. P.; Jager, B.; Vosloo, A. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186(1-2), 13-26.
- 80). Dry, M. E. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 276(1-2), 1-3.
- 81). Fischer, F. *Brenn.Chem.* **1931**, 12, 225.
- 82). Fischer, F.; Koch, H. *Brenn.Chem.* **1932**, 13, 61.
- 83). Eisenberg, B.; Fiato, R. A.; Mauldin, C. H.; Say, G. R.; Soled, S. L. *Exxon's advanced gas-to-liquids technology*; 1998.
- 84). Iglesia, E.; Soled, S. L.; Baumgartner, J. E.; Reyes, S. C. *Topics Catal.* **1995**, 2(1-4), 17-27.
- 85). Oukaci, R.; Singleton, A. H.; Goodwin, J. G. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186(1-2), 129-144.
- 86). Schulz, H. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **1972**, 11, 46.
- 87). Schulz, H.; Claeys, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186(1-2), 71-90.
- 88). Schulz, H.; Claeys, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186(1-2), 91-107.
- 89). Iglesia, E.; Reyes, S. C.; Madon, R. J. *Adv. Catal.* **1993**, 9, 221.
- 90). Dry, M. E. *Encyclopedia of Catalysis*, I.T.Horvath Ed., New York: 2003.
- 91). Ngantsoue-Hoc, W.; Zhang, Y. Q.; O'Brien, R. J.; Luo, M. S.; Davis, B. H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 236(1-2), 77-89.
- 92). Luo, M. S.; Davis, B. H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 246(1), 171-181.
- 93). Li, S.; Li, A.; Krishnamoorthy, S.; Iglesia, E. *Catal. Lett.* **2001**, 77(4), 197-205.

- 94). Wang, X.; Chen, K.; Yan, Q. *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *158*, 215-223.
- 95). Chen, K.; Fan Y.; Hu, Z.; Yan, Q. *Catal. Lett.* **1996**, *36*, 139-144.
- 96). Li, S.; Krishnamoorthy, S.; Li, A.; Meitzner, G. D.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2002**, *206*, 202-217.
- 97). Maiti, G. C.; Malessa, R.; Baerns, M. *Appl. Catal.* **1983**, *5*(2), 151-170.
- 98). Hutchings, G. J.; Boeyens, J. C. A. *J. Catal.* **1986**, *100*(2), 507-511.
- 99). Van Dijk, W. L.; Niemanversdriet, J. W.; Van der Kraan, A. M.; Van der Baan, H. S. *Appl. Catal.* **1982**, *2*(4-5), 273-288.
- 100). Li, S.; Ding, W.; Meitzner, G. D.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 85-91.
- 101). Bukur, D. B.; Okabe, K.; Rosinek, M. P.; Li, C. P.; Wang, D. J.; Rao, K. R. P. M.; Huffman, G. P. *J. Catal.* **1995**, *155*(2), 353-365.
- 102). Bukur, D. B.; Nowicki, L.; Manne, R. K.; Lang, X. S. *J. Catal.* **1995**, *155*(2), 366-375.
- 103). Bukur D.B.; Koranne, M.; Lang, X.; Rao, K. R. P. M.; Hwang, J. S. *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, *126*, 85-113.
- 104). Shroff, M. D.; Kalakkad, D. S.; Coulter, K. E.; Kohler, S.; Harrington M.S.; Jackson, N. B.; Sault, A. G.; Abhaya, K. D.; Datye, A. K. *J. Catal.* **1995**, *156* 185-207.
- 105). O'Brien, R. J.; Xu, L.; Spicer, R. L.; Davis, B. H. *Energy Fuels* **1996**, *10*(4), 921-926.
- 106). Reymond, J. P.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J. *J. Catal.* **1982**, *75*(1), 39-48.
- 107). Kuivila, C. S.; Stair, P. C.; Butt, J. B. *J. Catal.* **1989**, *118*(2), 299-311.
- 108). Amelse, J. A.; Butt, J. B.; Schwartz, L. H. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*(5), 558-563.
- 109). Riedel, T.; Schulz, H.; Schaub, G.; Jun, K. W.; Hwang, J. S.; Lee, K. W. *Top. Catal.* **2003**, *26*(1-4), 41-54.
- 110). Raupp, G. B.; Delgass, W. N. *J. Catal.* **1979**, *58*(3), 361-369.

- 111). Niemanversdriet, J. W.; Van der Kraan, A. M.; Van Dijk, W. L.; Van der Baan, H. S. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*(25), 3363-3370.
- 112). Van der Burgt, M. J.; Van Leuween, C. J.; del'Amico, J. J. *Methane Conversion*. Bibby, D. M.; Chang, C. D.; Howe, R. F., Yurchak, S. Eds Elsevier Science Publishers, New York: 1988, p 473.
- 113). Sie, S. T.; Senden, M. M. G.; Van Wechem, H. M. H. *Catal. Today* **1991**, *8*(3), 371-394.
- 114). Van den Berg, F. R.; Craje, M. W. J.; Van der Kraan, A. M.; Geus, J. W. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *242*(2), 403-416.
- 115). Hilaire, S.; Wang, X.; Luo, T.; Gorte, R. J.; Wagner, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *215*(1-2), 271-278.
- 116). Riedel, T.; Schaub, G.; Jun, K. W.; Lee, K. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*(5), 1355-1363.
- 117). Krishnamoorthy, S.; Li, A.; Iglesia, E. *Catal. Lett.* **2002**, *80*(1-2), 77-86.
- 118). Trovarelli, A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1996**, *38*(4), 439-520.
- 119). Bunluesin, T.; Gorte, R. J.; Graham, G. W. *Appl. Catal. B: Environ.* **1997**, *14*(1-2), 105-115.
- 120). Li, K.; Fu, Q.; Flytzani-Slephanopoulos, M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, *27*(3), 179-191.
- 121). Arai, T.; Maruya, K.; Domen, K.; Onishil, T. *J. Catal.* **1993**, *141*(2), 533-539.
- 122). LI, C.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T. *J. Catal.* **1993**, *141*(2), 540-547.
- 123). Maruya, K.; Takasawa, A.; Aikawa, M.; Haraoka, T.; Domen, K.; Onishi, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*(6), 911-917.
- 124). Kushihashi, K.; Maruya, K.; Domen, K.; Onishi, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *3*, 259-260.
- 125). Maruya, K.; Ito, K.; Kushihashi, K.; Kishida, Y.; Domen, K.; Onishil, T. *Catal. Lett.* **1992**, *14*(1), 123-126.
- 126). Barrault, J.; Probst, S.; Alouche, A.; Percheron-Guegan, A.; Paul-Boncour, V.; Primet, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *61*, 357-365.

- 127). Kraum, M.; Baerns, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *186*, 189-200.
- 128). Ernst, B.; Hilaire, L.; Kiennemann, A. *Catal. Today* **1999**, *50*, 413-427.
- 129). Barrault, J.; Guilleminot, A. *Appl. Catal.* **1986**, *21*, 307-312.
- 130). Guerrero-Ruiz, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Ramos, I. *Appl. Catal. A: Gen.* **1994**, *120* 71-83.
- 131). Ma, W. P.; Ding, Y. J.; Lin, L. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*(10), 2391-2398.
- 132). Campbell, A. S.; Schwertmann, U.; Stanjek, H.; Friedl, J.; Kyek, A.; Campbell, P. A. *Langmuir* **2002**, *18*(21), 7804-7809.
- 133). Wang, D.; Cheng, X.; Huang, Z.; Wang, X.; Peng, S. *Appl. Catal.* **1991**, *77* 109-122.
- 134). Nam, S. S.; Kishan, G.; Lee, M. W.; Choi, M. J.; Lee, K. W. *J. Chem. Res.-S* **1999**, *Chem. Res.-S.*(5), 344-345.

2. Objetivos

2

Objetivos

En la actualidad existe un interés creciente en la producción de combustibles limpios a partir de gas de síntesis mediante la síntesis FT. En las últimas décadas, este interés se ha orientado preferentemente hacia la producción de diesel a partir de gas natural (proceso GTL) con el objetivo de paliar el estancamiento (o descenso) de las reservas probadas de petróleo. A ello hay que añadir el hecho de que en los últimos años han surgido nuevas implicaciones en el esquema energético de los países desarrollados que han permitido desarrollar no sólo el proceso GTL, sino también los procesos CTL y BTL, que usan como materia prima para obtener el gas de síntesis carbón y biomasa.

En este escenario, los catalizadores de Fe tienen un gran atractivo y vigencia debido principalmente a su reactividad. Así, cuando el gas de síntesis se obtiene a partir de carbón o biomasa, además de una relación H_2/CO menor a la estequiométrica, puede contener una gran cantidad de dióxido de carbono con lo que sería deseable el desarrollo de catalizadores FT que además sean activos en la reacción de hidrogenación de CO_2 . Esta opción evitaría la etapa de purificación del gas de síntesis. En este sentido, los catalizadores de Fe tienen un potencial extraordinario ya que son los únicos capaces de trabajar con relaciones de H_2/CO menores a la estequiométrica y son los más adecuados para hidrogenar CO_2 . Esto se debe a que son activos en la reacción WGS lo que permite producir H_2 adicional en el caso del gas de síntesis con relación H_2/CO menor que 2, además de catalizar, en el caso de la reacción de hidrogenación de CO_2 , la etapa intermedia de transformación de CO_2 en CO. Por otra parte, los catalizadores de

Fe son los únicos capaces de inducir una alta selectividad a olefinas que son una de las materias primas esenciales en la industria química.

Se conoce con cierto detalle que el óxido de cerio (c-CeO₂) actúa como promotor en la reacción de WGS debido principalmente a las propiedades redox del par CeO₂-Ce₂O₃. Por esta razón, el c-CeO₂ se presenta como un promotor potencial de los catalizadores de Fe, activos en la reacción WGS, lo que resulta muy adecuado tanto en la hidrogenación de CO₂ como con gas de síntesis producido con una baja relación H₂/CO.

Las tierras raras se han usado como promotores en la reacción hidrogenación de CO sobre catalizadores de hierro ya que producen un incremento de la actividad catalítica y un desplazamiento de la selectividad a fracciones medias (gasolina), con un descenso significativo de la metanación y un aumento general de la olefinicidad. En la última década se realizó un esfuerzo escaso para entender el efecto de promotores de tierras raras sobre la actividad catalítica en la síntesis FT. Así, la verdadera implicación del Ce en el comportamiento catalítico de catalizadores basados en Fe en la síntesis FT y su impacto en la reacción de hidrogenación de CO₂ no se encuentran bien establecidos.

El **objetivo principal** de la presente Tesis Doctoral consiste en estudiar el efecto de la adición de Ce a catalizadores de Fe en la síntesis Fischer-Tropsch. Para cubrir este objetivo se evaluará la cantidad de Ce añadida y el método de preparación utilizado para lo que se realizará una extensa caracterización estructural de todos los precursores así como de varios catalizadores después de reacción, con el fin de obtener una mayor comprensión del comportamiento de los mismos y establecer correlaciones estructura-actividad. Los objetivos específicos desarrollados en cada capítulo son los siguientes:

1. Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

1. 1. Se preparan varios catalizadores Fe-Ce con diferentes relaciones Ce/Fe mediante los métodos de coprecipitación y mezcla física. Los distintos óxidos preparados se caracterizan detalladamente mediante diversas técnicas, estableciendo el tipo de interacción Fe-Ce existente y comparándose los dos métodos utilizados.

1. 2. Los catalizadores preparados se ensayan en la síntesis Fischer-Tropsch y se establece como el tipo de interacción Fe-Ce existente en el precursor catalítico se transmite a las propiedades catalíticas del material.

2. Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

2. 1. Una vez que se establece la relación Ce/Fe más adecuada, se preparan nuevos catalizadores con esa relación mediante diferentes métodos de síntesis, con el fin de optimizar la interacción Fe-Ce. Los diferentes sistemas óxido preparados se caracterizan exhaustivamente por diversas técnicas estableciendo el tipo de interacción Fe-Ce existente.

2. 2. Se estudian las propiedades catalíticas de los diferentes materiales en la síntesis de Fischer-Tropsch y se evalúa no sólo el método de preparación más adecuado sino también el efecto del Ce en el catalizador en función del tipo de interacción encontrada.

3. Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

3. 1. Una vez establecidos los catalizadores Fe-Ce con mejores propiedades en la síntesis de Fischer-Tropsch se caracterizan mediante diversas técnicas después de diferentes tiempos de reacción y se identifican las fases presentes tanto en el seno como en la superficie del catalizador al mismo tiempo que se comparan los resultados con los de un catalizador de Fe libre de Ce. De esta manera se pretende no sólo elucidar el efecto de la adición de Ce sobre la

naturaleza de la especie activa sino también la verdadera fase activa en los catalizadores basados en Fe, ya que todavía no existe en la literatura científica un acuerdo sobre ésta.

4. Efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂

4. 1. En primer término, se estudia el método de pretratamiento de los catalizadores con el objeto de definir el mejor proceso de activación en la síntesis Fischer-Tropsch. Ello permitirá definir la metodología que acorta el periodo de inducción y que permite alcanzar el estado estacionario en dicha reacción en un tiempo más corto. Según la bibliografía, este periodo de inducción es necesario antes de llevar a cabo la reacción de hidrogenación de CO₂.

4. 2. Una vez determinado el pretratamiento más adecuado y el tiempo necesario para que se alcance el estado estacionario en la síntesis de Fischer-Tropsch, se evalúa el efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂.

3. Técnicas experimentales

3 Técnicas experimentales

3.1.	<u>Técnicas de caracterización</u>	- 76 -
3.1.1.	Análisis elemental	- 77 -
3.1.1.1.	<i>Análisis químico por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo</i>	- 77 -
3.1.2.	Caracterización textural y morfológica.....	- 80 -
3.1.2.1.	<i>Adsorción física de N₂. Superficie específica (BET) ...</i>	- 80 -
3.1.2.2.	<i>Microscopia electrónica de barrido</i>	- 84 -
3.1.3.	Caracterización estructural	- 86 -
3.1.3.1.	<i>Análisis Térmicos</i>	- 86 -
3.1.3.1.1.	<i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	- 86 -
3.1.3.1.2.	<i>Análisis Térmico Diferencial (DTA)</i>	- 87 -
3.1.3.2.	<i>Difracción de rayos X</i>	- 88 -
3.1.3.3.	<i>Espectroscopia Raman</i>	- 92 -
3.1.3.4.	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	- 94 -
3.1.3.5.	<i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	- 100 -
3.1.3.6.	<i>Análisis a temperatura programada</i>	- 105 -
3.1.3.6.1.	<i>Hidrogenación a temperatura programada de especies superficiales del catalizador</i>	- 106 -
3.2.	<u>Medidas de actividad catalítica</u>	- 108 -
3.2.1.	Descripción del equipo de reacción	- 108 -
3.2.2.	Metodología de los ensayos de actividad catalítica.....	- 112 -
3.2.3.	Otras consideraciones experimentales	- 117 -
3.3.	<u>Bibliografía</u>	- 119 -

3

Técnicas experimentales

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

3.1. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen brevemente los fundamentos y procedimientos experimentales de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en la presente Tesis Doctoral. La información obtenida de cada una de ellas ha servido para elucidar la estructura de los diferentes catalizadores y precursores y finalmente ha ayudado a explicar los resultados de actividad catalítica y los diferentes comportamientos de los diferentes sistemas.

3.1.1. Análisis elemental

3.1.1.1. Análisis químico por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo

El análisis elemental de los catalizadores calcinados se realizó mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*, ICP-AES). Se trata de una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde niveles porcentuales hasta ppm ($\mu\text{g/ml}$).

El fundamento teórico de la técnica se basa en el análisis del espectro de emisión atómica. Un átomo en su estado fundamental (M^0) se irradia con una onda electromagnética, absorbe energía y pasa a un estado excitado (M^*). Cuando el átomo regresa de forma espontánea al nivel fundamental emite radiaciones con una energía determinada ($E = h\nu$), que son la diferencia entre la energías de los diferentes estados excitado y la energía del estado fundamental.

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

El aporte energético para la excitación atómica en este tipo de análisis se consigue mediante la formación de un plasma por acoplamiento de energía electromagnética de radiofrecuencia, mediante bobinas de inducción. Este plasma de acoplamiento inductivo (ICP) consiste en un gas parcialmente ionizado, microscópicamente neutro y que emite radiación. La principal ventaja de su uso como fuente de ionización frente a la llama o cámara de grafito es la elevada temperatura que alcanza ($\sim 1000\text{ K}$) (1). Esto, además de mejorar la eficiencia en la excitación e ionización, reduce o elimina muchas de las interferencias químicas encontradas en llamas y hornos. El argón es el gas que se emplea para formar el plasma, ya que por ser un gas monoatómico su espectro de emisión es muy simple. Además, al ser un gas noble, no forma compuestos con otros elementos y

posee un potencial de ionización lo suficientemente elevado (15.76 eV) como para impedir su ionización en condiciones normales de trabajo.

El sistema de análisis químico por ICP-AES consiste en (2): *(a) Un sistema de aporte físico de muestra*, constituido por una bomba peristáltica, un nebulizador y una cámara de nebulización; *(b) Sistema generador de plasma*, constituido por la antorcha, generador de radiofrecuencias y plasma plasmógeno; *(c) Sistema óptico de separación de longitudes de onda de la emisión policromática (monocromador)*; y *(d) Detector de estado sólido*.

El aporte de la muestra a la fuente de ionización se realiza por medio de un sistema de nebulización. El nebulizador pasa la muestra líquida a forma de aerosol y dentro de la cámara de nebulización el tamaño de las gotas del aerosol se reduce homogeneizándose el tamaño.

La transformación del aerosol en un vapor atómico en el que los átomos libres se encuentren en el estado excitado se realiza introduciendo el aerosol en un plasma. El plasma se genera en un tubo de cuarzo (antorcha) por el que se hace pasar Ar, rodeado en su parte inferior por una bobina de inducción metálica alimentada por un generador de radiofrecuencias. Cuando el aerosol entra en el plasma sufre una serie de procesos consecutivos. En la primera zona de alta temperatura del plasma (PHZ) se produce la evaporación del disolvente, seguido de una vaporización y una atomización de la muestra. Una vez atomizada la muestra se dan dos procesos, la excitación y la ionización, que tienen lugar en la zona inicial de radiación (IRZ) y en la zona analítica normal (NAZ), donde se mide la emisión de la muestra. En la **Figura 3. 1** se esquematiza un equipo comercial ICP-AES, en el que se observan las distintas partes mencionadas.

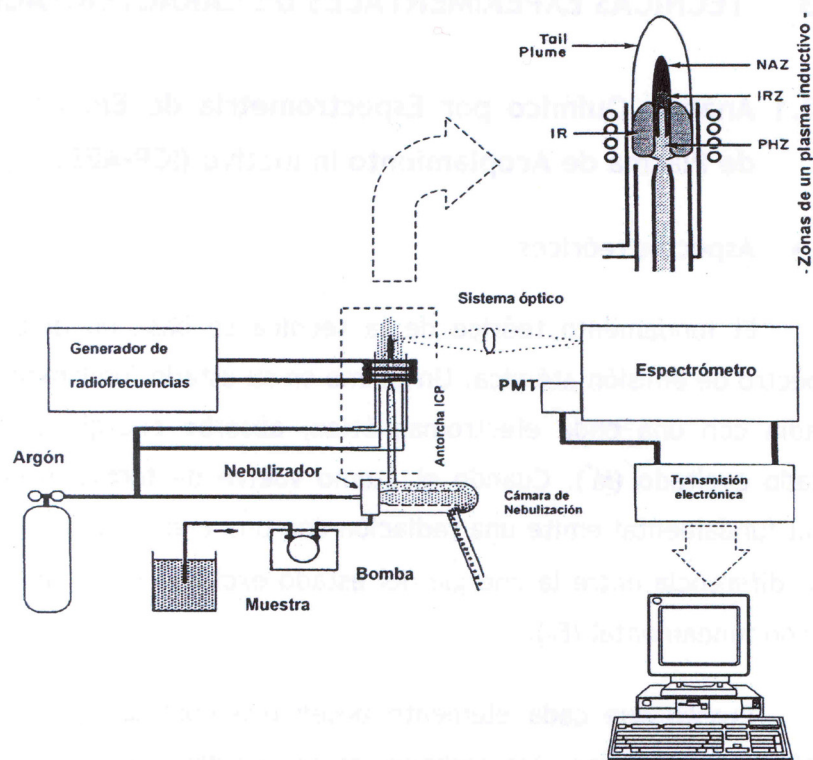


Figura 3. 1. Componentes principales y esquema general de un equipo comercial ICP-AES (2)

Procedimiento experimental. El análisis de las muestras por ICP-AES requiere que éstas se encuentren en forma de disolución líquida, por lo que las muestras necesitarán de una etapa de digestión que se lleva a cabo siguiendo un protocolo convencional de fusión alcalina para el análisis de Ce y un protocolo convencional de digestión en horno microondas con una mezcla de ácidos: HNO_3 , HCl y HF para el análisis de Fe y de posibles impurezas de K y Na. La concentración se determinó en un equipo Perkin-Elmer Optima 3300 DV que dispone de un nebulizador automático de flujo cruzado (*Babington*), un monocromador de red plana con dispersión cruzada y dos detectores de estado

sólido: detector de UV con intervalo entre 165-400 nm y otro para la zona visible comprendido entre 400-780 nm. El gas plasmógeno empleado fue el argón.

La selección de la línea analítica empleada para cada elemento se basó en un compromiso entre los siguientes criterios: mayor intensidad, menos desviación estándar, menor interferencia y mejor fondo. Las líneas finalmente seleccionadas se muestran en la **Tabla 3. 1**.

Tabla 3. 1 Líneas analíticas de emisión empleadas en ICP-AES

Elemento	Fe	Ce	Na	K
Línea (nm)	259.939	413.380	589.592	766.490

3.1.2. Caracterización textural y morfológica

3.1.2.1. Adsorción física de N₂. Superficie específica (BET)

La adsorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su textura porosa. La textura está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse (3): *(a) Área superficial*: superficie por unidad de masa del sólido; *(b) Volumen específico de poro*: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido; y *(c) Radio de poro*: radio de la sección transversal de cada poro o cavidad. En general la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud se considera como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real. Una descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la “distribución de tamaños de poro”, que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio considerado.

La IUPAC (4) hace las siguientes distinciones de acuerdo al tamaño de poro:

- Microporos: < 2nm
- Mesoporos: 2-50 nm
- Macroporos: > 50 nm

El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K. La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio viene dado por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión, por admisión de un gas cuya adsorción sea despreciable, como es el caso del helio. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra se desgasifica para eliminar las especies fisisorbidas de la superficie de la misma.

El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da idea de la textura porosa. La superficie específica se determina por el método conocido como BET (*Brunauer, Emmett y Teller*) (5). Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato, y a partir de este valor, la superficie específica BET (S_{BET}) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad [3. 1]$$

donde:

V_m : volumen de monocapa,

N_A : número de Avogadro (6.022×10^{23} átomos/mol),

σ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa.

Para el caso del N_2 líquido, el valor de σ es de 0.162 nm^2 según la IUPAC (6). El valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad [3. 2]$$

siendo:

P: presión parcial del gas que se adsorbe,

P_o: 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 (cuanto más elevado sea su valor, mayor es la interacción adsorbente-adsorbato),

V_{ads}: volumen de gas adsorbido a la presión P.

Si se tiene en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de P/V_{ads}(P_o-P) frente a P/P_o será una línea recta según la ecuación 3.2. En esta recta, de la pendiente y la ordenada al origen se puede calcular C y V_m.

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y, por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene aproximadamente entre 0.05 < P/P_o < 0.3, que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo deja de ser válido.

Los datos de los volúmenes adsorbidos de la isoterma de desorción también se utilizan para relacionar la cantidad de adsorbato perdido durante la desorción con el tamaño medio de los poros vaciados. Un poro pierde su líquido condensado adsorbido, conocido como el *core* del poro, a una presión relativa particular que está relacionada con el radio de dicho *core* por medio de la ecuación de Kelvin (7). Una vez que el *core* se ha evaporado, una capa de adsorbato permanece en la pared de poro. El grosor de esta capa se calcula para

una presión relativa determinada a partir de la ecuación de Kelvin. Esta capa será cada vez más delgada con los sucesivos decrecimientos de presión, así pues, la cantidad medida de gas desorbido en cada paso, es un cantidad equivalente de líquido evaporado en el *core* mas la cantidad desorbida en las paredes del poro. Barret, Joyner y Halenda (8) desarrollaron un método (método **Barret, Joyner y Halenda**, BJH) para cuantificar estas ideas. Todos estos cálculos se realizan a partir de las siguientes ecuaciones.

La presión relativa P_r se asume que es cercana a la unidad, de modo que, de forma sustancial, todos los poros de la muestra se llenan. El radio del *core* R_{CK} se calcula a partir de la ecuación de Kelvin:

$$R_{CK} = \frac{-A}{(1 + F) \ln P_r} \quad [3. 3]$$

donde:

A: factor de adsorbato,

F: fracción de poros abiertos por ambos lados.

Todos los poros abiertos están representados por un poro que tiene un diámetro de poro medio y longitud suficiente para el volumen requerido de adsorbato. El diámetro de poro medio se calcula por:

$$D_{avg_i} = \frac{(R_{CK} + R_{CK+1})(R_{CK})(R_{CK+1})}{R_{CK}^2 + R_{CK+1}^2} \quad [3. 4]$$

donde:

D_{avg_i} : es el diámetro medio de poro que tendría un área superficial media de las áreas de los poros con radio R_{CK}^2 y R_{CK+1}^2 , teniendo en cuenta que el radio va a ser la media de longitudes para esos radios.

El incremento de volumen de poro, viene dado por:

$$V_{Pi} = \pi(Lp_i) \left[\frac{D_{avg_i}}{2} \right]^2 10^{16} \quad [3. 5]$$

donde:

Lp : longitud de poro.

Mientras la variación del volumen de poro en función del diámetro de poro viene dada por:

$$\frac{dV}{d \log (D)_i} = \frac{VP_i}{\log \left(\frac{Dp_i}{Dp_{i+1}} \right)} \quad [3. 6]$$

Procedimiento experimental. Las isothermas de adsorción de N_2 se realizaron en un equipo automático Tri-Star de Micromeritics. Previamente al análisis propiamente dicho, las muestras se desgasificaron a 413 K durante 12 h en un sistema de vacío para la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en poros y superficie externa.

3.1.2.2. *Microscopia electrónica de barrido*

La microscopia electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, que proporciona información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales. En microscopia, los electrones creados por una fuente se aceleran a elevadas velocidades y se enfocan con un sistema de lentes electromagnéticas. El haz de electrones se hace incidir sobre la superficie de la muestra, generando diversas señales, tal y como puede observarse en la **Figura 3. 2**.

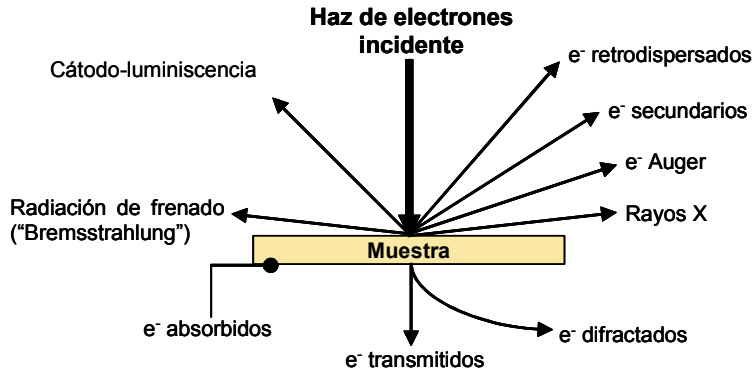


Figura 3. 2. Interacción de un haz de electrones con la materia (Adaptada de (9)).

Las señales utilizadas comúnmente para la imagen de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) son las de electrones secundarios y retrodispersados. El contraste se produce en función de la orientación, con lo que las partes de la superficie expuestas perpendicularmente al detector aparecen más brillantes que el resto. Los electrones secundarios son los de menor energía (5-50 eV) y se originan en la región superficial de la muestra. Los electrones retrodispersados se originan en zonas más internas y aportan información sobre la composición de la muestra. Los elementos más pesados son los más eficientes, con lo que aparecerán más brillantes en la imagen. La resolución de la imagen es del orden de μm .

El microscopio SEM posee un objetivo en la parte superior de la muestra y posee varios tipos de detectores (de electrones secundarios, retrodispersados, etc.). Además, posee dos bobinas deflectoras del haz electrónico en las direcciones X e Y, que determinan el barrido del área seleccionada por la muestra. La potencia empleada varía entre 1 y 40 kV (10).

Además de las imágenes obtenidas, también se puede realizar un análisis de composición química de la muestra mediante energía dispersiva de rayos X (*Energy Dispersive X-Ray*, EDX). Esta técnica consiste en la excitación de la muestra con rayos X monocromáticos y la detección de los rayos X emitidos por ésta.

Procedimiento experimental. El estudio de la morfología y composición de las muestras se llevó a cabo en dos microscopios electrónicos de barrido, un Philips XL30, acoplado al analizador EDAX DX4i y un Hitachi S-3000N, acoplado a un analizador por Energía Dispersiva de rayos X de Oxford Instruments, modelo INCAx-sight. Para cada análisis se soportó una pequeña cantidad de muestra en polvo (3-4 mg) sobre grafito y se metalizó mediante “sputtering” de Au en un equipo Sputter Caoter SC502, para obtener una capa fina de oro de 10-20 nm de espesor que optimice la conductividad eléctrica de la muestra.

3.1.3. Caracterización estructural

3.1.3.1. Análisis Térmicos

El término de análisis térmico engloba una serie de técnicas en las que un parámetro físico es medido de manera continua en función de la temperatura, mientras se somete a una variación controlada de la temperatura (11).

Los métodos térmicos (*Thermo Gravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis*, TGA-DTA) se han empleado para evaluar los procesos de descomposición inducidos térmicamente en los precursores catalíticos. Estas técnicas permiten seleccionar las condiciones adecuadas de calcinación así como de conocer las posibles transformaciones de fase del precursor catalítico y el estado del catalizador en su forma oxidada.

3.1.3.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica en la que el peso de una muestra se mide continuamente mientras se somete a un programa controlado de temperatura (12). La representación gráfica del peso, normalmente en términos porcentuales, frente a la temperatura da lugar al perfil TG o curva TGA.

La instrumentación utilizada en termogravimetría se denomina termobalanza. Consiste básicamente en cinco elementos: balanza de precisión, horno calefactor controlado por un programador, sensor de temperatura (termopar), sistema de admisión de gases y sistema de adquisición de datos. Las condiciones requeridas para la balanza son las análogas a cualquier balanza analítica: exactitud, sensibilidad y reproducibilidad. Los dos diseños de balanza

más comunes son los de punto nulo (*null point*) y los de desviación (*deflection*). El horno tiene que acomodar el portamuestras y asegurar velocidades de calentamiento lineal en un amplio intervalo de temperaturas. Para la medida de la temperatura se utiliza un termopar de cromel-alumel (tipo K), que está protegido con revestimiento.

Procedimiento experimental. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo comercial Perkin-Elmer TGA-7. El equipo dispone de una balanza con diseño de punto nulo que consigue detectar cambios de pesos de hasta 0.1 μg . Dispone de un microhorno cilíndrico que permite alcanzar temperaturas hasta 1273 K y velocidades de calentamiento de hasta 100 K/min. La muestra normalmente 10-20 mg, se introduce en un portamuestras de platino. Los análisis se realizaron en un flujo de 50 mL/min y la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 1273 K con una velocidad de calentamiento lineal de 10 K/min.

3.1.3.1.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura entre la muestra M y un material inerte de referencia R en función de la temperatura, mientras son sometidas a una variación controlada de la temperatura. El DTA proporciona información sobre la naturaleza endotérmica o exotérmica de los procesos físicos y químicos que experimenta la muestra durante el calentamiento controlado. Se trata de una técnica complementaria a la termogravimetría puesto que el uso de esta última se encuentra limitado a transformaciones en las que existan pérdidas de peso. De esta manera, las transiciones de fases cristalinas, de enorme utilidad en la catálisis y ciencia de materiales, son detectables por esta técnica.

El instrumento utilizado en DTA se denomina analizador térmico diferencial y consta de los siguientes elementos: bloque portamuestras, horno calefactor controlado por un programador de temperatura, sistema de admisión de gases y sistema de adquisición de datos. Los requerimientos de estos componentes son similares a los ya expuestos para una termobalanza. (11, 13).

Procedimiento experimental. El análisis térmico diferencial se realizó en un equipo comercial Perkin-Elmer DTA-7. El dispositivo dispone de dos vainas paralelas en cuyos extremos superiores se colocan la muestra y el material de referencia (alúmina en polvo) en portamuestras de alúmina. Este modelo dispone de un horno externo de alta temperatura que permite alcanzar 1773 K y velocidades de calentamiento hasta 100 K/min. Los termopares insertados en el interior de las vainas paralelas y en contacto con la base de los portamuestras (disposición Boersma), están formados por uniones platino-rodio del tipo R. La muestra (60 mg) se coloca y compacta cuidadosamente en el portamuestras de alúmina y los análisis se realizaron en un flujo de 50 mL/min y la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 1273 K con una velocidad de calentamiento lineal de 10 K/min.

3.1.3.2. Difracción de rayos X

La longitud de onda de la radiación X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los sólidos. Por tanto, cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada (**Figura 3. 3**), la ley de Bragg (14) establece que para que las ondas “reflejadas” estén en concordancia de fase, y consiguientemente originen una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de la dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la siguiente expresión que determina la ecuación de Bragg:

$$\text{Diferencia de camino recorrido} = AB + BC = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=0,1,2\dots) \quad [3. 7]$$

Los sólidos en los que los átomos forman estructuras periódicas se denominan cristalinos. Estos sólidos dan lugar a patrones de difracción que pueden emplearse para su identificación.

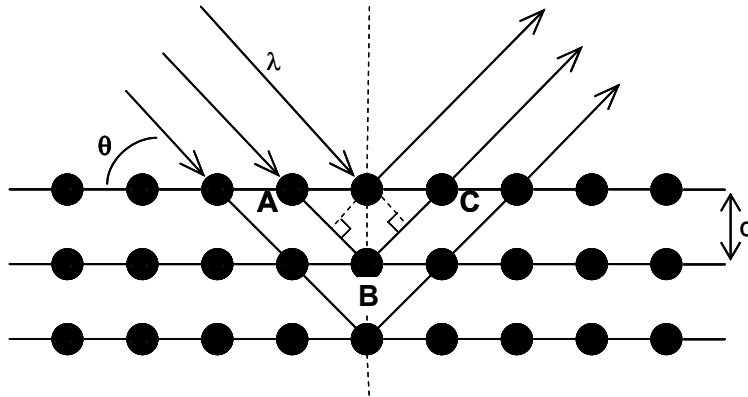


Figura 3. 3. Difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal

Una estructura periódica o red cristalina puede describirse por la orientación de sus planos. Estos planos pueden ser simbólicamente representados por los índices de Miller, definidos por los recíprocos de sus intersecciones con los ejes cristalográficos. Los índices de Miller se denominan h , k y l y definen un conjunto de planos paralelos denominados “planos hkl ”. La distancia entre los planos paralelos hkl se denomina d_{hkl} , y es función de los índices del plano y de las constantes de red (longitudes de ejes y ángulos entre ellos para la celda unidad). Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella de identidad” del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad a través de d_{hkl} mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad (15). Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y por lo tanto puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Los catalizadores heterogéneos no suelen consistir en monocristales, sino que contienen fases microcristalinas, por lo que usualmente se analizan por el

método convencional de polvo (Debye-Scherrer) (16). De forma complementaria, esta técnica permite la medida del tamaño de partícula de las fases cristalinas. El procedimiento experimental es muy simple, pues consiste básicamente en pulverizar la muestra a examinar y a continuación depositarla en un portamuestras de metacrilato o vidrio, sobre el que se hace incidir un haz de rayos X monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Si se considera una reflexión particular correspondiente a una d_{hkl} , algunos cristales estarán orientados de manera que formen un ángulo de Bragg (θ) correcto para la reflexión. En estas condiciones se produce la difracción y aparece un pico en el difractograma.

El tamaño medio de partícula de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se puede calcular mediante la ecuación de Scherrer. Esta ecuación muestra que la anchura a mitad de altura de una línea de difracción (B) se relaciona con el tamaño efectivo del cristal (d) por la relación:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad [3. 8]$$

donde:

K: constante dependiente de las condiciones experimentales (0.89-1.39),

λ : Longitud de onda de la radiación empleada,

B: Anchura del pico a la mitad de la altura,

θ : Posición angular del máximo de la línea de difracción,

d: tamaño medio del cristal.

La interpretación de la ecuación de Scherrer establece que los picos de difracción muy estrechos se corresponden a partículas grandes y cristalinas, mientras que los picos ensanchados se corresponden a partículas pequeñas o amorfas.

El desarrollo de la expresión anterior supone que el único factor que afecta al ensanchamiento de la línea de difracción es el tamaño de cristal. En partículas

pequeñas el número de planos paralelos disponibles es insuficiente para conseguir una línea de difracción aguda, por lo que los picos se ensanchan. Sin embargo, existen más factores que contribuyen al ensanchamiento de líneas (17), como factores instrumentales (desalineaciones del difractómetro, fuente de rayos X no monocromática, etc.) y factores causados por la no idealidad de los cristales (tensiones y deformaciones cristalinas).

Además del ensanchamiento debido al tamaño del cristal, las líneas de difracción pueden sufrir desplazamientos a causa de la formación de disoluciones sólidas en las que el átomo original en la red cristalina se sustituye por otro de diferente tamaño produciendo cambios en los parámetros de celda unidad, en las distancias interplanares d_{hkl} y, por tanto conforme a la ecuación de Bragg, en la posición angular de los máximos de difracción (θ).

En la presente Tesis Doctoral se han calculado los parámetros de celda unidad de las muestras calcinadas mediante refinamiento de las posiciones angulares de los máximos de difracción (θ) de los diferentes difractogramas para elucidar la posible formación de disoluciones sólidas en las fases cristalinas observadas.

Para la obtención de dichos parámetros, en primer lugar se establecieron mediante el programa ANALYZE y usando una función pseudo Voigt para el ajuste de las líneas de difracción, las posiciones angulares de los máximos de difracción (θ) y consecuentemente las diferentes d_{hkl} . A partir de estas, se obtuvieron los parámetros de celda unidad para cada estructura mediante el programa CELREF (CELREF unit-cell refinement software for Windows by Laugier and Bochu, <http://www.ccp14.ac.uk/>) utilizando un ajuste por mínimos cuadrados.

Procedimiento experimental. Se empleó un difractómetro Seifert modelo 300P para la caracterización según la metodología convencional en polvo (Debye-Scherrer). El dispositivo dispone de una rendija automática, un filtro de níquel y una fuente de rayos X de Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.15418$ nm, valor promedio entre Cu-K $_{\alpha 1}$ y Cu-K $_{\alpha 2}$). Las muestras molidas se depositaron sobre una placa de vidrio amorfo que no presenta interferencias. En algunos casos se añadió a la muestra Si de alta pureza, como patrón interno, para descartar que los posibles desplazamientos de

θ fueran errores experimentales. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 5° y 80° , paso de 0.02° y tiempo de acumulación de 2 segundos. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas (RayfleX versión 2.25TM). La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.1.3.3. Espectroscopia Raman

El efecto Raman se basa en que la longitud de onda de una fracción pequeña de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión (18).

Cuando una muestra se irradia con fotones, se excita y puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. En la mayoría de las ocasiones vuelve al estado inicial de partida liberando una energía igual a la absorbida, la cual constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Pero se dan ocasiones en las que la molécula no regresa a su estado inicial, dando lugar así a la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Usualmente, la molécula acaba en un nivel energético de más energía y esta dispersión Raman se denomina Stokes; cuando la molécula acaba en un nivel de menor energía la dispersión Raman se denomina anti-Stokes. Las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas, motivo por el cual los estudios Raman suelen realizarse en la zona Stokes. La separación que presentan la banda Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario.

Estas transiciones entre niveles energéticos corresponden con transiciones entre estados vibracionales. Para obtener un espectro Raman, la muestra se irradia con un haz láser y se estudia la luz dispersada. De esta

manera, en la espectroscopia Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Como esto no depende de la longitud de onda del haz incidente, siempre se obtiene el mismo valor de desplazamiento Raman en las bandas observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo (tradicionalmente a 90°). Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001% de la intensidad de la fuente; normalmente, de uno en cada millón o diez millones, por ello, los equipos van dotados de dispositivos para la eliminación de la dispersión elástica y de este modo, se pueden utilizar detectores muy sensibles. Un esquema de los componentes de un equipo convencional de Espectroscopia Raman se muestra en la **Figura 3. 4**.

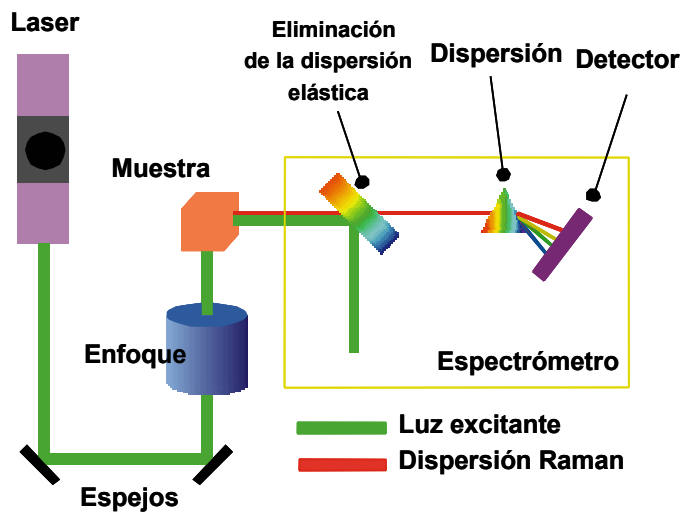


Figura 3. 4. Esquema de los componentes de un Espectrómetro Raman

Procedimiento experimental. Los espectros Raman se realizaron en un Sistema Renishaw Micro-Raman 1000 equipado con un detector CCD refrigerado a 200 K. Las muestras se excitaron con un láser de He-Ne a 633 nm y con uno de

Ar a 514 nm, dependiendo de los experimentos. El sistema está provisto de un monocromador sencillo y un filtro holográfico Notch para eliminar la dispersión elástica, obteniendo una señal Raman más intensa que en los espectrómetros con triple monocromador. El equipo dispone de una celda modelo Linkam TS-1500 (ver **Figura 3. 5**) que permite realizar tratamientos térmicos bajo flujo de gases hasta temperaturas de 1773 K.

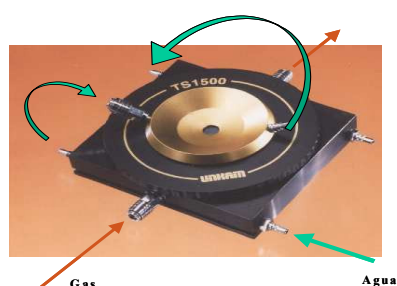


Figura 3. 5. Celda modelo Linkam TS-1500

Las muestras se analizaron en forma de polvo para evitar problemas de difusión y asegurar que toda la muestra contenida en la celda estuviera expuesta al flujo de gases. Los espectros se realizaron sobre diferentes puntos de cada muestra para tener la certeza de que las muestras eran homogéneas. La resolución espectral fue de 3 cm^{-1} y la adquisición de espectros consistió en 10 acumulaciones de 30 segundos y en un flujo de N_2 de 100 ml/min.

3.1.3.4. Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer permite observar 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). Estas interacciones se ven alteradas por los distintos entornos químicos con lo que cada núcleo puede considerarse como una especie de ventana microscópica que permite observar el átomo y su entorno. Concretamente, el efecto Mössbauer consiste en la absorción o emisión nuclear resonante de rayos gamma (γ) sin pérdida de energía en el sólido en el que está inmerso el núcleo implicado (19).

Desde el descubrimiento del efecto Mössbauer hasta la actualidad se ha observado que el efecto Mössbauer ocurre en más de 40 elementos químicos diferentes (20), pero el más estudiado es, con gran diferencia, el ^{57}Fe porque la transición de este núcleo es óptima para la aplicación de este método dado que se puede observar hasta a temperatura ambiente (21).

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 resonante al estado fundamental de energía, E_g emitiendo un cuanto γ de energía, E_γ . Bajo ciertas condiciones este cuanto γ de energía E_γ puede absorberse por otro núcleo de la misma especie isotópica en su estado fundamental. Este fenómeno se denomina “absorción γ resonante nuclear”. Después de producirse la absorción resonante del rayo gamma por el segundo núcleo, este permanece en estado excitado durante un tiempo de vida medio (τ), para pasar posteriormente al estado fundamental por emisión de radiación gamma o conversión interna. Este proceso se denomina “fluorescencia resonante nuclear”.

La absorción o emisión nuclear de rayos γ ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados, debido a la pérdida de energía por efectos de retroceso. Puede afirmarse, entonces, que para que exista efecto Mössbauer, es decir para que un cuanto emitido por un núcleo sea absorbido de manera resonante por otro, la pérdida de energía de retroceso debe ser eliminada. Esto es posible cuando el núcleo emisor y el absorbente están “anclados” dentro de la estructura de un sólido. Así, el momento de retroceso no se transfiere a un solo núcleo, sino que se transfiere a todo el cristal, por lo que resulta prácticamente despreciable gracias al gran número de átomos que los componen.

Una segunda condición que debe cumplirse para observar el efecto Mössbauer es que se necesitan núcleos que en el estado excitado actúen como fuente de los cuantos γ . En el caso del Fe se utiliza como fuente emisora el ^{57}Co . Este isótopo decae, con una vida media de 270 días, a un estado excitado de ^{57}Fe , el cual decae rápidamente (con una vida media de $\cong 10^{-8}$ s) generando el cuanto γ de 14.4 keV necesario para producir la absorción resonante en la muestra a estudiar. Puede verse, entonces, que una condición necesaria para observar el

efecto es que la fuente decaiga al estado excitado del núcleo que se desea estudiar, de manera lo suficientemente lenta para que la experiencia sea práctica y luego deberá desexcitarse lo más rápidamente posible para que el ancho de las líneas de absorción sea mínimo. Sólo un número limitado de elementos satisfacen esta condición. 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, tal como se indicó al principio del apartado. Puesto que el núcleo está acoplado a su entorno a través de las interacciones hiperfinas (como se describirá a continuación) los niveles nucleares del átomo absorbente serán ligeramente distintos a los del emisor. Nuevamente el efecto Mössbauer no se observará ya que la energía del cuanto γ emitido no es exactamente igual a la diferencia de energía de los niveles del absorbente. Por lo tanto, se necesita variar esta energía. Para compensar estas perturbaciones de los niveles nucleares en la espectroscopia Mössbauer se suele aplicar a la fuente, o al absorbente, una velocidad adecuada, para que por efecto Doppler aumente o disminuya la energía del cuanto γ emitido, de modo que se pueda establecer la condición de resonancia. Esto se logra con velocidades Doppler del orden de -12 a $+12$ mm/s. Por esta razón un espectro Mössbauer es un gráfico de la intensidad de los rayos γ transmitidos por el absorbente en función de la velocidad de la fuente.

A partir de la alta precisión del efecto Mössbauer se puede obtener información química de la muestra, ya que como se ha adelantado, 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 del sólido al que pertenecen. 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 desplazamiento isomérico (IS

o δ en mm/s), el desdoblamiento cuadrupolar (Δ o QS en mm/s) y el desdoblamiento magnético o interacción hiperfina magnética (H en T):

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

(b) El desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (Δ): resulta de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el gradiente de campo eléctrico en el núcleo. En el caso de un isótopo con un estado excitado $I_e = 3/2$, como ^{57}Fe o ^{119}Sn , el estado excitado se desdobla 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 (ver **Figura 3. 6**). La separación entre estas dos líneas recibe el nombre de desdoblamiento cuadrupolar. El desdoblamiento cuadrupolar aporta información acerca del estado de oxidación, número de coordinación y distorsión de la red cristalina.

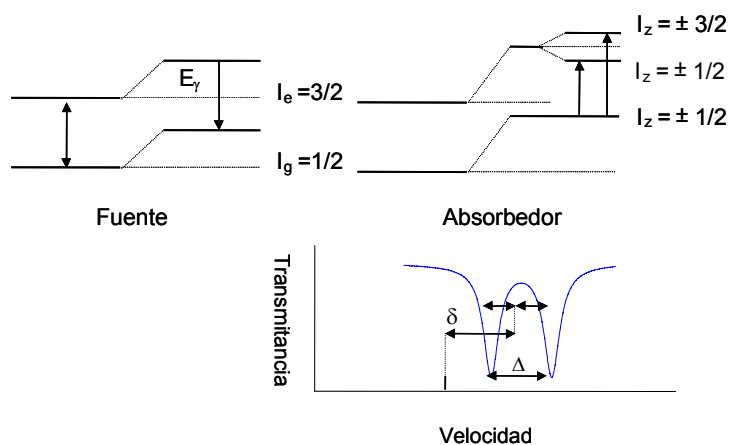


Figura 3. 6. Esquema del desdoblamiento cuadrupolar

(c) El desdoblamiento magnético (H): es la manifestación de la interacción magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético de origen intrínseco o extrínseco al átomo. Este campo magnético separa los diferentes niveles nucleares de spin I en diferentes estados $(2I+1)$. En el caso de ^{57}Fe , para la emisión o absorción de cuantos de energía de 14.4 eV, según la regla de selección sólo son permitidas 6 transiciones dipolares magnéticas que aparecen en el espectro Mössbauer correspondiente como un sextete (ver **Figura 3. 7**).

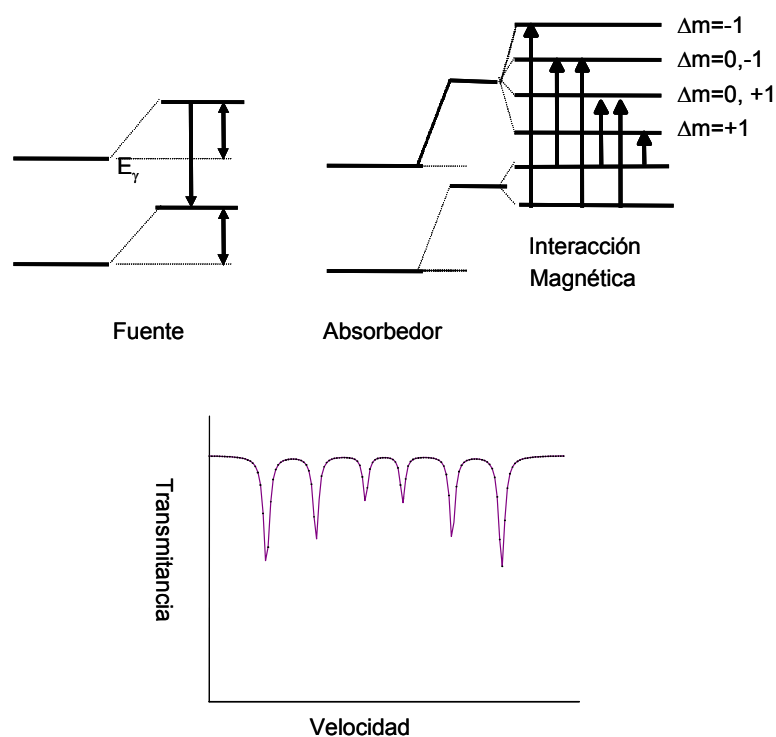


Figura 3. 7. Esquema de la interacción magnética hiperfina en un núcleo con $I_g=1/2$ y $I_e=3/2$.

El desdoblamiento magnético puede proporcionar información del entorno químico de las especies de Fe y del tamaño medio de las partículas de 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.

Procedimiento experimental. Los espectros Mössbauer que se presentan en la Tesis Doctoral se registraron empleando un espectrómetro convencional con aceleración constante equipado con una fuente de ^{57}Co (Rh). Para las medidas a temperatura ambiente (298 K), los absorbentes se prepararon para proporcionar una densidad efectiva de hierro natural de 10 mg/cm^2 . Se registraron también varios espectros a bajas temperaturas, entre 10 y 100 K, usando para ello un criostato de ciclo cerrado de He (Air Products Inc.). En este caso los absorbentes se prepararon mezclando la muestra con grasa de vacío y colocándola entre papel de aluminio para asegurar una buena conductividad térmica. La acumulación de los espectros se realizó en un analizador multicanal, desde donde son transferidos a un sistema de adquisición de datos. En la **Figura 3. 8** 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 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 en el caso de los sextetes una relación de áreas 3:2:1:1:2:3. El segundo procedimiento de ajuste se basa en una distribución de los campos magnéticos hiperfinos (H), el cual se utilizó solamente para ajustar algunos

espectros registrados a baja temperatura. En todos los casos, los desplazamientos isoméricos se refirieron al centro del sextete de un espectro registrado a temperatura ambiente del α -Fe. La concentración relativa de las distintas especies de Fe observadas se calculó asumiendo igual factor f (probabilidad de ocurrencia del efecto Mössbauer) para todas ellas.

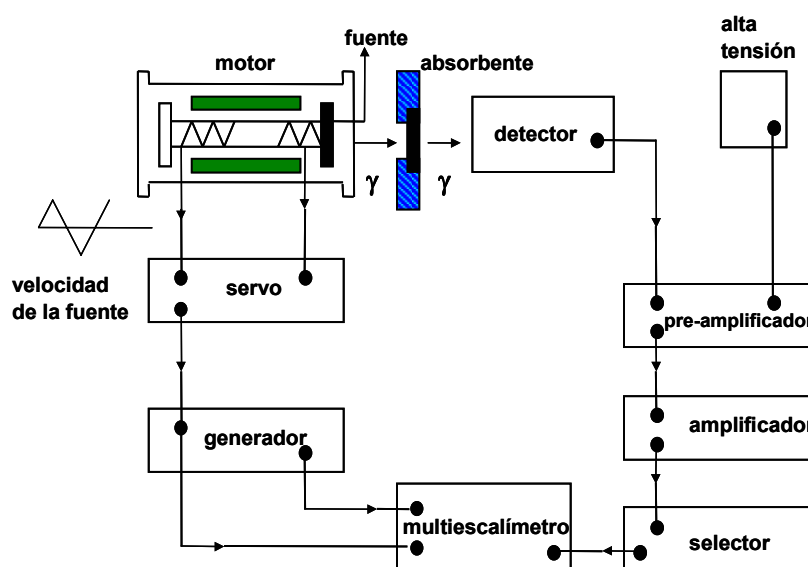


Figura 3. 8. Esquema de la instrumentación usada para el registro de los diferentes espectros Mössbauer.

3.1.3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico (**Figura 3. 9**). Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X de alta energía ($h\nu$), se produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura sea inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación se emiten con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la conocida ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad [3. 9]$$

donde:

E_c : energía cinética del electrón emitido,

$h\nu$: energía de excitación,

E_b : energía de ligadura del electrón excitado,

ϕ : función trabajo del espectrómetro.

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

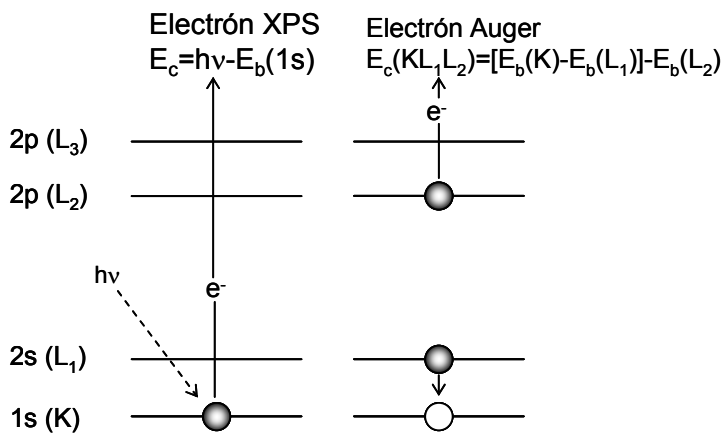


Figura 3. 9. Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger.

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

particularidad resulta de gran importancia para el estudio de la superficie de los sistemas catalíticos.

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

Paralelamente al proceso XPS tiene lugar el efecto de relajación Auger (**Figura 3. 9**). Como consecuencia de la extracción de un electrón durante el proceso fotoelectrónico, el átomo original queda excitado. Una posibilidad para perder el exceso de energía es la emisión de otro electrón (electrón Auger). La energía cinética de dicho electrón se corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado ($E_b(K) - E_b(L_1)$) y la energía necesaria para extraer el segundo electrón ($E_b(L_2)$). El hecho de no depender de la energía de la fuente de excitación ($h\nu$) sino de las diferencias de energías de ligadura entre los niveles implicados, permite la discriminación de los picos Auger de los fotoelectrónicos.

Un equipo convencional de XPS posee una fuente monocromática de rayos X, siendo las de Mg ($h\nu=1253.6$ eV) y Al ($h\nu=1486.6$ eV) las más utilizadas. Un sistema de lentes electrostáticas guía los electrones procedentes de la muestra hacia el analizador de energías. En el analizador, los electrones se orientan mediante una diferencia de potencial aplicada sobre unas placas electrostáticas de desviación. Para cada diferencia de potencial aplicado, los electrones de una determinada energía cinética pasan a través de la rendija de salida del analizador y alcanzan el detector. En la práctica, se varía esta diferencia de potencial para hacer el barrido de energía cinética de los electrones. Finalmente, hay que resaltar que es necesario unas condiciones de alto vacío en todo el sistema para evitar la atenuación del haz de electrones como consecuencia de choques inelásticos, para lo que se dispone de un sistema de bombas (rotatoria, turbomolecular e iónica) en serie.

Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones en muestras poco conductoras. Así, la muestra se carga positivamente y las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, y por tanto que todos los picos XPS deben de estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones 1s del carbono (284.9 eV) procedentes de los hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

Procedimiento experimental. Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro VG ESCALAB 200R (Fisons). Un esquema detallado de este dispositivo se muestra en la **Figura 3. 10**. Dispone de una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg- K_{α} (1253.6 eV) y Al- K_{α} (1486.6 eV), que opera a 12 kV y 10 mA. Está equipado con un analizador semiesférico y cinco detectores tipo channeltron. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue siempre inferior a 5×10^{-8} mbar. Las muestras, en forma de polvo, se colocaron en

un portamuestras de acero inoxidable en un hueco con forma de cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura). Mediante un disco de polietileno la muestra se somete a presión a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea. Además, esto evita el arrastre de material en la etapa de desgasificación. Posteriormente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamientos, donde se realiza el acondicionamiento de la muestra. Los tratamientos y condiciones realizados a cada muestra se indicarán oportunamente en cada caso particular. Una vez realizado el tratamiento, y antes del análisis, las condiciones de ultra alto vacío se vuelven a alcanzar por desgasificación. Por último, la muestra se transfiere a la cámara de análisis.

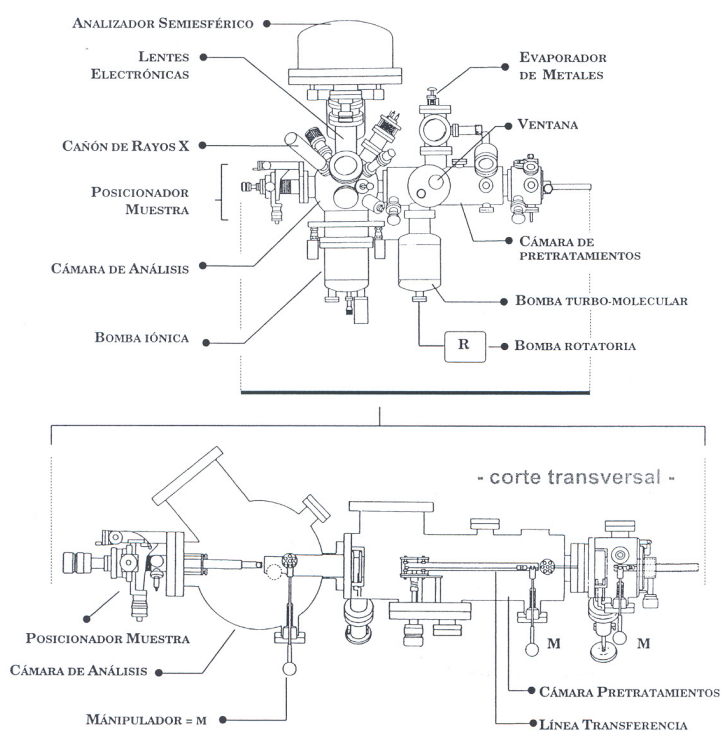


Figura 3. 10. Esquema detallado del espectrómetro XPS VG ESCALAB 200R.

El registro de los espectros se realizó en una ventana de energías entre 10-20 eV y se acumularon suficientes espectros (30-500) hasta conseguir una

buena relación señal ruido. Las energías de ligadura se refirieron al nivel Al 2p (73.9 eV)(22, 23, 24). Las intensidades de los picos (I_p) se evaluaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de suavizar y ajustar la curva experimental resultante a una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas de proporción variable. El mejor ajuste se escogió por minimización de los residuos, χ^2 . Las relaciones atómicas se evaluaron a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica (25) según la ecuación:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\left[\frac{I_1}{N_1 F_1} \right]}{\left[\frac{I_2}{N_2 F_2} \right]} \cdot f(E_1, E_2) \quad [3. 10]$$

donde:

- I_i : área del pico,
- N_i : número de acumulaciones del espectro,
- F_i : factor de sensibilidad atómica.

La función $f(E_1, E_2)$ corrige la eficacia del detector cuando la diferencia de energías cinéticas de los fotoelectrones de los elementos es importante. En este trabajo se tomó la función $(E_1/E_2)^{1/2}$ (25).

3.1.3.6. **Análisis a Temperatura programada**

Las técnicas de análisis a temperatura programada son frecuentemente utilizadas en la caracterización de catalizadores heterogéneos. Existen diferentes modalidades, siendo las siguientes las más usuales: (a) reducción (*Temperature-Programmed Reduction*, TPR), (b) oxidación (*Temperature-Programmed Oxidation*, TPO), (c) desorción (*Temperature-Programmed Desorption*, TPD), y (d) reacción superficial (*Temperature-Programmed Surface Reaction*, TPSR).

La naturaleza transitoria de las técnicas de análisis a temperatura programada, en las que la temperatura y el recubrimiento superficial varían con el tiempo, tiene la ventaja de suministrar información distinta a la obtenida en el

estado estacionario. En el presente trabajo se ha utilizado la reacción superficial a temperatura programada para identificar las reacciones que ocurren en las superficies catalíticas.

3.1.3.6.1. Experimentos de hidrogenación a temperatura programada de especies superficiales del catalizador

Para analizar las especies superficiales formadas en la superficie del catalizador a diferentes tiempos de reacción, se han realizado experimentos de análisis de las mismas mediante hidrogenación a temperatura programada, una vez que los sistemas catalíticos se pasivaron cuidadosamente después de reacción, siguiendo procedimientos bien establecidos en la bibliografía (26).

Existen varios modos de denominar este tipo de experimentos: reacción superficial a temperatura programada (*Temperature-Programmed Surface Reaction*, TPSR) (27), hidrogenación a temperatura programada (*Temperature-Programmed Hydrogenation*, TPH) (28) o descarburización a temperatura programada (*Temperature-Programmed DeCarburization* TPDC) (29). En la presente Memoria, debido a que además de especies de carburos de hierro es previsible la presencia de otras especies carbonosas, incluidas además especies oxidadas, todos los experimentos se les denominará hidrogenación a temperatura programada (TPH). Los experimentos de hidrogenación a temperatura programada se han realizado tratando el catalizador pasivado tras reacción con un flujo de hidrógeno diluido con argón y aumentando la temperatura de forma lineal, registrando los productos formados mediante un espectrómetro de masas.

Los carburos de hierro y las diferentes especies carbonosas en la superficie del catalizador poseen una temperatura determinada de hidrogenación en función de su naturaleza (27, 28). A partir de la posición del máximo de formación de productos, de la naturaleza de los mismos y del área bajo las curvas se puede obtener información sobre la naturaleza y diferencias de las fases activas en la superficie de los diferentes catalizadores, y finalmente relacionándola con la actividad catalítica de los diferentes sistemas materiales se puede obtener una idea sobre la verdadera naturaleza de dichos centros activos.

Procedimiento experimental. Los experimentos de hidrogenación a temperatura programada (TPH) se realizaron en el dispositivo experimental representado en la **Figura 3. 11**.

En un experimento típico, se colocaron 50 mg de catalizador pasivado después de reacción, en un reactor de cuarzo en forma de U. La muestra se trató con 50 mL/min de 10 % H₂/Ar aumentando la temperatura hasta 1123 K a una velocidad de 10 K/min. La formación/desorción de productos se registró con un espectrómetro de masas cuadrupolar PrismaTM QMS 200 de Balzers conectado a la línea de salida del reactor, mediante el cual se siguieron las masas $m/z = 2$ (H₂), $m/z = 16$ (CH₄), $m/z = 18$ (H₂O) $m/z = 28$ (CO, C₂H₄ and C₂H₆) $m/z = 41$ (C₃H₆) and $m/z = 44$ (CO₂), así como fragmentos de éstas, resultantes de la fragmentación electrónica, lo que ha facilitado la identificación de compuestos con masa similar. Las intensidades de las correspondientes masas se normalizaron dividiendo cada intensidad I_n entre la intensidad de la masa del Argon ($m/z = 40$) I_{Ar} .

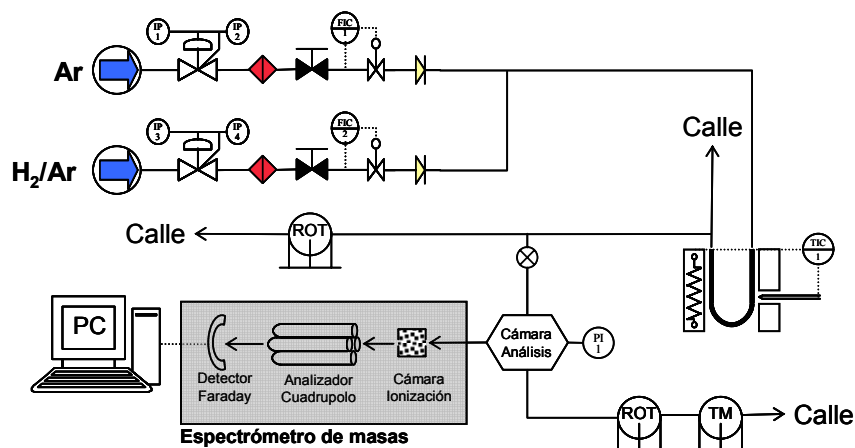


Figura 3. 11. Esquema detallado del equipo empleado en los experimentos de hidrogenación a temperatura programada.

3.2. Medidas de actividad catalítica

3.2.1. Descripción del equipo de reacción

Para la medida de la actividad catalítica se usó el equipo de reacción cuyo diagrama de flujo se presenta en la **Figura 3. 12** . La simbología del diagrama de flujo se describe en el Apéndice 1.

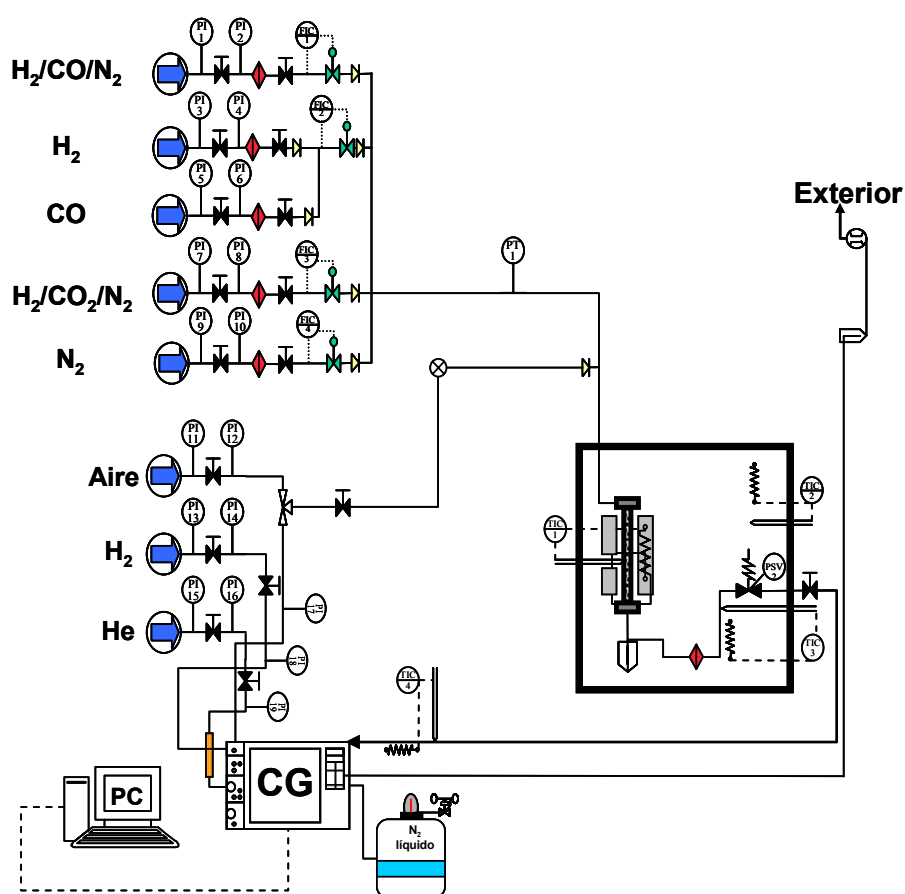


Figura 3. 12. Esquema del equipo de reacción para la síntesis de Fischer-Tropsch.

El equipo de reacción se puede dividir en las siguientes partes:

(a) Sistema de alimentación de gases. El control del flujo de los gases utilizados (N_2 , H_2 , CO y las mezclas reactantes $H_2/CO/N_2$ y $H_2/CO_2/N_2$) se llevó a cabo mediante reguladores de flujo másico Bronkhorst Hi-Tech. Cada una de las líneas dispone además de un filtro (Hoke modelo 6313G2Y), una válvula de cierre manual (Hoke modelo D-3752G2Y) y una válvula anti-retorno (Hoke modelo 6133G2Y). El sistema también permite alimentar aire para la realización de pasivaciones de los catalizadores. El control de flujo en este caso se realizó mediante una válvula de aguja de cierre manual (Hoke modelo 133SG2Y).

(b) Zona de reacción. El reactor y la zona de alta presión post reactor se encuentran dentro de una caja calentada a 423 K. El reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente consiste en un tubo cilíndrico de acero inoxidable 316 (**Figura 3. 13**) de 150 mm de largo y 9 mm de ancho. El lecho catalítico se sostiene en el centro del mismo con la ayuda de un soporte cilíndrico y dos toques de lana de vidrio. El sistema de cierre se realiza mediante una junta tórica de Vitón[®] que permite trabajar a altas temperaturas y presiones. El sistema de calefacción consiste en un horno eléctrico cilíndrico (600 W) controlado por una unidad RKC REX-P9. La medida de la temperatura se realiza mediante un termopar de tipo K colocado coaxialmente al reactor y dentro de una vaina de protección sumergida en el lecho catalítico para asegurar el contacto con la muestra. La presión se mantiene constante por medio de una válvula de autorregulación mecánica (Hoke modelo 6548L4Y). Mediante la actuación sobre un tornillo ajustable se puede seleccionar la presión de trabajo, la cual se mide por medio de un sensor de membrana Trafag instalado en la línea de entrada del reactor. Desde la salida del reactor, todas las líneas se encuentran calentadas y aisladas térmicamente para evitar la condensación de productos. Concretamente desde el reactor hasta la válvula de control de presión, se encuentran calentadas a 443 K y a partir de ese punto a 423 K. Así mismo, después de la salida del reactor existe una trampa, la cual se encuentra calentada a la misma temperatura que la caja caliente (423 K), y por tanto 20 K por debajo que la línea, con el fin de condensar los productos más pesados (mayores de C_{16}) y evitar taponamientos en las líneas.

(c) Análisis de los productos de reacción. Los efluentes del reactor se analizaron con un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 Plus conectado en serie al reactor. El cromatógrafo dispone de un sistema criogénico de N₂ líquido, que permite bajar la temperatura del horno de columnas hasta 213 K. La inyección de muestra se realiza de forma automática y en paralelo, mediante una válvula de 10 vías, a las dos columnas de las que dispone el cromatógrafo: una capilar DB-1 (60 m x 0.25 mm x 0.25 μm) conectada a un detector de ionización de llama (FID) que permite el análisis de hidrocarburos y compuestos oxigenados y otra empacutada Porapak Q (1/8" x 3 m) conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) que permite analizar H₂, CO, CO₂, CH₄ y N₂, este último empleado como estándar interno. La **Tabla 3. 2** resume las condiciones de análisis del cromatógrafo de gases. En el Apéndice 2 se muestran cromatogramas típicos de ambos detectores, además de la identificación de los picos obtenidos.

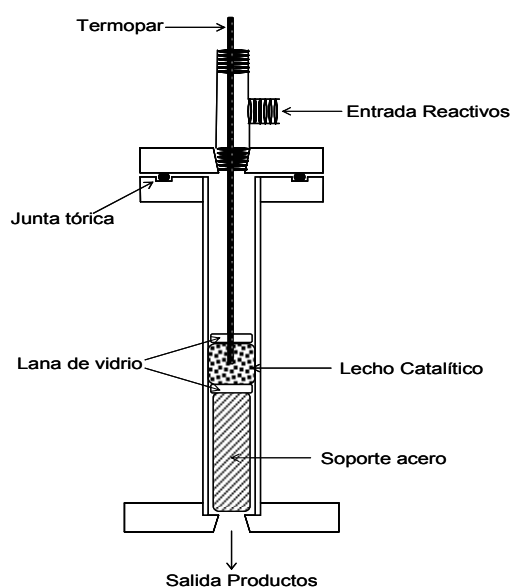


Figura 3. 13. Diseño del reactor de lecho fijo.

Tabla 3. 2. Condiciones de análisis en el cromatógrafo de gases

<i>Cromatógrafo de Gases</i>	Hewlett Packard 6890 Plus
<i>Columnas</i>	DB-1 (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) Porapack Q (1/8" x 3 m)
<i>Gas portador</i>	Helio (DB-1: 2.5 mL/min; Porapack Q; 23 mL/min)
<i>Detectores</i>	TCD y FID
<i>Programa de temperatura de las columnas</i>	<p>223 K, 10 min 10 K/min 523 K, 20 min</p>
<i>Temperatura horno válvula de inyección</i>	488 K

3.2.2. Metodología de los ensayos de actividad catalítica

(a) Preparación de la muestra. El lecho catalítico se prepara por dilución del catalizador con carburo de silicio (SiC) con el objetivo de evitar en lo posible la presencia de puntos calientes en su interior, así como para disminuir el efecto de dispersión axial al aumentar la longitud del lecho. El tamaño de grano usado tanto para el catalizador como para el SiC fue de 0.25-0.30 mm. Se dedicó especial atención a la manipulación de la mezcla de catalizador y diluyente, ya que una mezcla incorrecta puede modificar los resultados experimentales (30). En el capítulo 6, el lecho catalítico se preparó sin dilución para una caracterización estructural más extensa del mismo después de reacción. Para dicha caracterización, el catalizador se pasivó con una mezcla aire sintético/N₂ (de modo que la concentración de O₂ sea un 1%) durante 1 h a temperatura ambiente, tal y como se establece en la bibliografía (26). Los problemas experimentales derivados de la ausencia de diluyente se discutirán en el capítulo 6 de esta Memoria. La cantidad de catalizador que se añadió fue de 0.200 g de catalizador (diluido con 2.0 g de SiC) y 0.400 g en el caso de los experimentos llevados a cabo sin dilución.

Una vez introducido el catalizador dentro del reactor, este último se acopla al equipo de reacción y se determina que no existen fugas en el sistema. Para ello se presuriza el equipo de reacción con nitrógeno hasta alcanzar una presión 0.5-1 MPa superior a la de trabajo observando si la presión decae con el tiempo. Valores de caída de presión del orden de 0.01 MPa h⁻¹ se consideran aceptables y dentro de las variaciones ocasionadas por el cambio de la temperatura ambiental.

(b) Activación del catalizador. Los catalizadores se activaron en corriente de H₂/N₂ (5.9 NL(H₂)/h g catalizador, H₂/N₂ (1:2)) a una temperatura de 673 K durante 16 h. La velocidad de calentamiento fue de 2 K/min. En algunos experimentos se usó CO como gas de activación empleando las mismas condiciones anteriores.

(c) Síntesis Fischer-Tropsch. Una vez reducido el catalizador, se enfría hasta la temperatura de reacción (573 K) en flujo de gas inerte (N_2) y a continuación se presuriza el sistema en este mismo gas hasta la presión de trabajo (1.01 MPa). Una vez que se presuriza el sistema se hace pasar la mezcla de gases de reacción ($31CO/62H_2/7N_2$) suministrada por Air Liquide con el fin de conseguir una velocidad espacial CO- H_2 de 0.0043 L/g.s. Este momento se consideró el inicio de la reacción y la actividad del catalizador se midió durante 120 horas con el fin de estudiar la estabilidad del mismo. En el caso de los catalizadores estudiados en el capítulo 5, la actividad catalítica también se midió, después de este periodo de 120 horas, a temperaturas mas bajas comprendidas entre 493 K y 523 K manteniendo el resto de condiciones, con el fin de calcular diferentes parámetros cinéticos.

(d) Reacción de hidrogenación de CO_2 . Varios catalizadores fueron medidos también en la reacción de hidrogenación de CO_2 . Así una vez que el catalizador fue activado en las mismas condiciones anteriormente explicadas, se le sometió a un periodo llamado de inducción, que consiste en llevar a cabo la síntesis Fischer-Tropsch por un tiempo determinado en las condiciones anteriormente explicadas a la temperatura de 573 K, hasta alcanzar una actividad máxima y estable con el tiempo. Una vez se alcanza ese estado, se hace pasar la mezcla reaccionante ($23CO_2/69H_2/8N_2$) suministrada por Air Liquide en lugar del gas de síntesis, con un flujo de 50 ml/min ($GHSV=0.0043 Lg^{-1}s^{-1}$), manteniendo el resto de condiciones. Este momento es el considerado como el inicio de la reacción de hidrogenación de CO_2 la cual se midió durante 120 horas.

(e) Análisis y tratamiento de datos. Los resultados de áreas cromatográficas se introdujeron en una hoja de cálculo (Excel) que se diseñó con el objetivo de obtener los parámetros cinéticos (conversión y selectividades) de una forma rápida y sencilla. Estos cálculos se realizaron según las siguientes expresiones:

1) Conversión de CO (X_{CO}):

$$X_{CO_i} = \frac{\left(\frac{CO}{N_2}\right)_0 - \left(\frac{CO}{N_2}\right)_i}{\left(\frac{CO}{N_2}\right)_0} \quad [3. 11]$$

donde:

X_{CO_i} : Conversión de CO medida en el pinchazo i,

$\left(\frac{CO}{N_2}\right)_0$: Relación de áreas CO/N₂ en la alimentación,

$\left(\frac{CO}{N_2}\right)_i$: Relación de áreas CO/N₂ en el pinchazo i.

2) Conversión de CO₂ (X_{CO_2}):

$$X_{CO_{2i}} = \frac{\left(\frac{CO_2}{N_2}\right)_0 - \left(\frac{CO_2}{N_2}\right)_i}{\left(\frac{CO_2}{N_2}\right)_0} \quad [3. 12]$$

donde:

$X_{CO_{2i}}$: Conversión de CO₂ medida en el pinchazo i,

$\left(\frac{CO_2}{N_2}\right)_0$: Relación de áreas CO₂/N₂ en la alimentación,

$\left(\frac{CO_2}{N_2}\right)_i$: Relación de áreas CO₂/N₂ en el pinchazo i.

3) La selectividad hacia un producto i (S_i) en base a los átomos de carbono de dicho producto:

$$S_i = \frac{n_i M_i}{\sum_{i=1} n_i M_i} * 100 \quad [3. 13]$$

donde:

n_i : número de átomos de carbono del producto i,

M_i : número de moles obtenidos de este mismo producto.

En el caso de la selectividad a los diferentes hidrocarburos en la síntesis FT, se expresará en base a los átomos de carbono sin contar el dióxido de carbono, es decir se utilizará el término “selectividad libre de CO₂”.

3) La velocidad de producción de un determinado producto i (dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano o hidrocarburos), por masa de catalizador, Y_i , se calculó a partir de los resultados de conversión de CO o CO₂:

$$Y_i = \frac{Q_{CO,CO_2} \cdot X_{CO,CO_2} \cdot S_i \cdot M_i}{0.082 \cdot 273 \cdot m_{cat}} \quad [3. 14]$$

donde:

Q_{CO, CO_2} : es el caudal volumétrico de monóxido de carbono o dióxido de carbono en la alimentación,

S_i : Selectividad hacia un producto o rango de productos i. En este caso, para el caso de los hidrocarburos totales, la selectividad es 100 menos la selectividad a metano y la selectividad a dióxido de carbono en el caso de la síntesis FT y 100 menos la selectividad a metano y la selectividad a monóxido de carbono en el caso de la hidrogenación de CO₂.

M_i : Masa molar del producto i. En el caso de los hidrocarburos se emplea la masa molar del monómero -CH₂- (14 g/mol),

0.082: Constante de los gases (en atm/L mol .K),

273: Temperatura en K en las condiciones normales.

La metodología usada para el cálculo de la conversión de CO o CO₂ y la selectividad hacia los diferentes compuestos requiere la identificación y cuantificación de todos los productos de la reacción. El equipo de análisis empleado permite cuantificar de forma correcta aquellos productos de hasta 16 átomos de carbono. Aunque esto supone cierto error en las medidas del comportamiento catalítico, hay que señalar que la cantidad de productos no detectados es muy pequeña. En este sentido se realizó el cálculo del balance de

carbono para cada medida realizada y su resultado estuvo en todos los casos dentro del error inherente de la propia técnica cromatográfica. El cálculo del balance de carbono (%C) para un ensayo i y es similar tanto para la síntesis FT como para la hidrogenación de CO_2 , variando únicamente la molécula que se considera reaccionante en cada caso. El mismo se realizó acorde a la siguiente fórmula:

$$\%C_i = \frac{\sum_{i=1} n_i M_i + n_{\text{coi}, \text{co}_2 i}}{n_{\text{coa}, \text{co}_2 a}} * 100 \quad [3. 15]$$

donde:

n_i : número de átomos de carbono del producto i ,

M_i : número de moles obtenidos de este mismo producto.

$n_{\text{CO}_i, \text{CO}_2 i}$: establece los moles de CO o CO_2 que no han reaccionado y viene dado por:

$$n_{\text{CO}_i, \text{CO}_2 i} = \left(\frac{(\text{CuentasCO, CO}_2)_i}{fr_{\text{CO, CO}_2}} \right) \quad [3. 16]$$

donde:

$(\text{CuentasCO, CO}_2)_i$: área del pico cromatográfico de CO o CO_2 en el detector TCD en un ensayo i

$fr_{\text{CO, CO}_2}$: factor de respuesta del CO o CO_2 en el detector TCD que establece la relación entre área y moles de CO o CO_2 .

n_{CO_a} : establece los moles de CO o CO_2 que fueron alimentados y viene dado por:

$$n_{\text{CO}_a, \text{CO}_2 a} = \left(\frac{(\text{CuentasN}_2)_i * \left(\frac{\text{CO, CO}_2}{\text{N}_2} \right)_0}{fr_{\text{CO, CO}_2}} \right) \quad [3. 17]$$

donde:

$(CuentasN_2)_i$: área del pico cromatográfico de N_2 en el detector TCD en un ensayo i

$\left(\frac{CO, CO_2}{N_2} \right)_0$: Relación de áreas CO/N_2 , CO_2/N_2 en la

alimentación,

fr_{CO, CO_2} : factor de respuesta del CO o CO_2 en el detector TCD que establece la relación entre área y moles de CO o CO_2 .

3.2.3. Otras consideraciones experimentales

La dilución de un catalizador con un inerte se utiliza con relativa frecuencia cuando se trabaja con reactores de lecho fijo. Sin embargo, la dilución puede tener efectos negativos en la conversión debido a la formación de caminos preferenciales en el lecho catalítico (31). La siguiente expresión proporciona un criterio para descartar posibles efectos de la dilución en la conversión (32):

$$\frac{2.5 b d_g}{(1-b)L_{LC}} < 0.05 \quad [3. 18]$$

donde:

b : fracción de inerte en el lecho catalítico,

d_g : diámetro de grano de catalizador y diluyente,

L_{LC} : longitud del lecho.

En esta memoria, se obtiene un valor de 0.04 para esta expresión, por lo que se puede descartar cualquier efecto de la dilución en la conversión.

En un reactor de lecho fijo, los flujos locales alrededor de los granos de catalizador y junto a las paredes del reactor pueden causar una desviación del flujo pistón ideal. Un criterio aceptado (33) para despreciar el efecto de la dispersión axial viene dado por la siguiente expresión:

$$L_{LC}/d_g > 50 \quad [3. 19]$$

donde:

L_{LC} : longitud del lecho catalítico,

d_g : diámetro de grano.

En las condiciones empleadas, $L_{LC}/d_g = 70$, por lo que se cumple el criterio anterior.

Las paredes del reactor pueden ser también la causa de una desviación del flujo pistón. El diámetro mínimo del reactor viene dado por (32):

$$d_r/d_g > 10 \quad [3. 20]$$

donde:

d_r : diámetro del reactor,

d_g : diámetro de grano.

En este caso, $d_r/d_g = 30$, por lo que también puede descartarse cualquier efecto del reactor.

La reacción de hidrogenación de CO es altamente exotérmica. La posibilidad de la presencia de gradientes de temperatura en el lecho catalítico se minimiza por el uso de SiC, sustancia totalmente inerte y de alta conductividad térmica.

La obtención de las propiedades intrínsecas de un catalizador (actividad, selectividad, desactivación y cinética) a partir de los datos experimentales requiere la ausencia de limitaciones de transporte de materia dentro y fuera de los granos de catalizador. De las diferentes posibilidades experimentales de diagnóstico, se empleó el análisis de las velocidades observadas a través de la representación de Arrhenius (velocidad observada versus $1/T$). Este procedimiento advierte de la presencia de limitaciones por el cambio de pendiente en dicha representación (la pendiente es proporcional a la energía de activación). En ausencia de cambio de pendiente, la comparación del valor de la energía de activación aparente con los de la bibliografía garantiza que la reacción opera en régimen puramente cinético sin restricciones. En todas las medidas realizadas no se observaron dichos cambios de pendiente, y además, los valores de energía de activación coincidieron con los aparecidos en la bibliografía (34) y oscilaron entre 88.5 y 125 kJ/mol.

3.3. Bibliografía

- 1). Montaser, A.; Golightly, D. W. "*Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*"; VCH Publishers Inc.: New York, 1987.
- 2). Boss, C. E.; Freedon, J. "*Concepts, Instrumentation and Techniques in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*"; The Perkin Elmer Corporation: Norwalk (CT), 1990.
- 3). Hermana Tezanos, E.; Calvo Mondelo, F. *Quím. Ind.* **1992**, *18*, 5.
- 4). Haber, J. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*(9), 1227.
- 5). Brunauer, S.; Emmett, H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- 6). Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- 7). Kelvin J. (Publisher under the name of Sir William Thompson). *Phil. Mag.* **1871**, *42*, 448.
- 8). Barret E. P.; Joyner L. S.; Halenda P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- 9). Thomas, J. M.; Gai, P. L. *Adv. Catal.* **2004**, *48*, 171.
- 10). Postek, M. T. "*Scanning electron microscopy: a student's handbook*"; Ladd Research Institute Inc.: 1980.
- 11). Wendlant, W. N. "*Thermal analysis*"; 3rd Ed. John Willey & Sons Inc.: New York, 1986.
- 12). Kealth, C. J.; Dollimore, D. "*An Introduction to Gravimetry*"; 2nd Ed., Heyden and Son Ltd.: London (CT), 1975.
- 13). "*Differential thermal Analyzer: users manual-7series/Unix DTA7*"; Perkin-Elmer Corporation: Norwalk (CT) 1995.
- 14). Jenkins, R.; Snyder, R. L.. "*Introduction to X-ray powder diffractometry*", Jon Wiley & Sons Inc.: New York, 1996.
- 15). Suryanarayana, C.; Norton, M.G. "*X-ray diffraction: a practical approach*"; Plenum Press: New York 1998.

- 16). Perego, C. *Catal. Today* **1998**, *41*, 251.
- 17). Warre, B.E. "X-ray diffraction"; Addison-Wesley: Reading 1969.
- 18). Ferraro, J.R.; Nakamoto, K. "Introductory Raman Spectroscopy"; Academic Press: 1994.
- 19). Mössbauer, R.L. *Z. Phys.* **1958**, *151*, 124.
- 20). Cohen, R.L. "Elements of Mössbauer Spectroscopy and Applications of Mössbauer Spectroscopy"; 1, 32, Cohen R.L. (Ed), Academic Press, New York 1976.
- 21). Solomon, E.I.; Lever, A.B.P. "Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy"; cap. 3, Volume 1: Methodology, John Wiley & Sons, Inc.:1999.
- 22). Weng-Sieh, Z.; Gronsky R.; Bell, A.T. *J. Catal.* **1997**, *170*, 62-74.
- 23). Karhu, H.; Kalantar, A.; Väyrynen, I. J.; Salmi T.; Murzin, D. Y. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *247*, 283-294.
- 24). Casaletto, M. P.; Mattogno, G.; Massucci, M. A. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *211*, 216-226.
- 25). Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H. *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3*, 211-225.
- 26). Shroff, M. D.; Datye, A. K. *Catal. Lett.* **1996**, *37*(1-2), 101-106.
- 27). Eliason, S. A.; Bartholomew, C. H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *111*, 517-526.
- 28). Xu, J.; Bartholomew, C. H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(6), 2392-2403.
- 29). Riedel, T.; Schulz, H.; Schaub, G.; Jun, K. W.; Hwang, J. S.; Lee, K. W. *Top. Catal.* **2003**, *26*(1-4), 41-54.
- 30). Berger, R. J.; Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *227*, 321-333.
- 31). Berger, R. J. L.; Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 4921.

- 32). Pérez-Ramírez, J.; Berger, R. J.; Mul, G., Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Catal. Today* **2000**, *60*, 93.
- 33). Dautzenberg, F.M. “*Characterization and catalyst development*”; Cap. 11, ACS Symposium Series: Los Angeles 1989, pp 99-119.
- 34). Van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1999**, *41*, 255-348.

***4. Efecto de la adición de Ce en
catalizadores de Fe para la
síntesis Fischer-Tropsch***

4 Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

4.1.	<u>Introducción</u>	- 126 -
4.2.	<u>Catalizadores</u>	- 129 -
	4.2.1. Materiales.....	- 129 -
	4.2.2. Preparación de catalizadores.....	- 129 -
4.3.	<u>Resultados experimentales</u>	- 132 -
	4.3.1. Análisis químico	- 132 -
	4.3.2. Difracción de rayos X.....	- 132 -
	4.3.3. Espectroscopia Raman	- 139 -
	4.3.4. Análisis Térmico Diferencial.....	- 142 -
	4.3.5. Adsorción física de N ₂ . Superficie específica BET	- 144 -
	4.3.6. Espectroscopia Mössbauer.....	- 145 -
4.4.	<u>Actividad Catalítica en la síntesis de Fischer-Tropsch</u>	- 155 -
4.5.	<u>Discusión</u>	- 159 -
4.6.	<u>Conclusiones</u>	- 166 -
4.7.	<u>Bibliografía</u>	- 168 -

4

Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

4.1. Introducción

Como ya se ha indicado en el Capítulo 1, la mayor parte de la investigación en la síntesis FT a lo largo de los años se ha centrado en el control de la selectividad de los productos, a sabiendas que se trata de una reacción de naturaleza polimérica. Independientemente del objetivo final, la promoción de los catalizadores FT con ciertos aditivos ha dado los mejores resultados. Un resumen de los promotores más importantes y de su efecto para los catalizadores basados en Fe y Co se incluyó en el Capítulo 1.

Las tierras raras se han usado como promotores en la hidrogenación de CO con catalizadores basados en Ni (1), Co (2, 3, 4, 5, 6) y Ru (7). En general, la adición de estos óxidos produce un incremento de la actividad catalítica, un aumento en la selectividad a fracciones pesadas y un descenso en la formación de metano. En lo que respecta a los catalizadores de hierro en la última década se han realizado muy pocos trabajos acerca del efecto de promotores de tierras raras en la actividad catalítica para la síntesis FT.

Wang y cols. (8) estudiaron el efecto de la adición mediante impregnación de óxidos de La, Ce, Nd, Eu y Th a catalizadores Fe-Cu. La incorporación de estos

óxidos provocó un incremento en la actividad catalítica y un desplazamiento de la selectividad a fracciones medias (gasolina), con un descenso significativo de la metanación y un aumento general de la olefinicidad. Para explicar dicho efecto se han propuesto dos mecanismos. El primero, relativo a la promoción estructural en el que la adición de estos óxidos propicia una mayor dispersión de los centros activos de Fe, provocando un incremento de la actividad del catalizador. El segundo hace referencia a la promoción química, propiciada por el carácter básico de las tierras raras y su interacción con el Fe, lo que hace aumentar la densidad electrónica de los centros activos, suprimiendo la capacidad hidrogenante y aumentando, por tanto, la selectividad a olefinas. En el caso concreto del Ce, la relación atómica Ce/(Fe+Ce) utilizada fue de 0.03 y no se realizó un estudio más amplio del efecto de la concentración de Ce, ni como este catión afecta a las promociones estructural y química observadas.

Las disoluciones basadas en la estructura del óxido de cerio (c-CeO₂) con concentraciones apropiadas de vacantes de oxígeno y cationes Ce(III), tienen gran interés químico y tecnológico (9). En este sentido, la concentración de vacantes de oxígeno y, por tanto, su conductividad iónica, puede aumentarse sustituyendo cationes Ce(IV) por cationes con un estado de oxidación menor (M(III)) en la estructura de c-CeO₂. En general, cuando la estructura c-CeO₂ se dopa con cationes trivalentes (ej: Pr(III) y Tb(III)) se consigue un descenso de la barrera energética correspondiente a la migración del oxígeno (10). Por otra parte, cuando se dopa con cationes más pequeños pero de la misma valencia (ej: Zr(IV)) se aumenta la capacidad de almacenamiento de oxígeno (**Oxygen Storage Capacity**, OSC) al producir un descenso en la energía de activación de la reducción de Ce(IV) a Ce(III), además de retrasar el deterioro de la OSC con la temperatura (11, 12). Por todo de ello, la síntesis de c-CeO₂ dopada con cationes M(III) de pequeño tamaño resulta de gran interés científico.

En el caso de la preparación de disoluciones sólidas de c-CeO₂ dopadas con Fe(III) se ha encontrado una gran dificultad para disolver este catión en la red del óxido de cerio para materiales preparados por métodos convencionales y sinterizados a 1473 K (13). En cambio, se ha demostrado recientemente la

posibilidad de formar disoluciones sólidas $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ en materiales preparados mediante un método hidrotérmal en condiciones suaves de síntesis (14). En dichas disoluciones sólidas los cationes Fe(III) ocupan posiciones intersticiales dentro de la estructura del óxido de cerio para conseguir la neutralidad eléctrica, con lo que se obtiene una baja concentración de iones Ce(III) y de vacantes de oxígeno.

El estudio de la preparación de materiales tipo Fe-Ce es muy interesante debido al gran interés químico que despierta la preparación de disoluciones sólidas de ceria dopadas con Fe(III), y el interés general del Ce como promotor. Además existen muy pocos estudios que aborden la verdadera implicación del Ce en el comportamiento catalítico de catalizadores basados en Fe para la síntesis Fischer-Tropsch. Por todo esto, en este trabajo se propone el estudio sistemático del efecto de la adición de Ce en diferentes concentraciones a un catalizador de Fe.

Con este objetivo, se prepararon varios catalizadores Fe-Ce con diferentes relaciones atómicas Fe/Ce (0/100, 5/95, 15/85, 50/50 y 100/0) mediante el método de coprecipitación. Se ha mostrado en la literatura científica que este método de preparación de catalizadores conduce a la formación de disoluciones sólidas Ce/Mn con estructura tipo c-CeO₂ (15, 16). Por tanto, es de esperar un comportamiento similar para los sistemas Fe-Ce que se proponen estudiar en la presente Tesis Doctoral

Los distintos óxidos preparados se caracterizaron detalladamente mediante diversas técnicas, cuya base teórica y procedimiento experimental se ha descrito en el Capítulo 3. Esto ha permitido establecer el tipo de interacción Fe-Ce existente y como dicha interacción se refleja en las propiedades catalíticas del material en la síntesis Fischer-Tropsch. Finalmente, se ha estudiado el comportamiento catalítico de estos sistemas, siguiendo el procedimiento establecido en el Capítulo 3 y se ha comparado con el de una serie de catalizadores Fe-Ce preparados por mezcla física. Esta comparación ha permitido resaltar las diferencias y, por tanto, el tipo de interacción Fe-Ce.

4.2. Catalizadores

4.2.1. Materiales

Los precursores de Ce y Fe empleados en la preparación de los diferentes catalizadores fueron $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka puriss p.a. ACS:98-101 %) y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.99 %). También se prepararon varios de los catalizadores, como se indicará a continuación, por coprecipitación, para lo que se usó como agente precipitante NH_4OH (Panreac 30 % en peso de NH_3 , pureza para análisis-ACS)

4.2.2. Preparación de catalizadores

Se preparó una serie de precursores catalíticos Fe/Ce de composición atómica (en %) 100/0; 95/5; 85/15; 50/50 y 0/100, mediante el método de coprecipitación en continuo a partir de una disolución acuosa precursora de los correspondientes nitratos: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (concentración iones metálicos 1 M), usando como agente precipitante NH_4OH 5.6 M.

La precipitación se llevó a cabo a un $\text{pH}=8.0$ y una temperatura de reacción de 343 K. El pH se mantuvo constante por la adición controlada del agente precipitante mediante un valorador automático (Radiometer Copenhagen; ABU91 AUTOBURETTE) en función de pH . La adición de la disolución precursora se realizó con una bomba de líquidos (BECTON DICKINSON SE 400) con un flujo constante de 50 mL h^{-1} . Un esquema de la preparación se representa en la **Figura 4. 1**. La reacción se dio por concluida una vez agotada la disolución precursora. La suspensión resultante se dejó envejecer durante 16 h a $\text{pH}=8$, y posteriormente se filtró a vacío y se lavó con porciones sucesivas de 400 mL de agua destilada a 323 K. Los precipitados se secaron en aire a 333 K durante 24 h. Los precursores de los catalizadores se obtuvieron por calcinación de los precipitados en aire a 573 K durante 6 h.

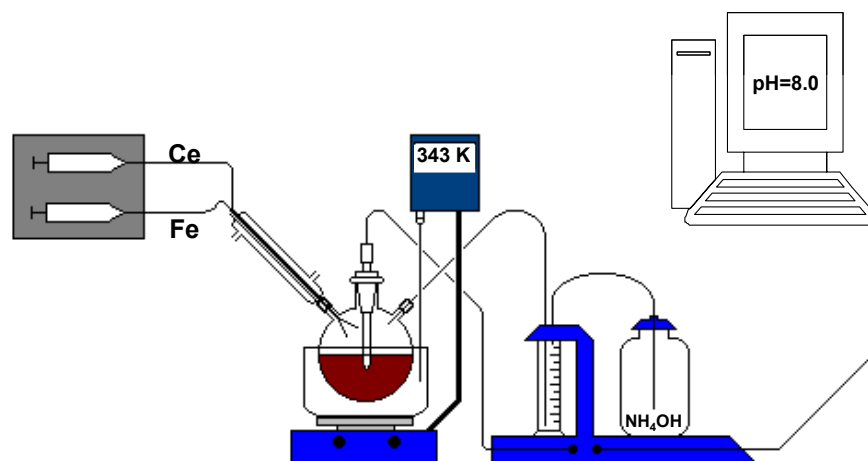


Figura 4. 1. Diagrama esquemático del sistema experimental de preparación de catalizadores Fe-Ce por el método de coprecipitación

Otra serie de precursores catalíticos Fe/Ce se preparó mediante una mezcla física de los precursores secados, de composición atómica Fe/Ce=100/0 y 0/100, preparados previamente por coprecipitación, mezclando las cantidades apropiadas para obtener unas composiciones atómicas Fe/Ce=85/15 y 50/50. Finalmente, la mezcla se molió en un mortero de ágata. Los precursores de los catalizadores se obtuvieron después de calcinación a 573 K durante 6 h. Las cantidades adecuadas de los precursores se calcularon en función de los correspondientes análisis termogravimétricos (TGA) lo que proporcionó la pérdida de peso de los diferentes precursores después de calcinación a 573 K.

En adelante, los diferentes catalizadores preparados se denominarán conforme a la nomenclatura utilizada en la **Tabla 4. 1**.

Tabla 4. 1. Nomenclatura de los catalizadores preparados

Relacion atómica Fe/Ce (%)	Denominación
100/0	<i>100Fe</i>
95/5	<i>95Fe</i>
85/15	<i>85Fe</i>
50/50	<i>50Fe</i>
0/100	<i>0Fe</i>
85/15 (mezcla física)	<i>PM85Fe</i>
50/50 (mezcla física)	<i>PM50Fe</i>

Para un estudio más detallado de las propiedades estructurales de estos materiales, algunos de los sólidos se calcinaron también a temperaturas más altas (773 K y 973 K) durante 6 h. Para diferenciar la temperatura de calcinación, en la denominación se incluye al final la misma. Así, la etiqueta: 50Fec773 indica que es un catalizador con una relación atómica 50/50 y que se ha calcinado a 773 K.

4.3. Resultados experimentales

4.3.1. Análisis químico

En primer lugar, se ha determinado el contenido de Fe y de Ce de los sólidos preparados mediante la técnica ICP-AES. Los resultados se presentan en la **Tabla 4. 2**. Se puede observar que existe una buena correlación entre los valores nominales y los obtenidos experimentalmente, aunque la proporción de Ce en los sólidos preparados por mezcla física es mayor a la esperada.

Tabla 4. 2 Composición de las muestras según los análisis químicos por ICP-AES.

Muestra	Nominales		ICP-AES	
	Fe (%)	Ce (%)	Fe (%)	Ce (%)
95Fe	95.0	5.0	94.9	5.1
85Fe	85.0	15.0	86.3	13.7
50Fe	50.0	50.0	50.4	49.6
PM85Fe	85.0	15.0	78.1	21.9
PM50Fe	50.0	50.0	61.0	39.0

En todas las muestras se midió también la posible presencia de diversas impurezas procedentes de la preparación, como por ejemplo Na y K. En cualquier caso, el nivel de estas impurezas fue similar en todos los sólidos y siempre inferior al 0.1 % en peso.

4.3.2. Difracción de rayos X

En la **Figura 4. 2** se presentan los difractogramas de rayos X de los distintos catalizadores. En la muestra 100Fe se observan únicamente las reflexiones correspondientes a la estructura tipo hematita, α -Fe₂O₃ (hexagonal R-3c),(17) señaladas con el símbolo (▼). En la muestra 0Fe aparecen solamente las reflexiones correspondientes a la estructura cúbica del tipo fluorita de ceria, c-CeO₂ (Fm3m) (18), que aparecen señaladas con el símbolo (■).

En los óxidos preparados por mezcla física (PM85Fe y PM50Fe) se observan reflexiones de las dos fases anteriores. En cambio, la situación no es tan

sencilla en las muestras preparadas por coprecipitación (95Fe, 85Fe y 50Fe). En la muestra 95Fe sólo se observan reflexiones correspondientes a α -Fe₂O₃. Además, en esta muestra no se aprecian las reflexiones debidas a la fase c-CeO₂. En la muestra 85Fe se observan reflexiones muy poco intensas o definidas, lo que indica una pobre cristalización del material. Este hecho dificulta la asignación de las mismas, si bien las líneas incipientes pueden asignarse a α -Fe₂O₃ y c-CeO₂. En la muestra con mayor concentración de Ce (50Fe) sólo se observan reflexiones de la fase c-CeO₂ en las que la anchura de pico es superior a la observada para las mezclas físicas y la muestra 0Fe. Este hecho indicaría un menor tamaño de cristal y/o una estructura heterogénea (19).

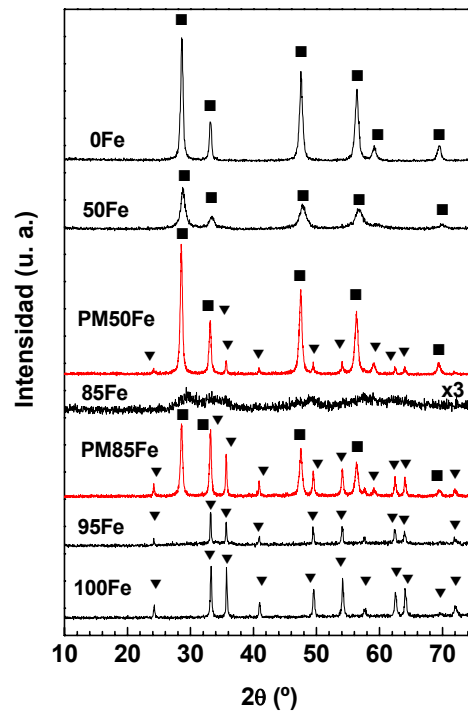


Figura 4. 2. Difractogramas de rayos X de las diferentes muestras calcinadas a 573K: α -Fe₂O₃(▼) y c-CeO₂ (■).

Es importante resaltar el desplazamiento a ángulos de difracción mayores de las reflexiones correspondientes a la muestra 50Fe con respecto a la muestra 0Fe. Para profundizar en este hecho, en la **Figura 4. 3** se representa una región más ampliada de los difractogramas de las muestras 0Fe y 50Fe mezcladas con Si, el cual se ha incorporado como patrón interno. En estos difractogramas se observan las reflexiones (111) del Si y (111) y (200) del c-CeO₂. Se observa claramente un desplazamiento a ángulos de difracción más elevados de las reflexiones (200) y (111) de la muestra 50Fe con respecto a la muestra 0Fe. Este efecto sugiere la formación de una disolución sólida Fe-Ce con la estructura c-CeO₂, en la que parte de los cationes Ce(IV) se han sustituido por Fe(III), cationes de menor tamaño (0.64 Å del Fe(III) frente a 1.01 Å del Ce(IV)) (18), lo que origina una contracción de la celda unidad y, consecuentemente, un desplazamiento de las reflexiones a ángulos mayores, tal y como se ha observado anteriormente. En principio, esta disolución sólida Fe-Ce podría formularse como Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}, donde la neutralidad eléctrica se obtiene mediante vacantes de oxígeno.

Este hecho se confirma mediante el cálculo del parámetro de celda unidad “a” de la fase c-CeO₂, mediante el programa CELREF. Este cálculo revela también (ver **Tabla 4. 3**) la contracción de la celda para la muestra 50Fe.

En el caso de la muestra 95Fe, y conforme al cálculo del parámetro de celda unidad, se observa un aumento del valor de los parámetros “a” y “c” de la estructura α-Fe₂O₃ con respecto a los valores calculados para la muestra 100Fe. Esto indica una elongación de la estructura de la hematita, posiblemente como consecuencia de la formación de una disolución sólida Fe-Ce. En este caso, la disolución sólida tendría una estructura tipo α-Fe₂O₃, en la que los cationes Fe(III) se sustituyen por cationes Ce(IV) de mayor tamaño. La neutralidad eléctrica en esta disolución se alcanzaría bien por un exceso de aniones O²⁻, (siendo la fórmula estequiométrica: Fe_{2-x}Ce_xO_{3+δ}), o bien por la presencia de grupos OH⁻, en lugar de O²⁻ (Fe_{2-x}Ce_xO_{3-x}OH_x) (17). Se han descrito efectos similares para otros sistemas Fe-Ce preparados por coprecipitación (20) y por el método del citrato (21).

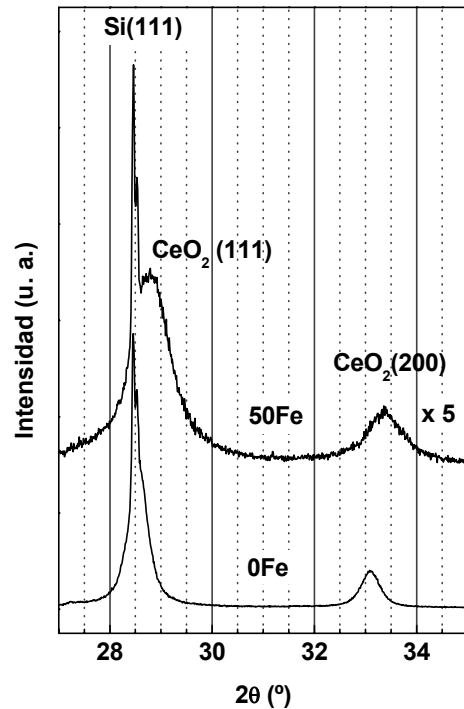


Figura 4. 3. Difractogramas de rayos X de las mezclas de 50Fe y 0Fe calcinadas a 573 K con Si (patrón interno). ($2\theta= 27$ -35).

Para la muestra 85Fe no fue posible calcular los parámetros de red mediante el programa CELREF debido a la baja intensidad de las reflexiones observadas. Para las muestras preparadas por mezcla física no se observan desplazamientos de los picos de difracción con respecto a las muestras puras, ni tampoco en los parámetros de celda calculados (ver **Tabla 4. 3**). Estas observaciones indican que no se han formado disoluciones sólidas, ni con estructura c-CeO₂, ni con estructura α -Fe₂O₃, lo que en principio y dentro del alcance de la técnica de difracción de rayos X, excluye la existencia de interacción Fe-Ce en estas muestras.

Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

Tabla 4. 3. Parámetros de celda unidad de las fases detectadas por Difracción de rayos X, calculados mediante el programa CELREF

c-CeO₂				
	0Fe	50Fe	PM85Fe	PM50Fe
a (Å)				
en	5.4170	5.3716	5.4172	5.4194
CeO ₂	±0.0012	± 0.0134	± 0.0055	± 0.043
α-Fe₂O₃				
	100Fe	95Fe	PM85Fe	PM50Fe
a (Å)				
en	5.0327	5.0454	5.0351	5.0362
α-Fe ₂ O ₃	±0.0015	±0.0006	± 0.0018	± 0.0013
c (Å)				
en	13.7402	13.7833	13.7524	13.7577
α-Fe ₂ O ₃	±0.0003	±0.0001	± 0.0008	± 0.0008
Resultados para las muestras calcinadas a 973 K				
c-CeO₂				
		50Fec973	85Fec973	
a (Å)				
en		5.4062	5.3773	
CeO ₂		± 0.0018	± 0.0086	
α-Fe₂O₃				
		95Fec973	85Fec973	50Fec973
a (Å)				
en		5.0373	5.0393	5.0386
α-Fe ₂ O ₃		±0.0003	± 0.0006	± 0.0015
c (Å)				
en		13.7537	13.7646	13.7710
α-Fe ₂ O ₃		±0.0040	± 0.0090	± 0.0020

Con el fin de caracterizar la disolución sólida de la muestra 50Fe en más detalle, en la **Figura 4. 4** se muestran los difractogramas obtenidos para el precursor 50Fe, calcinado a tres temperaturas diferentes: 573 K, 773 K y 973 K.

Como ya se ha indicado anteriormente, en la muestra calcinada a 573 K se observa un desplazamiento de los picos de difracción correspondientes a la estructura c-CeO₂ (■) a ángulos de difracción más elevados debido a la formación

de una disolución sólida Fe-Ce. Para la muestra calcinada a 773 K, el difractograma presenta reflexiones de c-CeO₂ (■), pero también empiezan a observarse reflexiones correspondientes α-Fe₂O₃. El hecho de que el valor de parámetro de celda de c-CeO₂, “a”, y la anchura de pico a altura media sea similar a la muestra 50Fe, indica que la disolución sólida sigue presente. Tras la calcinación a 973 K, se observan cambios significativos, ya que ahora los difractogramas presentan picos más intensos y agudos tanto de las fases de c-CeO₂ como de α-Fe₂O₃, lo que indica una mejor cristalización de las mismas. Además, el parámetro de celda unidad “a” de c-CeO₂, se ha desplazado hacia valores más altos que en la muestra 50Fe, cercanos ya a los de la muestra 0Fe, lo que refleja claramente cómo la calcinación a altas temperaturas resulta en la segregación de la fase mixta Fe-Ce.

Los resultados anteriores están en concordancia con los presentados en la **Figura 4. 5**, en la que se representan los difractogramas de las muestras 95Fec973 y 85Fec973 además del 50Fec973 mostrado anteriormente, que se incluye para propósitos comparativos. Las calcinaciones a 973 K de los precursores 95Fe y 85Fe proporcionan sólidos cuyos difractogramas tienen picos más intensos y más estrechos de la fase α-Fe₂O₃ además de las reflexiones incipientes de la fase c-CeO₂. Es importante resaltar, que los parámetros calculados “a” y “c” de α-Fe₂O₃ para la muestra 95Fec973 (ver **Tabla 4. 3**) han disminuido y se aproximan a los de la muestra 100Fe. Esto indica, tal y como pasaba con la muestra 50Fe, que la calcinación a altas temperaturas propicia la segregación de la fase mixta.

La situación es ligeramente diferente para la muestra 85Fec973. Así, los parámetros de celda unidad “a” y “c” de α-Fe₂O₃ que corresponden con los de la fase α-Fe₂O₃ pura, pero los calculados a partir de las reflexiones de la estructura c-CeO₂ son ligeramente inferiores a los de la fase pura, lo que indicaría que la segregación de la fase mixta no ha sido completa.

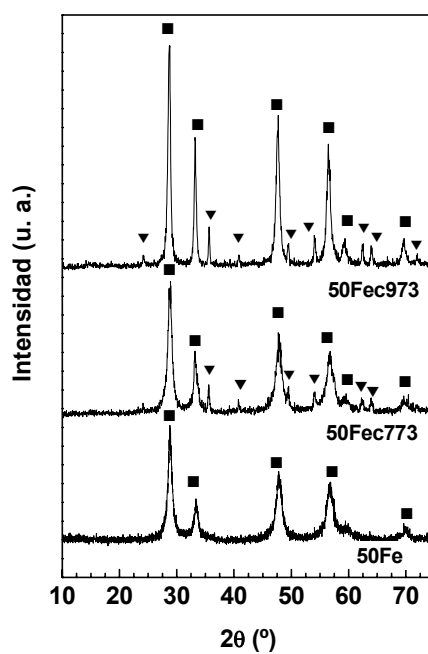


Figura 4. 4. Difractogramas de rayos X de la muestra 50Fe calcinada a diferentes temperaturas: α -Fe₂O₃(▼) y c-CeO₂ (■).

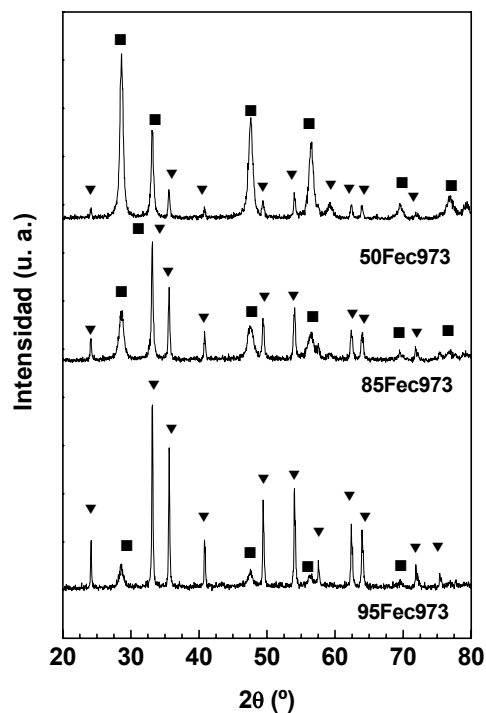


Figura 4. 5. Difractogramas de rayos X de las muestras 50Fe, 85Fe y 95Fe calcinadas a 973 K: α -Fe₂O₃(▼) y c-CeO₂ (■).

4.3.3. Espectroscopia Raman

En la **Figura 4. 6** se muestran los espectros Raman de los diferentes sólidos. El espectro Raman de la muestra 0Fe se corresponde con el espectro bien conocido de la estructura c-CeO₂ (22). En este espectro se observa una banda intensa a 460 cm⁻¹ asignada a una vibración de red de los átomos de oxígeno alrededor de cada átomo de Ce(IV) (los dióxidos metálicos con estructura tipo fluorita tienen un único modo Raman de vibración permitido que corresponde con una simetría F_{2g}).

Respecto a la muestra 100Fe, su espectro Raman se corresponde con el de α -Fe₂O₃ (23). En la región de espectro mostrada, se esperarían siete líneas para la muestra 100Fe (α -Fe₂O₃) (dos modos A_{1g} y cinco E_g), pero sólo se

detectaron cuatro fonones, ya que el observado a 290 cm^{-1} es difícil de resolver a la temperatura a la que se ha registrado el espectro (serían necesarios 100 K) (23). Los dos picos esperados a 240 cm^{-1} y 495 cm^{-1} tampoco aparecieron posiblemente por su baja intensidad unida a la baja cristalinidad de los óxidos de Fe preparados por coprecipitación (24).

El espectro de la muestra 95Fe es similar al de la muestra 100Fe ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). No se observan los picos correspondientes a la estructura de c-CeO_2 . Este resultado está en concordancia con lo obtenido por difracción de rayos X, que mostró la formación de una disolución sólida con la estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sin observarse tampoco indicios de la estructura de c-CeO_2 .

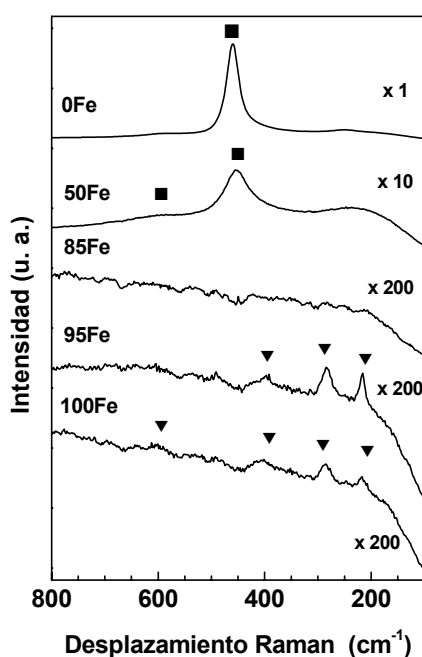


Figura 4. 6. Espectros Raman de las muestras 0Fe, 50Fe, 85Fe, 95Fe y 100Fe calcinadas a 573 K .

En la muestra 85Fe no se observan bandas ni de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ni de c-CeO_2 al igual que ocurría con la difracción de rayos X. Esto puede deberse al pequeño tamaño de los cristales de óxido presentes (23, 25).

En la muestra 50Fe se observa el espectro Raman con un perfil característico de c-CeO₂. Aún así, deben hacerse algunas apreciaciones importantes. En primer lugar, la banda Raman característica de la estructura c-CeO₂ está desplazada a frecuencias más bajas (451 cm⁻¹) y presenta ensanchamiento así como una cola en la zona de baja frecuencia. Esta cola es característica de sistemas con tamaño de partícula pequeño, (26,27) lo que está en concordancia con los resultados de difracción de rayos X. El desplazamiento de la banda a menores números de onda está relacionado con la elongación del enlace Ce-O debido a distorsiones en la red producidas por la formación de una disolución sólida Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}. (14). Este hecho aporta nuevas evidencias acerca de la formación de una fase mixta Fe-Ce y confirma los resultados obtenidos hasta ahora.

Finalmente, es importante tener en cuenta la banda a 590 cm⁻¹, ya que en disoluciones sólidas del tipo Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}, donde el Ce(IV) está sustituido por M(III), está asociada a la presencia de vacantes de oxígeno en la estructura de c-CeO₂ (22). Si se supone que una gran cantidad de Ce(IV) está sustituido por Fe(III), se habrían generado un gran número de vacantes de oxígeno para mantener la compensación de cargas en la estructura (18), siempre que el mecanismo de compensación mediante vacantes hubiera tenido lugar. Si esto fuera así, la banda a 590 cm⁻¹ sería muy intensa para la muestra 50Fe, cosa que no ocurre ya que su intensidad es muy débil y similar a la de esa misma banda en la muestra 0Fe.

Por tanto, la neutralidad ha de ser explicada por otro mecanismo de sustitución de Ce(IV), siendo el más probable aquel en el que cationes Fe(III) ocupan posiciones intersticiales en la estructura tipo fluorita de c-CeO₂. En esta sustitución, por cada catión que ocupa una posición intersticial, se genera un exceso de tres cargas positivas y pueden sustituirse tres Fe(III) por tres Ce(IV) (18). De esta manera, no son necesarias vacantes de oxígeno y la banda a 590 cm⁻¹ sería poco intensa, tal y como ocurre en este caso. En relación a este efecto, se han realizado cálculos teóricos que indicaron que, aunque el mecanismo por el cual se produce una vacante de oxígeno por cada dos cationes M(III) que sustituyen a un Ce(IV) en una estructura tipo fluorita, es el más favorecido

energéticamente, el mecanismo por el cual las cargas se compensan mediante cationes M(III) que ocupan posiciones intersticiales (28) está igualmente favorecido para el caso de cationes pequeños M(III) (ej.: Ga(III), Cr(III), Al(III) o Fe(III)). Esto mismo también se ha citado por Li y cols. para explicar una disolución sólida Fe-Ce-O rica en Ce (14).

En resumen, las conclusiones extraídas mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X coinciden acerca de la formación de disoluciones sólidas en las muestras Fe-Ce preparadas por coprecipitación. Los resultados indican además que para la muestra 50Fe, donde la fórmula estequiométrica propuesta era: $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, el valor de δ está cercano a cero, es decir, no existen vacantes de oxígeno en la estructura de la disolución sólida y la compensación de cargas se consigue mediante iones Fe(III) que ocupan posiciones intersticiales.

4.3.4. Análisis Térmico Diferencial

En la **Figura 4. 7** se muestra el Análisis Térmico Diferencial (DTA) de la calcinación de los distintos precursores de las muestras preparadas por coprecipitación y de las preparadas por mezcla física una vez calcinadas a 573 K. El precursor 0Fe no muestra ningún pico en el perfil de DTA, lo que indica que no se produce ninguna transformación de fase. Esto está de acuerdo con el difractograma de rayos X del precursor 0Fe (no mostrado en este trabajo), en el que se observó la estructura tipo fluorita de c-CeO₂.

Respecto a las muestras que contienen Fe, todas presentan un pico a 380 K debido a la desorción de agua fisisorbida, seguido de un pico exotérmico a 525 K que se asigna a la transformación de ferrihidrita en α -Fe₂O₃ (17, 29). En las condiciones utilizadas de preparación se favorece la formación de ferrihidrita frente a la de goethita (17). Los precursores catalíticos estudiados aquí se calcinaron a 573 K, por lo tanto cabe esperar que la ferrihidrita se haya transformado en α -Fe₂O₃ durante el proceso de calcinación. Tal y como se observó en los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia Raman de las muestras coprecipitadas, este proceso no resultó en la formación de α -Fe₂O₃ pura.

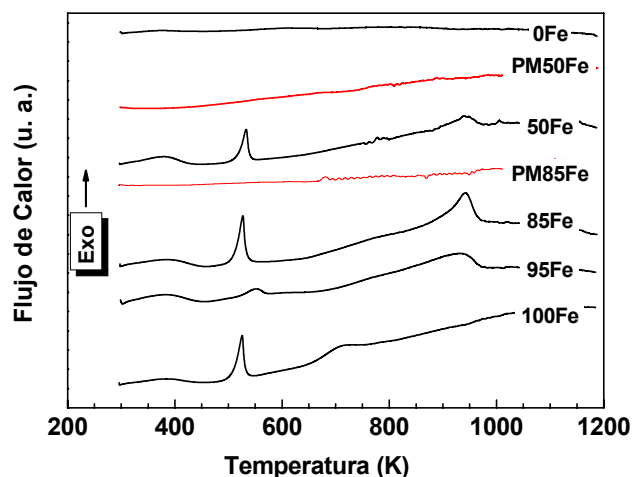


Figura 4. 7. DTA de los diferentes precursores preparados por coprecipitación y de las mezclas físicas calcinadas a 573 K.

En este sentido, entre las muestras 100Fe y Fe-Ce preparadas por coprecipitación se observan dos características diferentes. En primer lugar, se observa un pico exotérmico a 710 K para la muestra 100Fe, que no se observa en las otras muestras. Este hecho se encuentra en concordancia con lo propuesto por Subrt y cols. (30) que asignaron dicho pico a la transformación del óxido de Fe(III) anhidro y amorfo, en α -Fe₂O₃ cristalino, una vez que se han eliminado las impurezas de nitratos (en el análisis por espectrometría de masas de los gases desprendidos en la descomposición térmica del material, no mostrado aquí, se observa la formación de NO_x). Por otra parte, en las muestras Fe-Ce preparadas por coprecipitación se observa un pico exotérmico a 890 K que no presenta la muestra 100Fe y que, conforme a los resultados de caracterización de difracción de rayos X, representaría la segregación de las fases mixtas Fe-Ce a temperaturas de calcinación mayores de 573 K.

Por último, es destacable que las muestras preparadas por mezcla física no presentan ningún pico en su perfil de DTA. Teniendo en cuenta que estas

muestras ya se han calcinado a 573 K antes de este análisis, el resultado era el esperado, pero si producto de esta preparación se hubiera formado una fase mixta Fe-Ce, debería haber aparecido un pico a 970 K.

4.3.5. Adsorción física de N₂. Superficie específica BET

En la **Figura 4. 8** se representa la variación de superficie específica determinada por el método BET de los diferentes catalizadores en función del contenido de hierro. La superficie específica de las muestras preparadas por coprecipitación mostró un aumento considerable con la incorporación de Ce en la estructura del catalizador. El tipo de relación entre la cantidad de Ce en la muestra y la superficie BET observada responde a una dependencia tipo volcán. Así, una pequeña adición de Ce (muestra 95Fe) provoca un aumento de cuatro veces el área, y el aumento es aún mayor para la muestra 85Fe. A partir de este punto, parece que la adición de Ce determina una menor superficie específica (muestra 50Fe), pero aún mayor que la observada para las muestras de Fe y Ce puras. Por otra parte, las muestras preparadas por mezcla física (PM50Fe y P85Fe) presentan un valor de superficie que es combinación lineal entre las muestras de Fe y Ce puras, lo que sugiere la ausencia de interacción entre ambas fases.

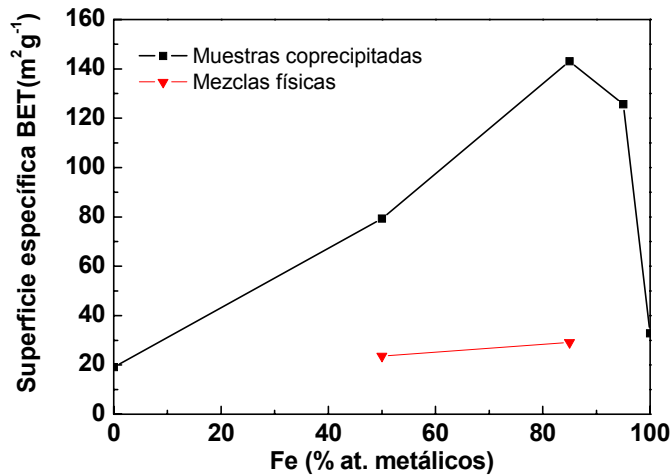


Figura 4. 8. Dependencia de la superficie específica con el contenido de hierro de las muestras calcinadas a 573 K

4.3.6. Espectroscopia Mössbauer

En la **Figura 4. 9** se muestran los espectros Mössbauer registrados a 298 K y en la **Tabla 4. 4** los parámetros Mössbauer correspondientes a los ajustes de las muestras 100Fe, 95Fe, 85Fe, 50Fe y 50Fec973. En general, en los espectros se observa la presencia de dos especies, correspondientes con un sextete (S_A) y un doblete (D). Dependiendo de la muestra, estas especies aparecen juntas o separadas. En las muestras 100Fe y PM85Fe, únicamente se observa el sextete (S_A) cuyos parámetros hiperfinos se corresponden con los de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) (31, 32, 33). A temperatura ambiente los parámetros de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son similares a los de la CeFeO_3 (34) (ortoferrita de cerio), con lo que es difícil diferenciar ambos compuestos a partir de los resultados ofrecidos por la espectroscopia Mössbauer. En cualquier caso y teniendo en cuenta que los valores obtenidos para S_A son prácticamente similares para todas las muestras (ver **Tabla 4. 4**) y que las condiciones de síntesis y los resultados obtenidos por difracción de rayos X y

espectroscopia Raman indican la formación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la presencia de CeFeO_3 en las muestras que contienen Ce parece descartable, y es razonable asignar el sextete S_A a la fase hematita en todos los casos.

La muestra 50Fe presenta únicamente un doblete (D), mientras que los espectros de las muestras 95Fe, 85Fe y 50Fec973 presentan tanto el sextete (S_A) como el doblete (D), mostrando una concentración relativa de hematita (que viene dada por el área relativa del sextete (S_A)) del 50, 5 y 86% respectivamente. Por tanto, se puede relacionar la presencia del doblete D con la presencia de Ce en las muestras.

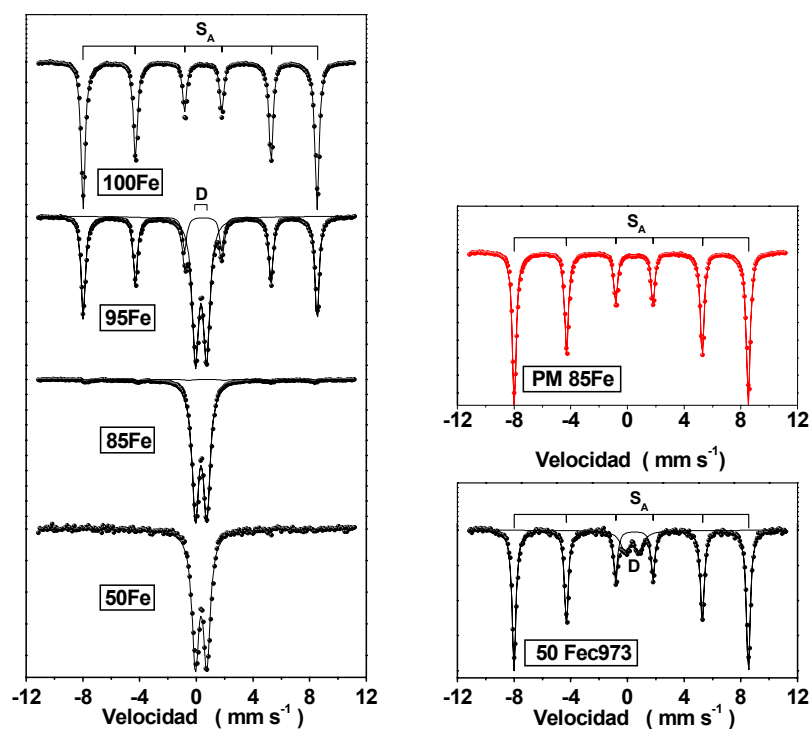


Figura 4. 9. Espectros Mössbauer registrados a temperatura ambiente de cuatro muestras calcinadas a 573 K (izquierda) y de las muestras PM85Fe y 50Fec973 (derecha)

En términos generales, los valores del doblete (D) pueden asignarse a una especie de Fe(III) de alto spin en un sitio octaédrico distorsionado que se ha asignado en la bibliografía a óxidos de Fe amorfos o superparamagnéticos, óxidos de Fe hidratados poco ordenados, a algunos oxohidróxidos de Fe (31, 32, 33) y a varios óxidos de Fe sustituidos entre los que se encuentra la disolución sólida $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ (14). Una asignación inequívoca de dicho doblete D a partir de sus parámetros a temperatura ambiente es imposible. Por otro lado, es importante resaltar el hecho de que los valores de δ (desplazamiento isomérico) Δ (desdoblamiento cuadrupolar) obtenidos para D no muestran variaciones importantes en las diferentes muestras Fe-Ce, con lo que se puede afirmar que la concentración de Ce no influye en la densidad de electrones "s" alrededor de los cationes de Fe(III).

Si el origen del doblete D se relacionara con la presencia de fases finamente divididas, sería de esperar un comportamiento superparamagnético del mismo. Por esta razón, la determinación de los parámetros a baja temperatura y el rango de temperaturas al cual la transición de doblete a sextete se produce ayudaría a su asignación. Debido a esto, se han registrado una serie de espectros Mössbauer a baja temperatura para las muestras 95Fe, 85Fe y 50Fe (ver **Figura 4. 10** y **Figura 4. 11**).

En dichas figuras se observa como a medida que baja la temperatura de registro del espectro, una componente magnética ancha comienza a contribuir al espectro a expensas del doblete D, el cual se mantiene con una concentración significativa a 13 K para la muestra 50Fe y desaparece en las muestra 95Fe y 85Fe a las temperaturas de registro del espectro de 65 y 13 K, respectivamente.

En estos espectros registrados a bajas temperaturas, las tres muestras parecen seguir un mismo modelo: al principio se observa un gran ensanchamiento en el espectro, que finalmente se convierte en un sextete ancho, que presenta un campo magnético mayor y se hacen más estrechas sus líneas a medida que se baja la temperatura de registro. El ensanchamiento de línea observado en el rango de temperaturas 100-47 K es característico de sistemas magnéticos ordenados que presentan efectos de relajación paramagnética cuando están próximos a la

Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

temperatura a la cual alcanzan el orden magnético (35). Este comportamiento contrasta con el de un sistema superparamagnético clásico con una distribución de partículas en el que un doblete y un sextete coexistirían a lo largo de todo el rango de temperaturas, no observándose la componente magnética ancha señalada anteriormente (35, 36).

Tabla 4. 4. Parámetros Mössbauer de los espectros registrados a temperatura ambiente de diferentes catalizadores Fe-Ce

	100Fe	95Fe	85Fe	50Fe	50Fec973	PM85Fe
<i>Sextete S_A</i>						
δ (mm s ⁻¹)	0.38 (1)	0.38 (1)	-	-	0.38 (1)	0.38 (1)
2ε (mm s ⁻¹)	-0.22 (1)	-0.22 (1)	-	-	-0.22 (1)	-0.22 (1)
Γ (mm s ⁻¹)	0.37 (1)	0.36 (1)	>0.70	-	0.33 (1)	0.33 (1)
H (T)	51.47 (1)	51.47 (1)	≅50	-	51.55 (1)	51.49 (1)
A _{rel} (%)	100	50	≅5	-	86	100
<i>Doblete D</i>						
δ (mm s ⁻¹)	-	0.34 (1)	0.34 (1)	0.34 (1)	0.32 (1)	-
Δ (mm s ⁻¹)	-	0.79 (1)	0.80 (1)	0.81 (1)	0.99 (2)	-
Γ (mm s ⁻¹)	-	0.54 (1)	0.56 (1)	0.58 (1)	0.81 (4)	-
A _{rel} (%)	-	50	95	100	14	-

δ = desplazamiento isomérico (relativo a α -Fe); Δ = desdoblamiento cuadrupolar; 2ε = desplazamiento cuadrupolar; Γ = anchura a altura de línea media; H = Campo magnético hiperfino; A_{rel} = Área relativa espectral. Los números entre paréntesis indican el error en el último dígito

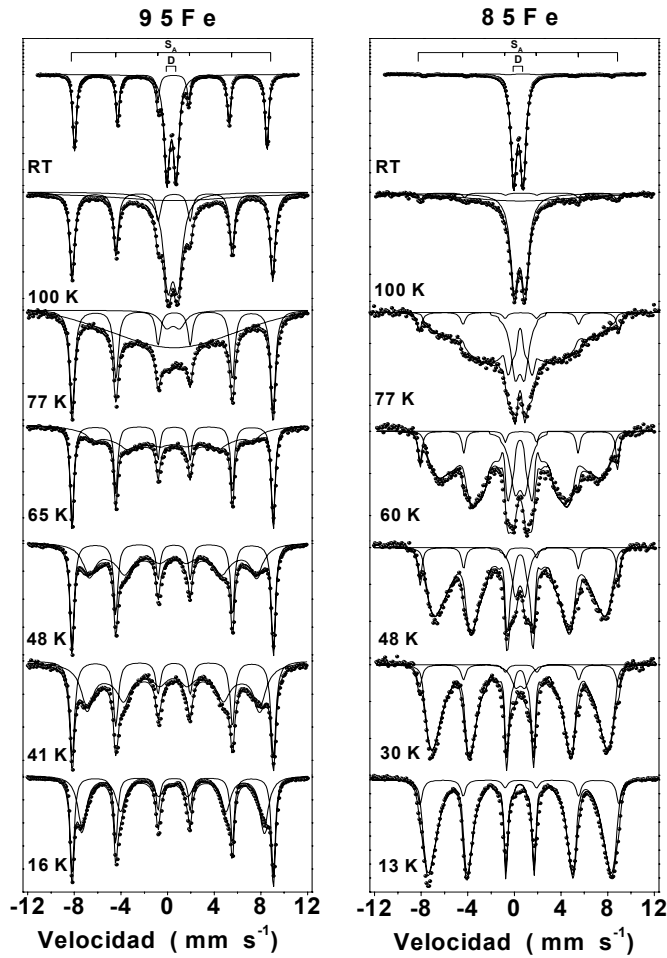


Figura 4. 10. Espectros Mössbauer registrados a bajas temperaturas de las muestras ^{95}Fe y ^{85}Fe .

En cualquier caso, en las muestras ^{95}Fe y ^{85}Fe , cuando la componente magnética ancha se desdobra en un sextete (aproximadamente por debajo de 47 K), los picos más externos del sextete presentan un ensanchamiento asimétrico similar al que presentan los sistemas superparamagnéticos con distribución de tamaño de partícula. Por tanto, en los espectros registrados a baja temperatura

indican que en los tres catalizadores se observa una fase magnéticamente ordenada que presenta efectos de relajación y cierto tipo de comportamiento superparamagnético, que es mas acusado en las muestras 95Fe y 85Fe. De acuerdo a este comportamiento, y tal como se expuso en el Capítulo 3, los espectros se ajustaron combinando una distribución de campos magnéticos hiperfinos con ajustes a líneas individuales.

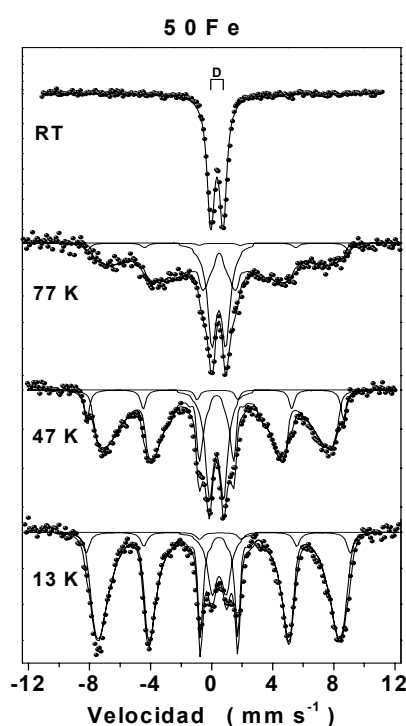


Figura 4. 11. Espectros Mössbauer registrados a bajas temperaturas de las muestras 50Fe.

En la **Figura 4. 12** se representan los parámetros Mössbauer del sextete S_A de la muestra 95Fe y del doblete D de las muestras 95Fe, 85Fe y 50Fe, en función de la temperatura de registro del espectro. Los parámetros obtenidos para S_A están en concordancia con los datos publicados para α -Fe₂O₃ (31, 32, 33).

En los espectros de las muestras ^{85}Fe y ^{50}Fe registrados a 47 y 77 K se observan en los lados de la componente magnética ancha, unos picos pequeños cuyas posiciones coinciden con la de los picos 1 y 6 de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La bondad del ajuste mejora cuando se añade el sextete pero es complicado hacer una asignación inequívoca de dicho sextete ya que muchos de sus parámetros se fijan necesariamente para introducirlos en el ajuste. A pesar de todo, los resultados indican que existe una pequeña cantidad (8 %) de fase compatible con la hematita e en los precursores de los catalizadores ^{85}Fe y ^{50}Fe .

Si se analizan los espectros a bajas temperaturas de las tres muestras empieza a hacerse visible a 100 K una componente magnética ancha S_D a expensas del doblete D, y tal como se esperaba sus valores de desplazamiento isomérico δ aumentan conforme desciende la temperatura de análisis (ver **Figura 4. 12**). Los parámetros obtenidos para S_D a cada temperatura no muestran diferencias importantes entre las tres muestras, siendo casi coincidentes a 15 K ($\delta=0.48 \text{ mm s}^{-1}$, $2\varepsilon=0 \text{ mm s}^{-1}$ y $H(\text{máxima probabilidad}) \cong 49 \text{ T}$). Estos resultados indican que es la misma especie de Fe la responsable del sistema D- S_D en los tres espectros. Una observación interesante es que la relación D/ S_D para una misma temperatura sigue la secuencia: $^{50}\text{Fe}>^{85}\text{Fe}>^{95}\text{Fe}$. Estas diferencias podrían estar originadas en la dilución de las interacciones magnéticas por la presencia de iones de Ce alrededor de los sitios de Fe(III) y/o por imperfecciones en la red cristalina. Si el origen de D se basara en una dilución magnética debería aumentar su proporción de ^{95}Fe a ^{50}Fe a medida que aumenta la concentración de Ce, tal y como ocurre en nuestro sistema.

Los valores obtenidos para la interacción cuadrupolar de D en el estado magnéticamente ordenado ($2\varepsilon(S_D)\cong 0$) no se correlacionan con ningún óxido u oxohidróxido de hierro magnéticamente ordenado, a excepción de la ferrihidrita y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (31, 32, 33). De acuerdo a varios autores (31, 32, 37) el espectro de la ferrihidrita registrado a 77 K presenta un único doblete con un desdoblamiento cuadrupolar independiente de la temperatura de $\Delta=0.62 \pm 0.04 \text{ mm s}^{-1}$. Teniendo en cuenta esto, el doblete D de nuestro espectro no puede atribuirse a la ferrihidrita ya que a 77 K se observa ya la componente magnética ancha que crece a expensas de

D. Además, las condiciones de síntesis usadas y los difractogramas de rayos X ya presentados, excluyen la presencia de ferrihidrita y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

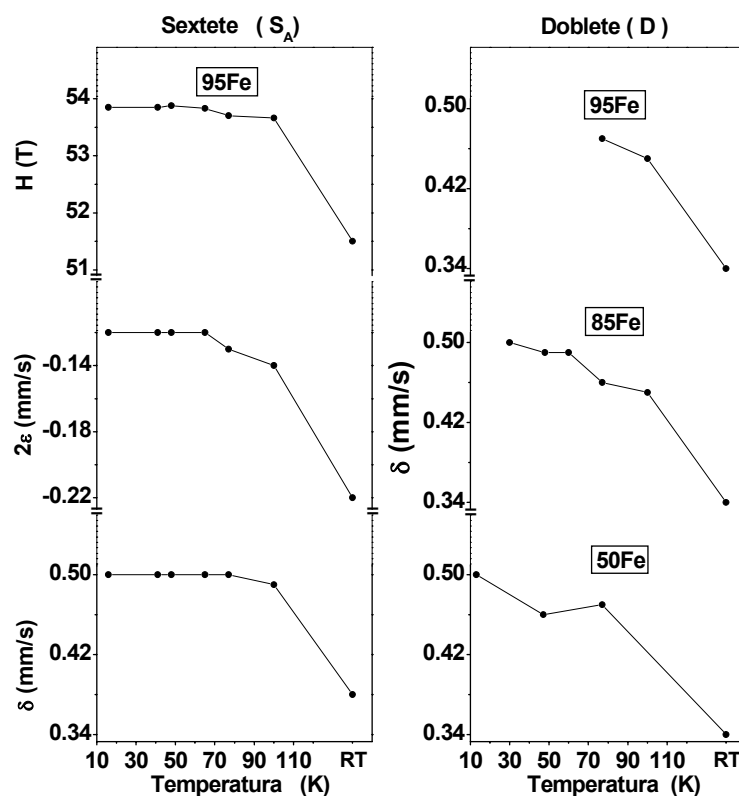


Figura 4. 12. Parámetros Mössbauer a bajas temperaturas (δ y 2ϵ en mm s^{-1} y H en Tesla). Izquierda: variación con la temperatura de δ , 2ϵ y H del sextete S_A en la muestra 95Fe. Variación con la temperatura de δ del doblete D en las muestras 95Fe, 85Fe y 50Fe.

Como ya se ha indicado anteriormente, tanto la sustitución del Fe en sus óxidos por otros elementos como la presencia de defectos cristalinos, puede provocar el debilitamiento de las interacciones magnéticas en la estructura, provocando la reducción del campo magnético hiperfino y también disminuyendo la temperatura a la que se alcanza el orden magnético (38). En este caso, es posible que la presencia de

cantidades crecientes de iones de Ce en la estructura puedan diluir las interacciones magnéticas, llegando incluso a producir su colapso a temperatura ambiente, proporcionando un espectro Mössbauer constituido por un doblete paramagnético. Los parámetros observados a temperatura ambiente para el doblete D de los espectros de las muestras Fe-Ce son idénticos a los publicados por Li y cols. (14) para el sistema $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ ($x=0.05, 0.15$). Los resultados de espectroscopia Raman, EPR y Mössbauer mostrados en ese trabajo, concluyen que los iones Fe(III) de alto spin se distribuyeron en un radio 3:1 (impuesto por la estequiometría) entre sitios de Ce(IV) y las posiciones intersticiales en la estructura de $c-CeO_2$. Es obvio que las interacciones magnéticas decrecen con el contenido de Ce y, consecuentemente, que este debilitamiento en dichas interacciones disminuiría la temperatura a la que se alcanzaría el orden magnético. De acuerdo a esto, la diferente evolución observada para el doblete D para las tres muestras estudiadas aquí estará en relación directa con el aumento del contenido de Ce en el catalizador.

Finalmente, se reseña el hecho de que en el catalizador 95Fe se ha observado una cantidad importante de $\alpha-Fe_2O_3$ (40 %), mientras que ésta fue de alrededor del 8 % para los catalizadores 85Fe y 50Fe. Esto está de acuerdo con lo establecido por Li y cols. (14), quienes demostraron que cuando la cantidad atómica de Fe supera el 20 %, se forma una segunda fase de $\alpha-Fe_2O_3$ además de la disolución sólida de $Ce_{1-x}Fe_xO_2$.

En resumen, el estudio por espectroscopia Mössbauer ha mostrado la presencia de especies férricas distintas a $\alpha-Fe_2O_3$ en los tres catalizadores Fe-Ce preparados por coprecipitación. Estas especies constan de Fe(III) de alto spin que ocupan posiciones octaédricas distorsionadas y que son paramagnéticas a temperatura ambiente. A temperaturas inferiores a 100 K, esta componente paramagnética se empieza a desdoblar magnéticamente, proporcionando un espectro típico de sistemas sometidos a relajación. La transición doblete-sextete se produce a la misma temperatura para los tres sólidos, pero la relación doblete/componente magnética disminuye en el orden: 95Fe-85Fe-50Fe, a medida que se baja la temperatura de registro, y el doblete D de la muestra 50Fe se observa aún para el espectro registrado a 15 K. En los tres catalizadores Fe-Ce los

Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

parámetros Mössbauer obtenidos para D coinciden con los encontrados para la disolución sólida $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ (14), con lo que considerando que posteriormente el doblete D se desdobra en una especie magnética distinta a $\alpha-Fe_2O_3$ y a otras estructuras posibles como ferrihidrita y/o $\gamma-Fe_2O_3$, dicho doblete D se puede asignar a una disolución sólida Fe-Ce con estructura tipo c- CeO_2 .

4.4. Actividad Catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

Los resultados de conversión de CO en función del tiempo de reacción se presentan en la **Figura 4. 13**. La actividad catalítica de los diferentes catalizadores medidos en este trabajo cambia con el tiempo de reacción. Así, inicialmente los catalizadores experimentan un proceso de desactivación que se extiende en el tiempo en función de la naturaleza del catalizador. Los catalizadores 100Fe y PM85Fe presentan un tiempo más largo de desactivación (70 horas), pero por otra parte, tienen una mayor actividad que el resto de catalizadores en los primeras 30 horas de reacción. Después de un cierto periodo de tiempo, que como se observa en la **Figura 4. 13** depende del catalizador, los diferentes catalizadores sufren un progresivo aumento de la actividad, cuya velocidad es mayor para los catalizadores preparados por coprecipitación.

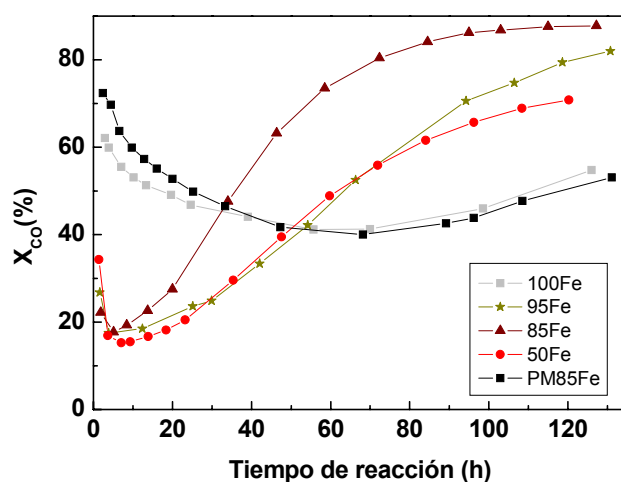


Figura 4. 13. Actividad catalítica expresada como conversión de CO de los diferentes catalizadores en función del tiempo de reacción

En la **Figura 4. 14** se representa la velocidad de conversión de CO junto con la velocidad de formación de CO₂, de hidrocarburos (expresada en unidades de -CH₂-) y de CH₄, para los diferentes catalizadores Fe-Ce, en función de la

Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

cantidad de Fe en el catalizador después de 95 h de reacción. La conversión después de este tiempo continúa aumentando sin observarse signos de desactivación, (ver **Figura 4. 13**), pero este tiempo se ha seleccionado al considerar satisfactorio el nivel de activación alcanzado. En la **Figura 4. 14** se observa claramente que la adición de Ce mediante coprecipitación aumenta la producción de todos los grupos representados (CO_2 , hidrocarburos y CH_4) en relación al catalizador 100Fe que no contiene Ce y a la muestra preparada por mezcla física (PM85Fe), que presenta valores ligeramente inferiores a los de la muestra 100Fe.

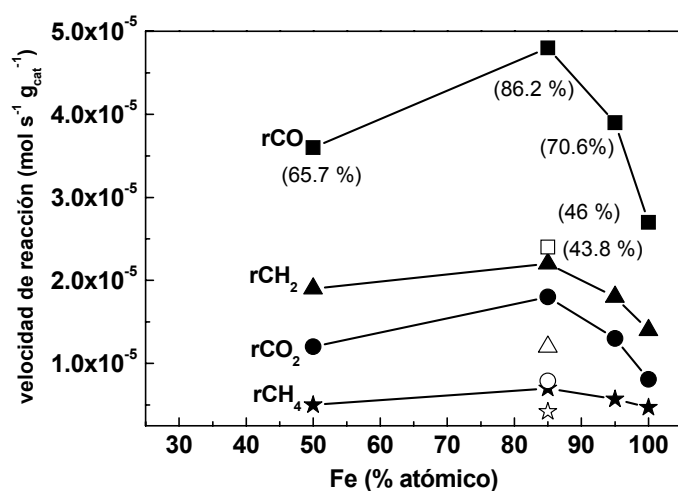


Figura 4. 14. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados por coprecipitación a un tiempo de reacción de 95 h, en términos de velocidad de conversión de CO y velocidad de formación de hidrocarburos ($r\text{CH}_2$), CO_2 ($r\text{CO}_2$) y CH_4 ($r\text{CH}_4$). Entre paréntesis se presentan el nivel de conversión de CO a este tiempo de reacción. Los símbolos sin relleno corresponden con el catalizador PM85Fe.

El catalizador 85Fe es el más activo de la serie con velocidades de producción de CO_2 , hidrocarburos y CH_4 , hasta dos veces superiores a las del catalizador 100Fe. El catalizador 95Fe también mostró velocidades de producción más elevadas que el 100Fe pero algo menores que el 85Fe. Por último, es

importante reseñar que el catalizador 50Fe mostró productividades ligeramente menores que el 95Fe pero todavía mayores que el 100Fe. En este caso, es muy importante recalcar que el catalizador 50Fe contiene centros de Fe muy activos ya que si consideramos la velocidad intrínseca de producción de CO₂, hidrocarburos y CH₄ expresando los resultados por gramo de Fe (ver **Figura 4. 15**), este catalizador resulta ser el más activo de la serie. Además, si se tienen en cuenta los resultados obtenidos por XPS (no mostrados en esta sección) en los cuales se observa un gran enriquecimiento superficial de Ce(IV) con respecto a Fe(III) en todos los precursores catalíticos Fe-Ce, y que llega a ser aproximadamente 4 veces mayor a la relación estequiométrica teórica para la muestra 50Fe y de tres veces para las muestras 85Fe y 95Fe, se puede concluir que los centros catalíticos de Fe generados a partir de la interacción Fe-Ce de los precursores óxidos preparados por coprecipitación son mucho mas activos que los del óxido Fe puro.

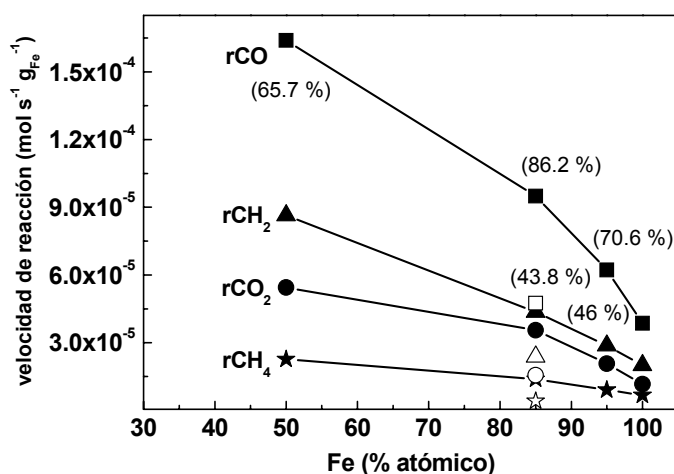


Figura 4. 15. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados por coprecipitación a un tiempo de reacción de 95 h, en términos de velocidad de conversión de CO y velocidad de formación de hidrocarburos (rCH₂), CO₂ (rCO₂) y CH₄ (rCH₄) por gramo de Fe presente en el catalizador. Entre paréntesis se presentan el nivel de conversión de CO a este tiempo de reacción. Los símbolos sin relleno corresponden con el catalizador PM85Fe.

Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

En la **Tabla 4. 5** se resumen las selectividades a las diferentes fracciones de producto a la misma conversión de CO (para obtener la misma conversión se necesitó seleccionar diferentes tiempos de reacción en función del catalizador).

La adición de Ce por el método de coprecipitación da lugar a un importante incremento de la proporción de olefinas en los productos obtenidos mediante la síntesis FT. En cambio, la incorporación de Ce por mezcla física no produce ninguna modificación en la capacidad para formar olefinas con respecto al catalizador 100Fe. Este efecto observado para los catalizadores preparados por coprecipitación es el típico de los aditivos básicos. En cambio, no se observaron otros efectos relacionados a la adición de un promotor básico (K) (39), tales como una mayor actividad en la reacción del gas de agua (determinada a través de la selectividad a CO₂) o una mayor producción de fracciones pesadas. Tampoco se observaron efectos típicos de la adición de tierras raras como, de nuevo, una mayor actividad en la reacción del gas de agua y una mayor selectividad a fracciones medias (gasolinas) (40).

Tabla 4. 5. Propiedades catalíticas comparadas a isoconversión de los catalizadores Fe-Ce en la síntesis Fischer-Tropsch

Catalizador	X _{CO} (%)	Tiempo de reacción (h)	Selectividad (% base de C, libre de CO ₂ para hidrocarburos)						
			CO ₂	C ₁	C ₂₋₅ ^a	C ₆₋₁₂ ^b	C ₁₂₊ ^c	C _{oxyg}	Olefinicidad ^d
100Fe	49.1	19.7	29.4	21.2	55.7	16.2	1.2	5.7	35.8
95Fe	52.5	66.3	32.4	25.1	55.2	14.5	0.6	4.5	43.6
85Fe	47.6	34	33.0	23.2	55.3	16.2	0.7	4.7	46.3
50Fe	48.9	59.7	31.5	20.6	51.5	21.1	1.6	5.3	45.2
PM85Fe	49.8	25.2	31.6	22.0	55.5	15.6	1.5	5.4	34.1

^ahidrocarburos con de 2 a 5 átomos de carbono; ^bhidrocarburos con de 6 a 12 átomos de carbono; ^chidrocarburos con mas de 12 átomos de carbono; ^d % de olefinas en el total de hidrocarburos

4.5. Discusión

Los resultados de caracterización descritos a lo largo de este capítulo indican que los precursores de los catalizadores Fe-Ce preparados por coprecipitación presentan unas características estructurales y consecuentemente unas propiedades catalíticas muy diferentes a aquéllos preparados mediante mezcla física. Estas propiedades diferentes se explican a partir de la formación de óxidos mixtos con estructura de α -Fe₂O₃ o c-CeO₂, dependiendo de las concentraciones relativas de Fe y Ce.

En primera instancia, y a partir de los experimentos de difracción de rayos X y espectroscopia Raman, los resultados pueden describirse de la siguiente manera: la muestra 95Fe, con tan solo un 5 % de átomos de Ce, puede considerarse que tiene una estructura de α -Fe₂O₃ en la que parte de los cationes Fe(III) se han sustituido por Ce(IV). Cuando se aumenta la concentración de Ce (muestra 85Fe), se obtiene un material muy amorfo en el que no se puede afirmar con seguridad qué tipo de óxido mixto se ha formado, y en el que posiblemente tanto la disolución sólida de α -Fe₂O₃ como la de c-CeO₂ pueden coexistir. De hecho, en el difractograma de rayos X de esta muestra, aunque presenta reflexiones muy anchas, estas se asignaron tentativamente tanto a α -Fe₂O₃ como a c-CeO₂.

En cualquier caso, la espectroscopia Mössbauer, una técnica muy sensible a la hora de elucidar la estructura a corto alcance de los átomos de Fe, aporta nuevas evidencias que clarifican la cuestión. Así, el resultado clave que hace replantearse la interpretación obtenida mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman es que todas las muestras Fe-Ce preparadas por coprecipitación presentan una señal de doblete D con idénticos parámetros Mössbauer y un comportamiento magnético similar cuando los espectros Mössbauer se registraron a baja temperatura. En el caso de la muestra 50Fe, el doblete D es la única señal detectada. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman mostraron que la única fase detectada para esta muestra fue una disolución sólida de c-CeO₂ en la que parte de los cationes Ce(IV) se han sustituido por Fe(III). Teniendo en cuenta que al

bajar la temperatura de registro el doblete D se desdobra en una única componente magnética de características diferentes a cualquier óxido u oxohidróxido de Fe(III), parece razonable asignar este doblete D a una especie férrica disuelta dentro de la estructura de c-CeO₂.

Una vez que se demuestra que la señal del doblete D y de la componente magnética en la que se desdobra corresponde con cationes Fe(III) disueltos en la estructura de c-CeO₂, automáticamente se acepta la presencia de esta disolución sólida en las otras muestras preparadas por coprecipitación. En el caso de la muestra 85Fe y según los datos de espectroscopia Mössbauer (**Figura 4. 9** y **Tabla 4. 4**) se detectan alrededor del 95 % de las especies de Fe como el doblete D con lo que presentan un ambiente local similar al observado en la muestra 50Fe, y por tanto, correspondiente con especies de Fe(III) disueltas en la estructura de c-CeO₂. El resto de especies de Fe(III) presentes en esta muestra se corresponde con la estructura de la α -Fe₂O₃ tal y como indican los espectros Mössbauer registrados a diferentes temperaturas y los parámetros correspondientes (ver **Tabla 4. 4**). El hecho de que estas fases no se detecten por difracción de rayos X o espectroscopia Raman indica que dichas estructuras son amorfas.

Para la muestra 95Fe se observa una situación parecida. En este caso, alrededor de un 50% de las especies de Fe(III) se encuentran dentro de una estructura de c-CeO₂, no detectable por difracción de rayos X o espectroscopia Raman, lo que indica también su baja cristalinidad. El resto del espectro Mössbauer para la muestra 95Fe es un sextete, que como ya se ha indicado anteriormente corresponde con la estructura de la α -Fe₂O₃.

Considerando esta argumentación, es importante señalar la gran cantidad de cationes Fe(III) que la estructura tipo c-CeO₂ puede disolver. En el caso de la muestra 95Fe, y a partir de los resultados descritos, únicamente el 10% de los cationes metálicos presentes en la disolución sólida de c-CeO₂ son cationes Ce. El resto, hasta el 90 %, son cationes de Fe(III). En este sentido hay que indicar que la estructura de c-CeO₂ es muy flexible, ya que tiene libres una gran cantidad de posiciones, susceptibles de ser ocupadas por otras especies catiónicas y además se ha demostrado su gran capacidad de sustituir Ce por otros cationes metálicos de

diferente tamaño (18). Por ejemplo, está bien establecido que la estructura de c-CeO₂ puede admitir hasta un 80-90 % de cationes de Zr(IV). En este caso, la estructura cúbica de c-CeO₂ se distorsiona y aunque los cationes Ce(IV) mantienen la estructura tipo fluorita, la coordinación del Zr se modifica de manera que adopta una simetría tetragonal (18). Para que el catión Fe(III) se pueda acomodar en la estructura de c-CeO₂ consiguiendo su neutralidad eléctrica, se necesita una reestructuración de la misma, lo que como se ha demostrado en el apartado de resultados, se consigue ocupando una posición intersticial dentro de la estructura por cada tres Ce(IV) sustituidos en posiciones de la red. En definitiva, la introducción del Fe(III) en la estructura de c-CeO₂ resulta en una gran distorsión y débil cristalización de la misma, lo que justifica que no sea detectable por difracción de rayos X y espectroscopia Raman para las muestras 95Fe y 85Fe. Para la muestra 50Fe, la disolución sólida de c-CeO₂ si se detecta por difracción de rayos X y espectroscopia Raman lo que significa que su grado de cristalinidad es mayor. En cualquier caso, los parámetros Mössbauer obtenidos para la disolución sólida de c-CeO₂ son similares en las muestras 95Fe, 85Fe y 50Fe, lo que indica que la estructura a corto alcance alrededor de los sitios de Fe(III) es igual para las tres muestras y viene definida por la interacción Fe-O-Ce

Por el contrario, la estructura de α -Fe₂O₃ no es tan flexible y solo sería de esperar que una pequeña cantidad de cationes Ce(IV) se introduzcan en dicha estructura. De esta manera, el alcance de la sustitución en la disolución sólida con estructura tipo α -Fe₂O₃ es bajo, lo que explicaría que los parámetros Mössbauer sean muy similares a los de la α -Fe₂O₃ puro y por tanto porque en el caso de la muestra 95Fe se detecta por difracción de rayos X una cierta cantidad de disolución sólida con estructura tipo α -Fe₂O₃ pero no se refleja en los parámetros del espectro Mössbauer correspondientes a dicha estructura.

Otra consecuencia importante, producto de la formación de óxidos mixtos, es el gran aumento de la superficie específica de las muestras preparadas por coprecipitación en relación a las muestras puras (α -Fe₂O₃ y c-CeO₂). Este aumento es aún más notable en la zona de baja concentración de Ce. Para explicar este aumento, debe considerarse que las muestras preparadas por coprecipitación

presentan dos tipos de fases que consisten en dos disoluciones sólidas con estructura α -Fe₂O₃ y c-CeO₂.

Este gran aumento del área ya se había observado en otros casos en los que se ha preparado α -Fe₂O₃ a partir de ferrihidrita (fase cuya formación está favorecida en las condiciones de síntesis usadas) (17) por coprecipitación a partir de disoluciones de Fe(III), estando presentes otros cationes como M=Si(IV), Al(III), Mo(VI) etc. (41, 42, 43). El efecto producido está relacionado con la interacción de los cationes M con el Fe(III), lo que previene la aglomeración y crecimiento de los cristales de ferrihidrita, manteniéndose adsorbidos en su superficie, resultando finalmente en óxidos de alta superficie, después de la calcinación. El mecanismo de este efecto está relacionado con “centros coordinativamente insaturados” (*Coordinatively Unsaturated Sites*, CUS) presentes en la superficie de la ferrihidrita. Si no hay cationes M presentes en la coprecipitación, estos centros se ocupan por moléculas de agua, las cuales durante el proceso de calcinación, cuando la ferrihidrita se transforma en α -Fe₂O₃, se eliminan propiciando la condensación de partículas con su consiguiente aglomeración. Por el contrario, si algún catión M está presente en el proceso, serán éstos los que ocupen los CUS formando complejos Fe-O-M, y esta interacción es estable durante el proceso de calcinación. De esta manera se previene la aglomeración de las partículas de óxidos, resultando finalmente en óxidos de alta área debido a la formación de partículas de menor tamaño (41, 42, 43).

Esta interpretación explica muy bien el caso de la disolución sólida con estructura tipo α -Fe₂O₃. Así, parte o todo el Ce(IV) presente en la disolución ocuparía los CUS de la superficie de la ferrihidrita, formando complejos Fe-O-Ce, que limitan la formación de partículas más grandes y propician materiales de alta área. Por otra parte, esta interacción Fe-O-Ce sería la precursora de la formación, después de calcinación, de la disolución sólida Fe-Ce con estructura tipo hematita.

En cambio, el mecanismo anterior no explicaría el valor de área obtenida tras la formación de la disolución sólida Fe-Ce en la que se adopta la estructura de c-CeO₂. En este sentido, se ha descrito previamente que cationes trivalentes como el Al(III), La(III), Nd(III) y Y(III) que forman disoluciones sólidas con estructura tipo

c-CeO₂, estabilizan dicho material frente a la sinterización térmica (44), lo que justificaría la elevada superficie específica observada para la muestra 50Fe como consecuencia de la formación de una solución sólida Fe-Ce con estructura tipo c-CeO₂. Este efecto se debe a que los cationes trivalentes presentes en la superficie de c-CeO₂ inhiben la difusión de defectos hacia la superficie del material que es el paso limitante en el proceso de sinterización (45).

Recapitulando las propiedades catalíticas en la síntesis FT de los diferentes sistemas investigados en este capítulo, la característica más destacable observada es que los catalizadores preparados por coprecipitación presentan una mayor actividad que los preparados por mezcla física, y que después del periodo de desactivación observado en todos los catalizadores en las etapas iniciales de reacción, su progresivo aumento de actividad transcurre a una velocidad más elevada que en el catalizador 100Fe y el preparado por mezcla física PM85Fe (**Figura 4. 13**). En otras palabras, los catalizadores en los que en el precursor óxido se ha desarrollado una interacción Fe-O-Ce presentan mejores propiedades catalíticas en la síntesis FT.

En relación a esta afirmación, hay que tener en cuenta que para alcanzar el estado estacionario en los catalizadores FT basados en Fe, se requiere una activación "in situ" de los mismos a lo largo de la reacción. Esto supone una reconstrucción de la estructura y de la superficie del catalizador, lo que resulta en la formación de nuevas fases que nada tienen que ver con las del precursor óxido que se introdujo en el reactor. Se encuentra aceptado ampliamente que las fases de Fe tras su activación y posterior tratamiento en la mezcla de reacción (H₂+CO) se terminan carburizando parcial (generalmente Fe₃O₄ está presente en el catalizador) o totalmente (46). Así, se acepta que existe una relación directa entre el contenido de carburos de Fe y la actividad en la síntesis FT (47, 48, 49, 50).

De esta manera, la naturaleza exacta de la interacción Fe-Ce en el catalizador final no puede describirse por la interacción Fe-O-Ce inicial presente en las disoluciones sólidas formadas. En cualquier caso, el estado estacionario final del catalizador viene determinado por esa interacción desarrollada en el estado oxidado y es diferente a la del centro catalítico del catalizador 100Fe y de

los catalizadores preparados por mezcla física donde esa interacción Fe-O-Ce no se desarrolla.

En primera instancia, los efectos observados para los catalizadores promovidos por Ce se pueden explicar a partir de una promoción química proveniente de un aditivo básico. La promoción química por aditivos alcalinos es todavía hoy en día materia de debate y es complicada de determinar ya que depende de un gran número de variables (método de preparación, temperatura de calcinación, temperatura de reducción, condiciones de operación...etc.) (51, 52, 53). Aún con esta descripción incompleta, se propone que el carácter electropositivo del promotor alcalino provoca un aumento de la densidad electrónica del centro catalítico de Fe. Esto proporciona cambios en las propiedades termodinámicas y cinéticas de la adsorción de CO y H₂ (54, 55), afectando a la extensión de la adsorción y a su reactividad. En general, un promotor básico propicia una mayor relación CO/H₂ en la superficie del catalizador aumentando además la velocidad de disociación del enlace C-O. La situación final que se presenta es una menor relación H/C en la superficie provocando un mayor carácter olefinico de los productos y una mayor actividad catalítica al aumentar la velocidad de disociación de CO. En el caso de los catalizadores Fe-Ce preparados por coprecipitación se propone que el Ce produce un efecto, en la dirección explicada anteriormente, que provoca un aumento de la olefinicidad de los productos y un aumento de la actividad catalítica. Así, el catalizador PM85Fe preparado por mezcla física, donde no se ha desarrollado esta interacción, presenta una olefinicidad y actividad catalítica similares a la del catalizador 100Fe.

Por el contrario, está ampliamente aceptado que una disminución de la concentración de H₂ adsorbido en la superficie del catalizador, debido a una promoción básica, también produce la formación de productos más pesados y un descenso en la metanación. Estos efectos no se observaron en los catalizadores preparados por coprecipitación estudiados aquí, lo que indica que también hay que prestar atención a otro tipo de promoción: la estructural. Así, la formación de disoluciones sólidas favorece la estabilización de partículas pequeñas que cuando se activan en el medio de reacción podrían estar manteniendo una alta área

específica. Esto resultaría en catalizadores con más centros activos expuestos y por tanto con mayor actividad catalítica. De hecho esta hipótesis es muy factible ya que existe una clara relación entre la superficie específica de los precursores óxidos de Fe-Ce preparados por coprecipitación (ver **Figura 4. 8**) y su actividad catalítica final (ver **Figura 4. 14**).

En cambio, si se comparan los resultados de actividad catalítica por gramo de Fe, el catalizador más activo es el 50Fe, que en su forma oxidada presenta un área específica menor que las muestras 85Fe y 95Fe. Por tanto, y desde este punto de vista, la razón del efecto promotor del Ce debe ser otra. El catalizador 50Fe en su forma oxidada es la muestra que en la totalidad de su composición es una disolución sólida Fe-Ce con estructura c-CeO₂ seguida de la muestra 85Fe y de la muestra 95Fe (50 %). Esta secuencia corresponde exactamente con la actividad catalítica intrínseca por gramo de Fe encontrada para estos catalizadores. Como ya se ha indicado, es evidente que la naturaleza final del catalizador puede no tener nada que ver con la estructura de la disolución sólida tipo c-CeO₂, pero aquellos precursores que la presentan, tienen una mayor actividad catalítica en la síntesis FT. Además la actividad en FT no solo depende de la existencia de dicha interacción sino también de la extensión de la misma.

4.6. Conclusiones

Se han preparado una serie de catalizadores Fe-Ce mediante dos metodologías (coprecipitación y mezcla física). Se han caracterizado en su forma precursora de óxido y se han estudiado en la síntesis Fischer-Tropsch. Las principales conclusiones obtenidas son:

1. Los sólidos preparados por el método de coprecipitación desarrollan la formación de disoluciones sólidas en las que el Fe o el Ce se disuelven en estructuras de $c\text{-CeO}_2$ o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente. La concentración de cada una de ellas dependerá de la concentración relativa de los iones Fe y Ce. Para una concentración de Ce igual o mayor del 15 % del total de los átomos metálicos se observa mayoritariamente la formación de una disolución sólida con estructura de $c\text{-CeO}_2$. Los materiales preparados por mezcla física no desarrollan la formación de estos óxidos mixtos y presentan propiedades estructurales mezcla de los óxidos puros de $c\text{-CeO}_2$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2. La formación de óxidos mixtos con estructura $c\text{-CeO}_2$ o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es una evidencia directa del desarrollo de una interacción Fe-O-Ce. Dicha interacción sólo se ha observado en los sólidos preparados por coprecipitación.

3. La actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch viene determinada por la interacción Fe-O-Ce desarrollada en los precursores óxidos preparados por coprecipitación. En los catalizadores donde se presenta la formación de esta interacción, se observa una mayor actividad catalítica en el estado estacionario y un mayor carácter olefínico de los productos formados. La naturaleza exacta de la interacción Fe-Ce en el catalizador final no se puede describir por la interacción Fe-O-Ce, pero el centro catalítico viene evidentemente influenciado por la interacción y por tanto diferente al centro activo desarrollado en los catalizadores preparados por mezcla física.

4. Dentro de los catalizadores Fe-Ce, aquéllos en los que la interacción Fe-O-Ce en su forma oxidada se manifiesta en la formación de una disolución sólida con estructura de c-CeO₂ presentan una mayor actividad catalítica por gramo de Fe.

4.7. **Bibliografía**

- 1). Barrault, J.; Probst, S.; Alouche, A.; Percheron-Guegan, A.; Paul-Boncour, V.; Primet, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *61*, 357-365.
- 2). Kraum, M.; Baerns, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *186*, 189-200.
- 3). Ernst, B.; Hilaire, L.; Kiennemann, A. *Catal. Today* **1999**, *50*, 413-427.
- 4). Barrault, J.; Guilleminot, A. *Appl. Catal.* **1986**, *21*, 307-312.
- 5). Guerrero-Ruiz, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Ramos, I. *Appl. Catal. A: Gen.* **1994**, *120*, 71-83.
- 6). Ma, W. P.; Ding, Y. J.; Lin, L. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*(10), 2391-2398.
- 7). Campbell, A. S.; Schwertmann, U.; Stanjek, H.; Friedl, J.; Kyek, A.; Campbell, P. A. *Langmuir* **2002**, *18*(21), 7804-7809.
- 8). Wang, D.; Cheng, X.; Huang, Z.; Wang, X.; Peng, S. *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 109-122.
- 9). Murray, E.P.; Tsai, T.; Barnett, S. A. *Nature* **1999**, *400*, 649.
- 10). Trovarelli, A. *Comm. Inorg. Chem.* **1999**, *20*, 263.
- 11). Balducci, G.; Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; Islam, M.S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 557.
- 12). Mamontov, E.; Egami, T.; Brezny, R.; Koranne, M.; Tiagi, S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11110.
- 13). Tianshu, Z.; Hing, P.; Huang H.; Kilner, J. *J. Mat. Process. Tech.* **2001**, *113*, 463.
- 14). Li. G.; Smith, R.I.; Inomata, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11091.
- 15). Machida, M.; Uto, M.; Kurogi, D.; Kijima, T. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 3158.
- 16). Machida, M.; Kurogi, D.; Kijima, T. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 3165.
- 17). Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses*; VCH Publishers: New York, 1996.

-
- 18). Käspar, J., Fornasiero, P., Eds.; *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Imperial College Press; London, 2002.
 - 19). Kimmel, G.; Dayan, D. In *IUCR Monographs on Crystallography*; Snyder, R.L., Fiala, J., Bunge, H.J, Eds.; Oxford Science Publications: Oxford, U.K., 1999; n° 10, pp. 698-727.
 - 20). Neri, G.; Pistone, A.; Milone, C.; Galvagno, S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *38*, 321.
 - 21). Kamimura, Y.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Akashi, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *252*, 399.
 - 22). Mc Bride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 2435.
 - 23). De Faria, D. L. A.; Silva, S. V.; De Oliveira, M. T. *J. Raman Spec.* **1997**, *28*, 873.
 - 24). Magnacca, G. *Chem. Mat.* **2003**, *15*, 675.
 - 25). Zhang, F. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 127
 - 26). Weber, W. H. *Phys. Rev. B: Cond. Matter* **1993**, *48*, 178.
 - 27). Spanier, J. E. *Phys. Rev. B: Cond. Matter* **2001**, *64*, 245407.
 - 28). Minervini, L.; Zacate, M. O.; Grimes, R. W. *Solid State Ion.* **1999**, *116*, 339.
 - 29). Fheng, Z.; Zhao, J.; Huggins, F. E.; Huffmann, G. P. *J. Catal.* **1993**, *143*, 510.
 - 30). Subrt, J.; Stengl, V.; Skokánek, M. *Thermochim. Acta* **1992**, *211*, 107
 - 31). Murad, E.; Johnston, J.H. Iron oxide and hydroxides. In *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*; Long G.J., Ed.; Plenum Press: New York-London, 1987; Vol. 2, pp 507-582.
 - 32). Vandenberghe, R. E.; De Grave, E.; Landuydt, C.; Bowen, L. H. *Hyperfine Interact.* **1990**, *53*, 175.
 - 33). Zboril, R.; Mashlan, M.; Petridis, D. *Chem. Mat.* **2002**, *14*, 969.
 - 34). Robbins, M.; Wertheim, G. K.; Menth, A.; Sherwood, R.C. *J. Phys. Chem. Solids.* **1969**, *30*, 1823.

- 35). Daniels, J. M.; Rosencwaig, A. *Can. Phys.* **1970**, *48*, 381.
- 36). Vandenberghe, R.E.; De Grave, E. Mössbauer effect study of oxidic spinels. In *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*; Ed. Long, G.J., Grandjean, F., Eds.; Plenum Press: New York, 1989; Vol. 3, pp. 59-182.
- 37). Madsen, M.B; Morup, S. *Hyperfine Interact.* **1986**, *27*, 32
- 38). Murad, E. Application of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy to problems in clay mineralogy and soil science: possibilities and limitations. In *Advances in Soil Science*; Stewart, B. A., Ed.; Springer-Verlag: New York, 1990; Vol. 12, pp.125-157.
- 39). Nganstsoue-Hoc, W.; Zhang, Y.; O'Brien, R. J.; Luo, M.; Davis, B. H *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *236*, 77.
- 40). Wang, D.; Cheng, X.; Huang, Z.; Wang, X.; Peng, S. *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 109.
- 41). Zhao, J.; Feng, Z.; Huggins, F. E.; Shah, N.; Huffmann, G. P ; Wender, I. *J. Catal.* **1994**, *148*, 194.
- 42). Zhao, J.; Feng, Z.; Huggins, F. E.; Shah, N.; Lu, F.; Huffmann, G. P. *J. Catal.* **1993**, *143*, 499.
- 43). Zhao, J.; Feng, Z.; Huggins, F. E.; Huffmann, G. P. *Energy Fuels*, **1994**, *8*, 38.
- 44). Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. *Catal. Today* **1999**, *50*, 285.
- 45). Pijolat, M.; Prin, M.; Soustelle, M.; Touret, O.; Nortier, P. *Solid State Ionics* **1993**, *63-65*, 785.
- 46). Van der Laan, G.P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev.–Sci. Eng.* **1999**, *41*, 255.
- 47). Amelse, J. A.; Butt, J. B.; Schwartz, L. H., *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 558.
- 48). O'Brien, R. J.; Xu, L.; Spicer, R. L.; Davis, B. H. *Energy. Fuels* **1996**, *10*(4), 921-926.
- 49). Shroff, M. D.; Kalakkad, D. S.; Coulter, K. E.; Kohler, S.; Harrington M.S.; Jackson, N. B.; Sault, A. G.; Abhaya, K. D. *J. Catal.* **1995**, *156*, 185-207.

- 50). Riedel, T.; Schulz, H.; Schaub, G.; Jun, K. W.; Hwang, J. S.; Lee, K. W. *Top. Catal.* **2003**, 26 (1-4), 41-54.
- 51). Rankin, J. L.; Bartholomew, C. H. *J. Catal.* **1986**, 100, 526.
- 52). Bartholomew, C. H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 64, 159.
- 53). Ehason, S. H.; Bartholomew, C. H. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186, 229.
- 54). Kiskinova, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 64, 37.
- 55). Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 64, 87.

***5 Influencia del método de
preparación de catalizadores
Fe-Ce sobre su actividad
catalítica en la síntesis
Fischer-Tropsch***

5 Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer- Tropsch

5.1.	<u>Introducción</u>	- 176 -
5.2.	<u>Catalizadores</u>	- 179 -
	5.2.1. Materiales.....	- 179 -
	5.2.2. Preparación de catalizadores.....	- 179 -
	5.2.2.1. Método de coprecipitación	- 179 -
	5.2.2.2. Método de impregnación.....	- 183 -
	5.2.2.3. Método de mezcla física.....	- 185 -
5.3.	<u>Resultados experimentales</u>	- 187 -
	5.3.1. Análisis químico por ICP-AES.....	- 187 -
	5.3.2. Microscopia electrónica de barrido	- 187 -
	5.3.3. Difracción de rayos X	- 190 -
	5.3.4. Espectroscopia Raman	- 194 -
	5.3.5. Adsorción física de N ₂ . Superficie específica BET	- 198 -
	5.3.6. Espectroscopia Mössbauer.....	- 200 -
	5.3.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	- 203 -
5.4.	<u>Actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch</u>	- 207 -
5.5.	<u>Discusión</u>	- 212 -
5.6.	<u>Conclusiones</u>	- 221 -
5.7.	<u>Bibliografía</u>	- 223 -

5

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

5.1. Introducción

Tal y como se ha descrito en el Capítulo 4, los catalizadores Fe-Ce preparados por coprecipitación desarrollan una interacción entre los dos metales que define el comportamiento catalítico final en la síntesis Fischer-Tropsch. El resultado es una mayor conversión de CO, producción de hidrocarburos y un mayor carácter olefínico de los productos. Esta interacción Fe-Ce se produce mediante la formación de disoluciones sólidas con estructura α -Fe₂O₃ o c-CeO₂. El predominio de una u otra depende de la concentración relativa de los átomos metálicos. Así, y según los resultados de caracterización expuestos en el Capítulo 4, la muestra 95Fe presenta un 50 % de átomos de Fe en la disolución sólida con estructura de c-CeO₂, mientras que el 50% restante se encuentra formando parte de una disolución sólida con estructura de α -Fe₂O₃. A partir de una concentración

atómica de Ce del 15 %, los átomos de Fe (muestras 50Fe y 85Fe) están disueltos mayoritariamente dentro de una estructura c-CeO₂.

La interacción se puede resumir y explicar en términos de la formación de puentes Fe-O-Ce. Dependiendo de la concentración de Fe y de Ce en la muestra, esta interacción Fe-O-Ce se producirá dentro de una estructura α -Fe₂O₃ o c-CeO₂. Además, se ha observado que para que se obtenga esta interacción es necesario que las muestras se preparen por el método de coprecipitación. Además se ha observado que estos precursores óxidos originan catalizadores más activos en la síntesis Fischer-Tropsch que aquellos preparados por mezcla física, en los que no se forman disoluciones sólidas en su forma óxido.

Como ya se indicó en la discusión del Capítulo 4, se requiere un periodo de inducción a lo largo de la reacción para alcanzar el estado estacionario en los catalizadores FT basados en Fe. Esto supone una reconstrucción de la estructura y de la superficie del catalizador, lo que resulta en la formación de nuevas fases que nada tienen que ver con las del precursor óxido introducido en el reactor. Existe un cuerpo abundante de resultados que indica que las fases de Fe después de su activación y posterior tratamiento en la mezcla de reacción (H₂+CO) se carburizan total o parcialmente (1). Además, se acepta de forma muy generalizada que existe una relación directa entre el contenido de carburos de Fe y la actividad en la síntesis FT (2, 3, 4, 5).

Sobre esta base, la naturaleza exacta de la interacción Fe-Ce en el catalizador final no puede describirse en términos de la interacción Fe-O-Ce inicial presente en las disoluciones sólidas formadas. La naturaleza del catalizador en el estado estacionario estará determinada por la naturaleza del sólido precursor y vendrá reflejada la interacción Fe-O-Ce, si realmente se desarrolló, a pesar de haberse transformado este en su correspondiente carburo. Además, si se expresa la actividad catalítica en función de la masa de Fe, se observa que los catalizadores que tienen una mayor conversión de CO (85Fe y 50Fe) son precisamente los que tienen una mayor proporción de Fe disuelto en la estructura c-CeO₂.

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

Por tanto, el objetivo que se persigue es preparar catalizadores Fe-Ce que en su forma óxido maximicen la formación de disoluciones sólidas con estructura de c-CeO₂. El método de coprecipitación requiere una concentración atómica de iones de Ce del 15 % para conseguir la formación mayoritaria de una disolución sólida con estructura de c-CeO₂. Otra posibilidad para conseguir este tipo de estructuras sería aumentar la concentración de Ce pero, como se ha descrito en el Capítulo 4, se obtienen materiales con menos área específica que finalmente evolucionan hacia catalizadores con menos actividad. Por tanto, el reto que se presenta es desarrollar nuevos métodos de preparación de precursores de catalizadores Fe-Ce homogéneos en los que se optimice la interacción Fe-O-Ce.

En este capítulo se describe la preparación de catalizadores Fe-Ce con una concentración atómica de Ce del 5 %. Se utilizaron métodos diferentes siguiendo dos estrategias: coprecipitación variando el procedimiento para controlar el pH y usando microemulsiones, e impregnación del óxido de Fe con Ce. Estos sistemas se compararán entre sí y también con una muestra análoga preparada por mezcla física.

Los diferentes sistemas óxidos preparados se caracterizan extensivamente por diversas técnicas, dedicando especial atención en la naturaleza de la interacción Fe-O-Ce. Finalmente, se estudian las propiedades catalíticas de los diferentes materiales en la síntesis Fischer-Tropsch, evaluando tanto el método de preparación más adecuado como el papel del Ce en el catalizador.

5.2. Catalizadores

5.2.1. Materiales

Los precursores de Ce y Fe empleados en la preparación de los diferentes catalizadores fueron $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka puriss p.a. ACS:98-101 %) y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.99 %). Varios catalizadores se prepararon por coprecipitación o precipitación previa del óxido de Fe, utilizando como agente precipitante NH_4OH (Panreac 30 % en peso de NH_3 , pureza para análisis-ACS). En uno de los catalizadores preparados se usó como agente precipitante NaHCO_3 (Panreac PRS). En la preparación de los catalizadores mediante microemulsión, se empleó como surfactante “Tergitol 15-S-5” y como fase orgánica isooctano (Aldrich pureza 99.9 %).

5.2.2. Preparación de catalizadores

Se preparó una serie de precursores catalíticos Fe/Ce de composición atómica (en %) 95/5 variando la metodología. Los procedimientos empleados se detallan a continuación. Todas las muestras se calcinaron en aire a 573 K durante un total de 6 h. A continuación se detallan los diferentes procedimientos seguidos para la preparación de los catalizadores.

5.2.2.1. *Método de coprecipitación*

(a) Control de pH mediante pH-stato. El precursor se preparó mediante coprecipitación en continuo a partir de una disolución acuosa de los correspondientes nitratos: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (concentración iones metálicos 1 M), empleando como agente precipitante una disolución acuosa de NH_4OH 5.6 M y utilizando un valorador automático (pH-stato), que permite controlar el pH de la reacción, tal y como se ha explicado en el Capítulo 4.

Un esquema de la preparación se representa en la **Figura 4. 1**. El precipitado se secó en aire a 323 K durante 24 h. El precursor catalítico se obtuvo mediante calcinación conforme a las condiciones señaladas en el Capítulo 4. El sólido obtenido se denominó **95Fe**, siguiendo la misma nomenclatura utilizada en el Capítulo 4. En este capítulo, los óxidos puros de Fe y Ce en los que la

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

concentración de átomos metálicos es 100 % se prepararon conforme a este procedimiento y se utilizarán a modo de comparación. Estos sistemas se etiquetan, lo mismo que en el Capítulo 4, como **100Fe** (100 % átomos metálicos de Fe) y **0Fe** (100 % átomos metálicos de Ce).

(b) Control de pH mediante un tampón $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$: Se preparó otra muestra mediante coprecipitación mediante adición gota a gota de una disolución acuosa de los correspondientes nitratos de Fe y Ce con una concentración total de iones metálicos de 0.5 M, sobre una disolución 1 M de NaHCO_3 , que se mantenía a temperatura constante (353 K) y bajo fuerte agitación. Durante el proceso se borboteó CO_2 a la disolución para mantener constante el pH en un valor cercano a 8.5. Un esquema del dispositivo experimental utilizado se representa en la **Figura 5. 1**. La disolución acuosa que contenía las cantidades apropiadas de los metales se desgasificó borboteando N_2 previamente a la preparación. El precipitado se filtró y se lavó repetidamente con agua destilada. Después el precipitado se secó antes de la calcinación a 323 K durante 24 h. Este precursor óxido se denomina **C95Fe**.

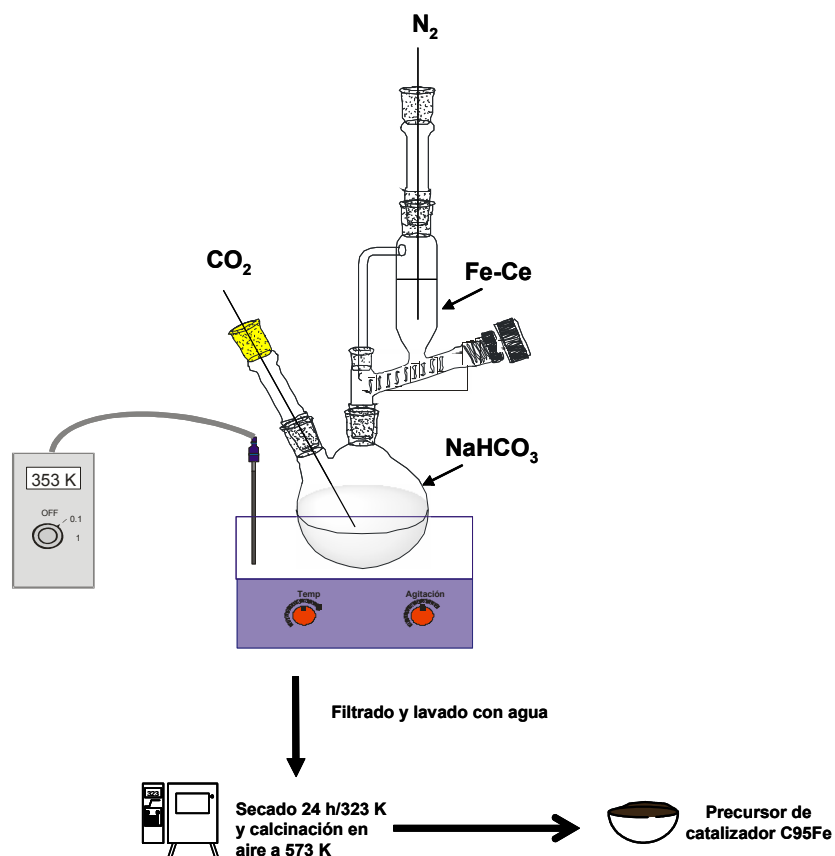


Figura 5. 1. Esquema del dispositivo utilizado en la preparación del precursor óxido Fe-Ce mediante el método de coprecipitación con tampón $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$.

(c) Coprecipitación usando microemulsiones: Mediante la metodología de microemulsión (6) se prepararon dos precursores óxidos Fe-Ce siguiendo procedimientos diferentes. En un primer caso, se prepararon dos microemulsiones con las cantidades adecuadas de Fe y Ce mezclando las correspondientes disoluciones acuosas de los nitratos con una mezcla de Tergitol 15-S-5, que actúa como surfactante, e isooctano. Otra microemulsión de NH_4OH se preparó de la misma manera. Para cada una de las microemulsiones las cantidades de surfactante, fase orgánica y fase acuosa fueron del 70, 30 y 10 % en peso,

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

respectivamente. En primer lugar, se mezclaron las dos microemulsiones de Fe y de Ce. Se formó una disolución transparente de color naranja debido al Fe(III) lo que sugiere la formación de microgotas de las respectivas disoluciones en la fase orgánica. A continuación la microemulsión de NH_4OH se adicionó rápidamente a la microemulsión de Fe-Ce, manteniendo una fuerte agitación. Se formó inmediatamente un precipitado marrón. La mezcla final se mantuvo bajo fuerte agitación durante 2 h y posteriormente se dejó decantar durante 16 h. El sólido se filtró, se lavó con agua y etanol, y se secó durante 24 h a 383 K para posteriormente someterse a calcinación. Este precursor óxido se denomina **MEM95Fe-a**.

Una segunda muestra se preparó añadiendo gota a gota la microemulsión de Fe-Ce sobre la microemulsión de NH_4OH , manteniendo una agitación constante. Durante la precipitación se formó un gel marrón que se mantuvo en agitación durante 2 h. El sólido se dejó decantar durante 16 h, se filtró, se lavó con agua y etanol, y se secó durante 24 h a 383 K y finalmente se calcinó. Este precursor óxido se denomina **MEM95Fe-b**.

En la **Figura 5. 2** se representa esquemáticamente la preparación de los dos precursores óxidos anteriores.

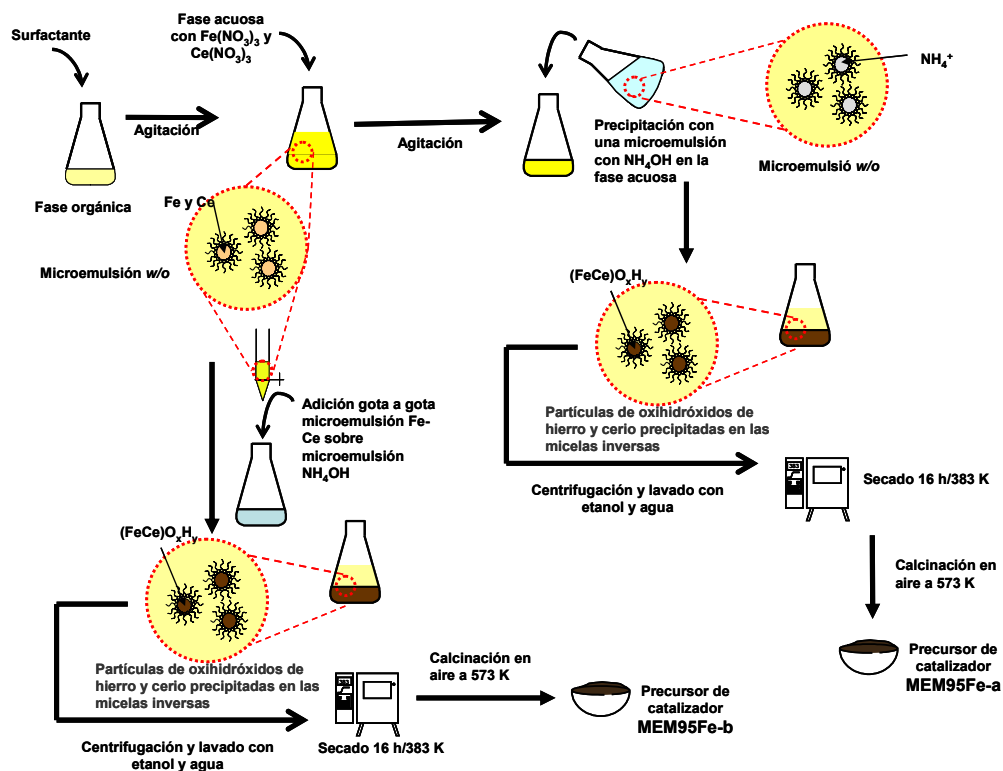


Figura 5. 2. Descripción esquemática del procedimiento de preparación de los precursores óxido Fe-Ce mediante el método de coprecipitación usando microemulsiones

5.2.2.2. Método de impregnación

En una primera etapa se preparó óxido de Fe por precipitación mediante adición rápida de una disolución de NH_4OH (5.6 M) a una disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 M) que se mantiene a temperatura constante (353 K). La precipitación se llevó a cabo sin control del pH. El precipitado se filtró posteriormente a vacío y se lavó con agua destilada. A partir de este precipitado se obtuvieron dos precursores óxidos Fe-Ce por impregnación en exceso de volumen de dos disoluciones acuosas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El exceso de disolvente

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

se eliminó en un rotavapor a una temperatura de 333 K y una presión residual de aproximadamente 1 kPa.

Uno de los precursores óxido se preparó mediante impregnación del óxido de Fe con una disolución de nitrato de Ce. Previamente el óxido de Fe se obtuvo secando el precipitado de hidróxido a 323 K durante 24 h y calcinando después a 573 K durante 2 h. La cantidad apropiada de Ce para conseguir la relación Fe/Ce adecuada se calculó considerando que el sólido obtenido después de calcinación es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tal como indica la caracterización por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer. Finalmente, el catalizador impregnado se secó a 323 K durante 24 h y se calcinó durante 4 h (para conseguir una calcinación final de 6 h) a 573 K. Este catalizador se denomina en adelante **IC95Fe**.

El otro precursor se preparó mediante impregnación del óxido de Fe obtenido después de filtración del precipitado, sin secarlo ni calcinarlo con la disolución acuosa del nitrato de Ce. La cantidad de Ce apropiada para añadir al óxido de Fe se calculó teniendo en cuenta las mismas consideraciones que para el catalizador IC95Fe, y la pérdida de peso del precursor de Fe calculada mediante análisis termogravimétrico. El impregnado se secó a 323 K durante 24 h y posteriormente se calcinó. El catalizador se denomina **I95Fe**. En la

Figura 5. 3 se representa un esquema de la preparación descrita de los dos catalizadores anteriores.

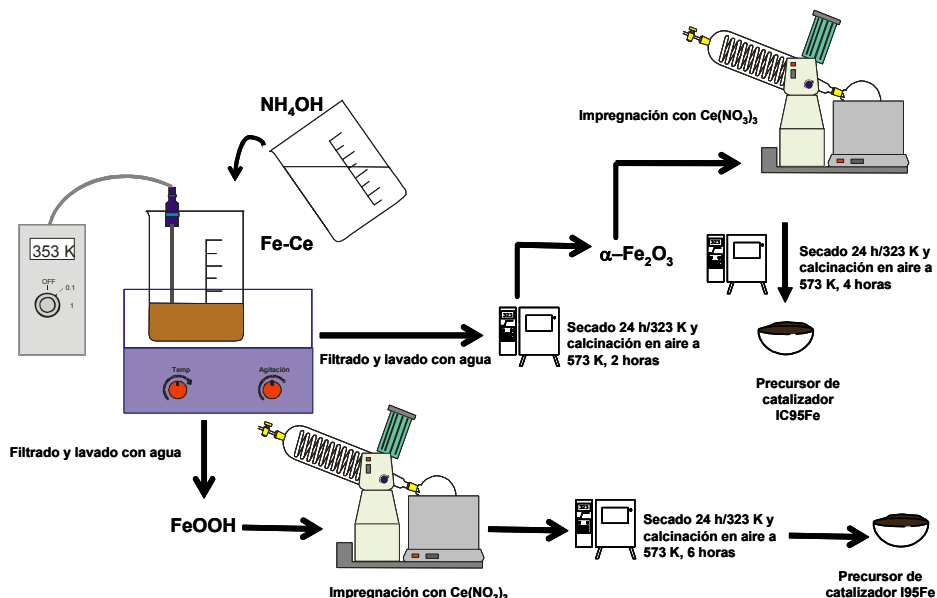


Figura 5. 3. Esquema de la preparación de los precursores óxido Fe-Ce mediante el método de impregnación húmeda.

5.2.2.3. Método de mezcla física

Se preparó otro catalizador por mezcla física partiendo de los precursores previamente secados, con una composición atómica Fe/Ce=100/0 y 0/100, preparados previamente por coprecipitación conforme al método descrito en el Capítulo 4. Para ello, se mezclan las cantidades apropiadas para obtener una composición atómica Fe/Ce=95/5, y mediante molienda en un mortero de ágata se obtiene el precursor óxido. Las cantidades adecuadas de los precursores se determinaron sobre la base de los análisis termogravimétricos (TGA), que proporcionaron la pérdida de peso de los diferentes precursores después de calcinación a 573 K. El catalizador se denomina en adelante **PM95Fe**.

En la **Tabla 5. 1** se resume la nomenclatura y métodos de preparación de los diferentes catalizadores.

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

Tabla 5. 1. Nomenclatura de los catalizadores de composición atómica Fe/Ce en % 95/5, preparados por diferentes métodos y calcinados a 573 K durante 6 h.

Método de preparación	Nomenclatura
Coprecipitación (control de pH mediante ph-stato)	<i>95Fe</i>
Coprecipitación (control de pH mediante tampón CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻)	<i>C95Fe</i>
Coprecipitación (adición rápida de microemulsión de NH ₄ OH sobre microemulsión de Fe-Ce)	<i>MEM95Fe-a</i>
Coprecipitación (adición gota a gota de microemulsión NH ₄ OH de Fe-Ce sobre microemulsión de NH ₄ OH)	<i>MEM95Fe-b</i>
Impregnación α -Fe ₂ O ₃	<i>IC95Fe</i>
Impregnación óxido de Fe, antes de secar y calcinar	<i>I95Fe</i>
Mezcla física	<i>PM95Fe</i>

5.3. Resultados experimentales

5.3.1. Análisis químico por ICP-AES

En primer lugar se ha determinado el contenido de Fe y de Ce de los sólidos preparados mediante la técnica ICP-AES. Los resultados se presentan en la **Tabla 5. 2**. Se puede observar que existe una buena concordancia entre los valores nominales (95 % Fe-5% Ce) y los obtenidos experimentalmente.

Tabla 5. 2 Composición obtenida de las muestras por análisis ICP-AES

Muestra	ICP-AES	
	Fe (%)	Ce (%)
95Fe	94.9	5.1
C95Fe	94.6	5.4
MEM95Fe-a	94.1	5.9
MEM95Fe-b	94.2	5.8
IC95Fe	95.3	4.7
I95Fe	94.1	5.9
PM95Fe	94.5	5.5

En todas las muestras se determinaron los niveles de impurezas procedentes de la preparación, tales como Na y K. En cualquier caso, el nivel de “contaminación” fue similar en todos los sólidos y siempre inferior al 0.1 % en peso.

5.3.2. Microscopia electrónica de barrido

Con el fin de estudiar la homogeneidad de las distintas muestras a escala micrométrica, se realizó un estudio por microscopia electrónica de barrido. En la **Figura 5. 4** se muestran las imágenes de electrones retrodispersados. Dichos electrones aportan información sobre la composición de la muestra, ya que presentan un alto contraste en función del número atómico. Así, las fases ricas en Ce aparecen más brillantes que las ricas en Fe, puesto que el peso atómico del Ce es muy superior al del Fe. Además, se analizó la composición de las muestras

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

mediante EDX, en las regiones indicadas en la **Figura 5. 4**. La composición atómica de las zonas analizadas se resume en la **Tabla 5. 3**.

De acuerdo al contraste de las imágenes obtenidas, el Fe y el Ce aparecen uniformemente distribuidos en las muestras 95Fe, C95Fe, I95Fe y MEM95Fe-b. La composición química en las regiones analizadas de estas muestras es similar en todas ellas y se corresponde con la composición teórica y medida por ICP-AES de 95 % de Fe y 5 % de Ce. Estos resultados implican que estas muestras son homogéneas en la escala estudiada.

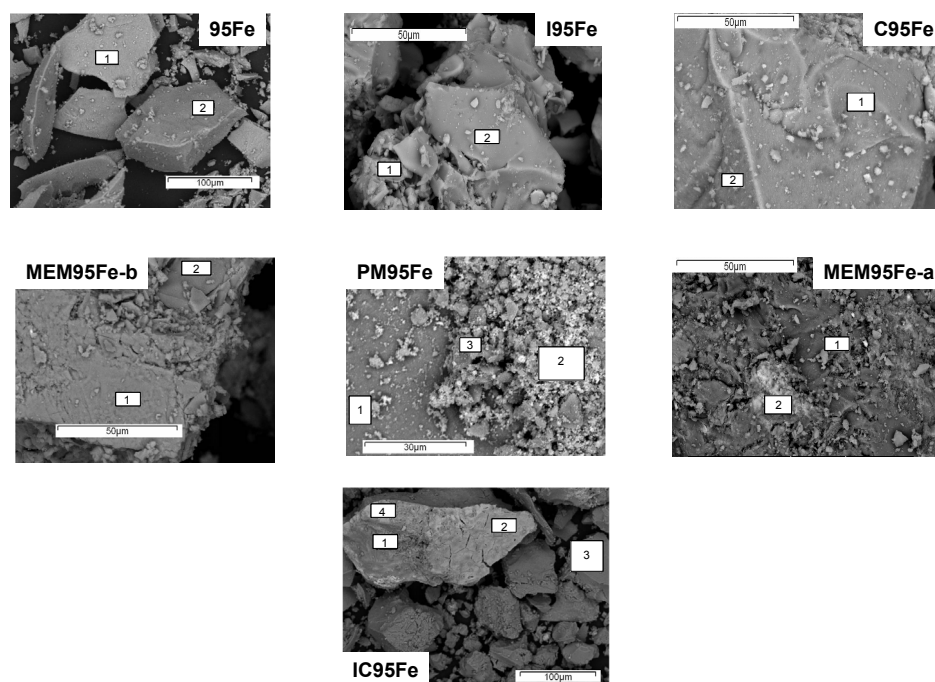


Figura 5. 4. Imágenes de electrones retrodispersados de las diferentes muestras obtenidas por SEM

En cambio, en la muestra PM95Fe se encontraron regiones con texturas diferentes: unas muy semejantes a las muestras estudiadas anteriormente y otras con textura granular. Además, se observan en las imágenes de electrones retrodispersados zonas más claras, que corresponden con las de textura granular

y otras más oscuras, lo que indica la existencia de zonas ricas y pobres en Fe. Así, los análisis semicuantitativos realizados mediante EDX mostraron que las zonas granulares corresponden con zonas ricas en Ce (ver composición de región 2 en la **Tabla 5. 3**) mientras que las zonas oscuras corresponden con zonas en las que prácticamente sólo se encuentra óxido de Fe (ver composición de región 1). Por último, reseñar que el análisis de la región 3 es representativo de zonas que presentan una composición similar a la teórica (95/5 Fe/Ce). En definitiva se puede decir que la muestra preparada por mezcla física (PM95Fe) posee una morfología muy heterogénea en la que la composición atómica varía de un punto a otro de la muestra.

También se ha encontrado cierta heterogeneidad en la composición de las muestras IC95Fe y MEM95Fe-a. Ambas muestras presentan puntualmente regiones con contraste más brillante que son ricas en Ce (ver análisis de la región 1, 2 y 4 para las muestra IC95Fe y de la región 2 para la muestra MEM95Fe-a, respectivamente).

Tabla 5. 3. Composición atómica de Fe y Ce en las distintas muestras detectada por análisis SEM-EDX

Muestra	Análisis por EDX	Fe (%)	Ce (%)
95Fe	Región 1	94.2	5.8
	Región 2	94.6	5.4
C95Fe	Región 1	94.8	5.2
	Región 2	94.8	5.2
MEM95Fe-a	Región 1	94.4	5.6
	Región 2	74.4	25.6
MEM95Fe-b	Región 1	94.0	6.0
	Región 2	94.0	6.0
IC95Fe	Región 1	88.8	11.2
	Región 2	37.4	62.6
	Región 3	95.1	4.9
	Región 4	82.5	17.5
I95Fe	Región 1	95.9	4.1
	Región 2	95.0	5.0
PM95Fe	Región 1	99.2	0.8
	Región 2	66.0	34.0
	Región 3	95.6	4.4

5.3.3. Difracción de rayos X

En la **Figura 5. 5** se representan los difractogramas de rayos X de los distintos catalizadores. Dependiendo de la muestra se observan reflexiones correspondientes a la estructura tipo hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hexagonal R-3c) (7) señaladas con el símbolo (\blacktriangledown) que son las únicas presentes en la muestra 100Fe. Además aparecen las reflexiones de la estructura cúbica del tipo fluorita, c-CeO₂ (Fm3m) (8), que aparecen señaladas con el símbolo (\blacksquare). Finalmente, aparecen reflexiones de la estructura cúbica de la maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P4₁32) (7) que se señalan con el símbolo (\triangle).

Tal y como se ha descrito en el Capítulo 4, la muestra 95Fe presenta únicamente reflexiones de la estructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ desplazadas a ángulos 2θ menores que los correspondientes a la muestra 100Fe. Este hecho sugiere la formación de una disolución sólida en la que parte de los cationes Fe(III) se han sustituido por cationes Ce(IV). Este hecho se confirmó mediante el cálculo de los parámetros de red mediante el programa CELREF. Así, el mayor tamaño de los cationes Ce(IV) que el de los cationes Fe(III) origina una expansión de la celda unidad de la estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Es importante señalar el hecho de que no se observa ninguna reflexión correspondiente a ninguna fase de Ce en el difractograma correspondiente a la muestra 95Fe. Como ya se discutió en el Capítulo 4 a partir de los resultados de espectroscopia Mössbauer, el catalizador 95Fe presenta un 50% de los átomos de Fe en un ambiente definido por una interacción Fe-O-Ce dentro de una estructura amorfa de una disolución sólida con estructura de c-CeO₂ en la que los cationes Ce(IV) se han sustituido por cationes Fe(III). Esto implica que en dicha disolución sólida el 10 % de los cationes son Ce(IV) y el 90 % Fe(III), lo que resulta en una estructura muy desordenada y por tanto no detectable mediante difracción de rayos X. En cualquier caso e independientemente de la formación de dicha disolución sólida, la ausencia de señales correspondientes a compuestos de Ce indica la presencia de estructuras amorfas que lo contienen o de microcristales de tamaño muy pequeño.

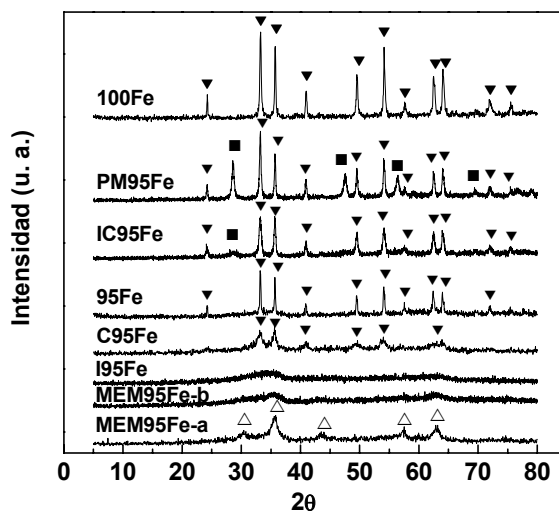


Figura 5. 5. Difractogramas de rayos X de las diferentes muestras estudiadas calcinadas a 573K: α -Fe₂O₃ (▼), c-CeO₂ (■) y γ -Fe₂O₃ (△).

En el caso de la muestra PM95Fe, se observan picos de difracción de las estructuras de c-CeO₂ y α -Fe₂O₃. El c-CeO₂ se detecta a pesar de la baja concentración de Ce y sorprende la alta intensidad de los picos de c-CeO₂ con respecto a los de α -Fe₂O₃, que se debe al mayor factor estructural del c-CeO₂, con un mayor factor atómico de dispersión al ser los átomos de Ce más pesados. Los parámetros de red calculados para la fase α -Fe₂O₃ (ver **Tabla 5. 4**) ($a = 5.0327 \text{ \AA} \pm 0.0009$ y $c = 13.7484 \text{ \AA} \pm 0.0002$) son similares a los de la muestra 100Fe, lo que indica que, en este caso, no se forma la disolución sólida con estructura de α -Fe₂O₃. Los valores calculados para la estructura c-CeO₂ tampoco presentan diferencias con los de la muestra 0Fe, lo que indica que en la muestra PM95Fe tampoco se ha formado una disolución sólida con esta estructura.

Para el catalizador C95Fe se obtiene un difractograma con reflexiones asignadas a α -Fe₂O₃. En este caso, las reflexiones presentan mayor anchura de pico que las observadas para la otra muestra preparada por coprecipitación (95Fe) descrita anteriormente, lo que indicaría un tamaño menor de cristal y/o una

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

estructura heterogénea (9). Los parámetros de red calculados para esta muestra ($a = 5.0602 \text{ \AA} \pm 0.0141$ y $c = 13.7631 \text{ \AA} \pm 0.0192$) (ver **Tabla 5. 4**) indican una expansión de la celda que sugieren la formación de una disolución sólida con estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tal y como ocurría para el catalizador 95Fe. Es importante resaltar que no se observan reflexiones correspondientes a ningún compuesto de Ce, lo que sugiere la posible formación de una disolución sólida de c-CeO₂ u otras fases amorfas de Ce o la presencia de microcristales de estructuras que contienen Ce.

Tabla 5. 4. Parámetros de celda unidad de las fases detectadas por Difracción de rayos X, calculados mediante el programa CELREF

	c-CeO ₂			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$				
	0Fe	PM95Fe		100Fe	PM95Fe	95Fe	C95Fe	IC95Fe
a (Å) en CeO ₂	5.4170 \pm 0.0012	5.4080 \pm 0.0048	a (Å) in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.0327 \pm 0.0016	5.0327 \pm 0.0009	5.0454 \pm 0.0006	5.0602 \pm 0.0141	5.0356 \pm 0.0007
			c (Å) in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13.7402 \pm 0.0003	13.7484 \pm 0.0002	13.7833 \pm 0.0001	13.7631 \pm 0.0192	13.7456 \pm 0.0002

Resultado para la muestra **MEM95Fe-a**

	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	MEM-a
a (Å) in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.3515 ^a	8.3588 \pm 0.0369

^a(parámetro bibliográfico tomado de (7))

El análisis de los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados por coprecipitación usando microemulsiones revela que ambas muestras son diferentes. En el difractograma de la muestra MEM95Fe-a se observan reflexiones correspondientes a la estructura de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mientras que la muestra MEM95Fe-b presenta reflexiones anchas que indican que se ha formado una estructura más amorfa pero que se podrían asignar a la misma estructura de

γ -Fe₂O₃ o bien a la ferrihidrita (7). Se ha calculado el parámetro de celda unidad (ver **Tabla 5. 4**) a partir de las reflexiones observadas en la muestra MEM95Fe-a para la estructura γ -Fe₂O₃. El resultado obtenido ($a=8.3566 \pm 0.0356$), considerando su error experimental, no es muy diferente de lo publicado para esta estructura (7). Este resultado sugiere que no se ha formado una disolución sólida con estructura de γ -Fe₂O₃ ya que si parte de los cationes Fe(III) se hubieran sustituido por Ce(IV) se debería haber observado una expansión de la celda unidad. Al igual que en varias de las muestras anteriores, los catalizadores preparados por coprecipitación usando microemulsiones no presentan ninguna reflexión correspondiente a fases que contengan Ce, lo que podría indicar la formación de una disolución sólida con una estructura amorfa de c-CeO₂ en ambas fases, o incluso otras fases amorfas de distinta naturaleza o la presencia de microcristales de fases de Ce.

Los catalizadores preparados por impregnación (I95Fe y IC95Fe) presentan difractogramas muy diferentes entre sí lo que indica estructuras de distinta naturaleza. En el difractograma de I95Fe únicamente se observan reflexiones muy anchas de difícil asignación y que no permitieron el cálculo de los parámetros de red, pero que tentativamente se pueden asignar a α -Fe₂O₃ muy amorfa y/o a ferrihidrita (7). El difractograma de la muestra IC95Fe es muy distinto y presenta reflexiones correspondientes con las estructuras de c-CeO₂ y α -Fe₂O₃. Los parámetros de celda unidad calculados a partir de los picos de α -Fe₂O₃ indican una cierta expansión de la celda unidad ($a= 5.0356 \text{ \AA} \pm 0.0007$ y $c= 13.7456 \text{ \AA} \pm 0.0002$), pero son similares a los de la muestra 100Fe, lo que sugeriría que la formación de una disolución sólida con estructura de α -Fe₂O₃ no se ha dado en una gran extensión. Las reflexiones procedentes de la estructura de c-CeO₂ son menos intensas que las observadas para la muestra PM95Fe, lo que se corresponde con una fase más amorfa de esta estructura. La formación de una disolución sólida con estructura de c-CeO₂ no es concluyente ya que la baja intensidad y anchura de las reflexiones observadas impide el cálculo de los parámetros de red.

5.3.4. Espectroscopia Raman

En las **Figura 5. 6** y **5. 7** se representan los espectros Raman de los diferentes precursores catalíticos estudiados en este trabajo. En el espectro de la muestra 100Fe se observan hasta doce bandas asignadas a la estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, señaladas con el símbolo (\blacktriangledown). En el Capítulo 4 se presentó un espectro para esta muestra en el que las bandas eran más débiles y la relación señal-ruido más baja, con lo que las bandas más débiles no se detectaron. Esto se debe a que en estos experimentos se usó un láser de He-Ne (633 nm) con menor potencia que el de Ar (514 nm) usado en el capítulo anterior, que mejora la intensidad y la relación señal-ruido de las distintas señales. En el caso de la estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se podrían detectar hasta siete líneas por debajo de 625 cm^{-1} correspondientes a $2A_{1g} + 5E_g$ fonones permitidos para esta estructura que son: 224, 243, 291, 409, 496, y 612 cm^{-1} . Se observan cinco líneas más a 662, 816, 1051, 1104 y 1320 cm^{-1} , pero su asignación es controvertida. Así, las bandas a 662 y 1320 cm^{-1} no se han detectado en algunas muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10, 11) o no se ha mencionado por diversos autores aunque se observen claramente en el espectro (12). Bersani y cols. encontraron que la presencia de la banda a 662 cm^{-1} se correlaciona con la presencia de desorden cristalino en la estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de pequeño tamaño de partícula (10). La banda a 1320 cm^{-1} se asigna a un sobretono (13) de la banda a 662 cm^{-1} , mientras que otros autores la han asignado a la dispersión de dos magnones (14).

En el caso del catalizador PM95Fe se detectaron las mismas bandas observadas para la muestra 100Fe asignadas a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y además una a 463 cm^{-1} característica de la estructura de c-CeO₂ (señalada con el símbolo (\blacksquare))(15), asignada a un único modo Raman de vibración permitido que corresponde con una simetría F2g. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Difracción de rayos X, en los que se observaron reflexiones correspondientes a ambas fases, indicando la ausencia de interacción entre el Fe y el Ce.

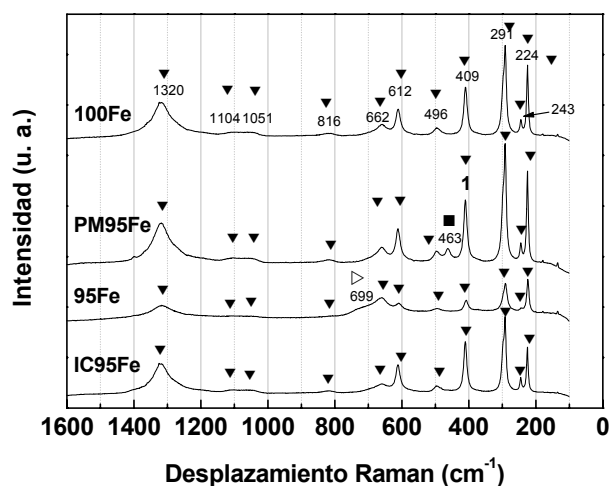


Figura 5. 6. Espectros Raman de las muestras IC95Fe, PM95Fe, 95Fe y 100Fe calcinadas a 573 K.

El espectro Raman de la muestra 95Fe, es muy similar al de la muestra 100Fe pero con peor resolución y con bandas más anchas. Como ya se ha indicado en el apartado de difracción de rayos X, en esta muestra se observó la formación de una disolución sólida de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la que parte del Fe(III) se ha sustituido por Ce(IV). Este desorden estructural explicaría la pérdida de resolución de las bandas observadas y la mayor intensidad para la banda a 662 cm^{-1} , que se encuentra relacionada con tal desorden. Un detalle importante a destacar es la banda observada a 699 cm^{-1} que se presenta como un hombro de la banda a 662 cm^{-1} , la cual se puede asignar tanto a ferrihidrita (señalada con el símbolo (\triangleright)) como a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (\triangle). En las condiciones de síntesis usadas para este catalizador (7), la explicación más probable es la presencia de ferrihidrita, con lo que en un principio dicha banda se asigna a esta estructura. El hecho de que no se observen líneas correspondientes a ninguna fase de Ce puede ser reflejo de la presencia de fases amorfas, en concordancia con los resultados de Difracción de rayos X.

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

Por otro lado, el espectro de la muestra IC95Fe es similar al de la muestra 100Fe, o lo que es lo mismo, corresponde con una estructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esto coincide con los resultados de difracción de rayos X que muestran únicamente esta estructura. En cualquier caso, se destaca el hecho de que no se detecta ninguna línea correspondiente a alguna fase de Ce, lo cual apoya los resultados de Difracción de rayos X, donde se observaban picos de baja intensidad correspondientes a una estructura de baja cristalinidad de c-CeO₂.

En la **Figura 5. 7**, se representan los espectros Raman de las muestras restantes, que resultaron menos intensas que las anteriores.

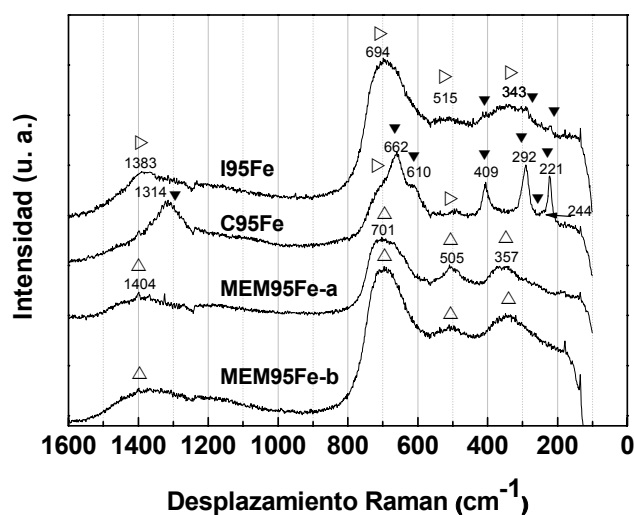


Figura 5. 7. Espectros Raman de las muestras MEM95Fe-b, MEM95Fe-a, y I95Fe calcinadas a 573 K.

Para la muestra I95Fe se observaron bandas anchas a 343, 515, 694 y 1383 cm⁻¹. El espectro corresponde con otros similares publicados por Mazzetti y cols. (14) para la ferrihidrita de 2 y 6 líneas y por Bersani y cols. (10) para la estructura de Fe₃O₄. Esta última posibilidad se puede descartar ya que la muestra se ha calcinado a 573 K, y en las condiciones usadas la Fe₃O₄ se debería haber

transformado en α -Fe₂O₃. En cambio, otra opción que no se puede descartar es que el espectro corresponda a la estructura de γ -Fe₂O₃, debido a que es muy similar al de la ferrihidrita y únicamente puede diferenciarse por la presencia de una banda a 1560 cm⁻¹ (10,12,14), que en estos espectros no se observa claramente. Según la bibliografía, y teniendo en cuenta las condiciones de síntesis utilizadas, la formación de la fase cúbica de γ -Fe₂O₃ no se encuentra favorecida, ya que la formación implica necesariamente un proceso de calcinación en atmósfera inerte o en presencia de materia orgánica, que posibilita la formación de Fe₃O₄ que posteriormente se oxida a γ -Fe₂O₃ (16). Por esta razón se considera que el espectro corresponda muy probablemente a ferrihidrita. En este sentido, hay que reseñar, que después de una calcinación a 573 K, se esperaba que la ferrihidrita se transformara en α -Fe₂O₃ (7), pero se observó que en algunas ocasiones la transformación de ferrihidrita se retrasa debido a su interacción con otros cationes, que en este caso podrían ser los de Ce (7).

Por último, se destaca la presencia de bandas incipientes a 221, 292 y 409 cm⁻¹ representativas de la presencia de trazas de la estructura de α -Fe₂O₃ en esta muestra, algo que no se había detectado por Difracción de rayos X.

Para la muestra C95Fe se obtiene un espectro con bandas a 221, 244, 292, 409, 662 y 1314 cm⁻¹ que corresponden con las líneas más intensas de α -Fe₂O₃. Los picos observados son menos intensos y más anchos que los observados para las muestras 95Fe y IC95Fe. Estos resultados están en concordancia con los de Difracción de rayos X, que mostraron que la muestra C95Fe tenía un mayor grado de desorden, lo que justifica la mayor anchura y menor intensidad de las bandas Raman observadas. Además, la espectroscopia Raman aporta nuevas e importantes evidencias ya que en esta muestra se observan otras bandas superpuestas a las de α -Fe₂O₃ a 515 (muy débil), 694 y 1383 cm⁻¹, que son similares a las ya observadas para la muestra I95Fe y que, por tanto, se asignan a ferrihidrita (FeOOH) y/o γ -Fe₂O₃. De nuevo en este caso, la formación de γ -Fe₂O₃ no está favorecida, con lo que tentativamente se asignó a la estructura de ferrihidrita que, como en el caso del catalizador I95Fe, su

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

transformación en α -Fe₂O₃ se habría retrasado debido a su interacción con otros cationes que en este caso podrían ser los de Ce (7).

Los catalizadores preparados por coprecipitación usando microemulsiones (MEM95Fe-a y MEM95Fe-b) presentaron espectros similares entre sí, con bandas a 357, 505, 701 y 1404 cm⁻¹, que a su vez son muy parecidos a los obtenidos para las muestras I95Fe y C95Fe. Por lo tanto, estos espectros, se pueden asignar en primera instancia a ferrihidrita y/o γ -Fe₂O₃. Teniendo en cuenta que el difractograma de rayos X de la muestra MEM95Fe-a corresponde a la fase γ -Fe₂O₃ (muy amorfa para la muestra MEM95Fe-b), los espectros Raman se pueden correlacionar con esta estructura y se puede concluir que la banda a 1560 cm⁻¹ detectada por otros autores (10,12,14) no se encuentra en nuestro espectro. Estos catalizadores, a diferencia de los anteriores y al prepararse por microemulsión, pueden retener una cierta cantidad de surfactante en la superficie, a pesar de lavar prolongadamente los precursores durante el proceso de filtración. Esto facilitaría la formación de γ -Fe₂O₃ durante la etapa de calcinación, ya que su formación se ha descrito (16) cuando en el medio hay materia orgánica, que proporciona un medio reductor para que se forme Fe₃O₄, pero que deja suficiente oxígeno en el medio como para que se oxide a γ -Fe₂O₃. Por otro lado, se menciona el hecho de que el perfil de la banda a 1404 cm⁻¹ es diferente al de las muestras I95Fe y C95Fe, y además se encuentra desplazada a números de onda más elevados con respecto a éstas (1404 frente a 1383 cm⁻¹), lo que indicaría la diferencia de estructuras entre unas muestras (I95Fe y C95Fe asignadas a ferrihidrita) y otras (MEM95Fe-a y MEM95Fe-b, asignadas a γ -Fe₂O₃).

5.3.5. Adsorción física de N₂. Superficie específica BET

En la **Figura 5. 8** se muestran los valores de superficie específica calculados mediante el método BET de los diferentes catalizadores. En general, se observa un aumento de la superficie específica al adicionar Ce para todas las muestras con respecto a la 100Fe. La excepción son las muestras preparadas por mezcla física (PM95Fe) y la preparada por impregnación después de calcinación del óxido de Fe (IC95Fe). Ambas muestras presentaron un valor de superficie

específica menor o similar a la muestra 100Fe. Los valores de superficies más elevados se encontraron para las muestras I95Fe y MEM95Fe-b (146 y 150 m² g⁻¹). Por otro lado, las dos muestras preparadas por coprecipitación (95Fe y C95Fe) presentan áreas muy similares próximas a 125 m² g⁻¹. Se resalta también el hecho de que la muestra MEM95Fe-a, preparada por microemulsión pero siguiendo un procedimiento diferente a la de la muestra MEM95Fe-b, presenta una superficie específica menor (83.9 vs. 149.5 m² g⁻¹). Esto indica la importancia de los diferentes pasos a seguir en la preparación de óxidos metálicos cuando se usa la tecnología de microemulsión.

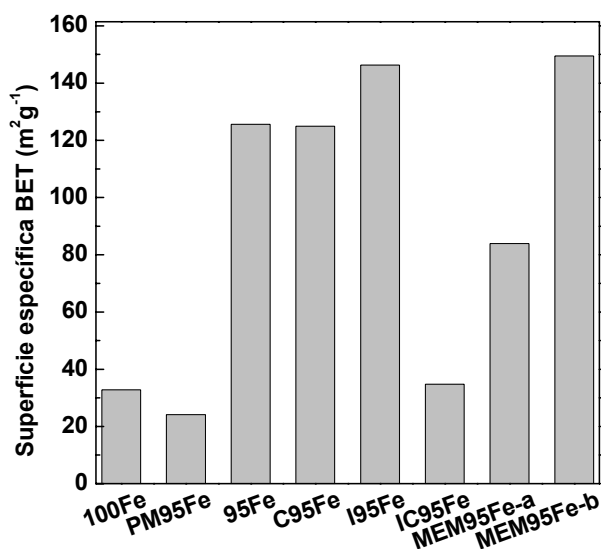


Figura 5. 8. Superficie específica BET de los diferentes precursores óxidos calcinados a 573 K.

El principal resultado a destacar es que cuando se incorpora una pequeña cantidad de Ce al óxido de Fe antes de la etapa de calcinación, independientemente del método usado (coprecipitación, impregnación o microemulsión), se observa un importante aumento de la superficie específica. Este incremento ya se mencionó en el Capítulo 4 y se justificó en términos de la

formación de una interacción Fe-O-Ce de acuerdo a la formación de disoluciones sólidas con estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o c-CeO_2 . Por tanto, se puede inferir que en aquellas muestras en las que se observa este incremento en la superficie específica, se ha desarrollado una interacción Fe-O-Ce, independientemente de la estructura en la que se encuentre.

5.3.6. Espectroscopia Mössbauer

En la **Figura 5. 9** se presentan los espectros Mössbauer registrados a temperatura ambiente de los diferentes catalizadores. Los espectros se pueden agrupar en tres conjuntos en función de las señales obtenidas:

(a) 100Fe, PM95Fe y IC95Fe: presentan un único sextete proveniente de una interacción magnética, aparentemente idéntico para las tres muestras.

(b) I95Fe y MEM95Fe-b: presentan un único doblete procedente de una especie paramagnética.

(c) 95Fe, C95Fe y MEM95Fe-a: presentan dos señales diferentes correspondientes a un doblete paramagnético y una componente magnética, que se encuentra bien definida en forma de un sextete en las muestras 95Fe y C95Fe y que es similar al observado en las muestras 100Fe, PM95Fe y IC95Fe. En el caso del catalizador MEM95Fe-a, la componente magnética presenta cierta asimetría y anchura de líneas característica de un sistema con distribución ancha de tamaños de partícula.

Los diferentes espectros Mössbauer registrados a temperatura ambiente, para cada muestra se ajustaron a un sextete, S_A , o a una distribución de campos hiperfinos en el caso de la muestra MEM95Fe-a, y a un doblete D. Los parámetros Mössbauer y las intensidades relativas de los diferentes ajustes para cada uno de los catalizadores se recopilan en la **Tabla 5. 5**.

Los parámetros hiperfinos del sextete (S_A) de todas las muestras en las que aparece, exceptuando la muestra MEM95Fe-a, corresponden con los de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (17, 18, 19). Los parámetros Mössbauer δ y 2ϵ obtenidos del espectro de la muestra MEM95Fe-a, (ver **Tabla 5. 5**) sugieren que la especie férrica formada es distinta a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y además se correlacionan con los publicados para la

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (17), confirmando los resultados obtenidos por Difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Por otro lado, los valores para el campo magnético hiperfino (H) del sextete S_A de las muestras PM95Fe y IC95Fe son ligeramente más bajos que los esperados para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y marcadamente inferiores para la muestra C95Fe. Estos valores bajos de H se relacionan con estructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de baja cristalinidad, pequeño tamaño de partícula y/o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que presenta algún tipo de sustitución (17).

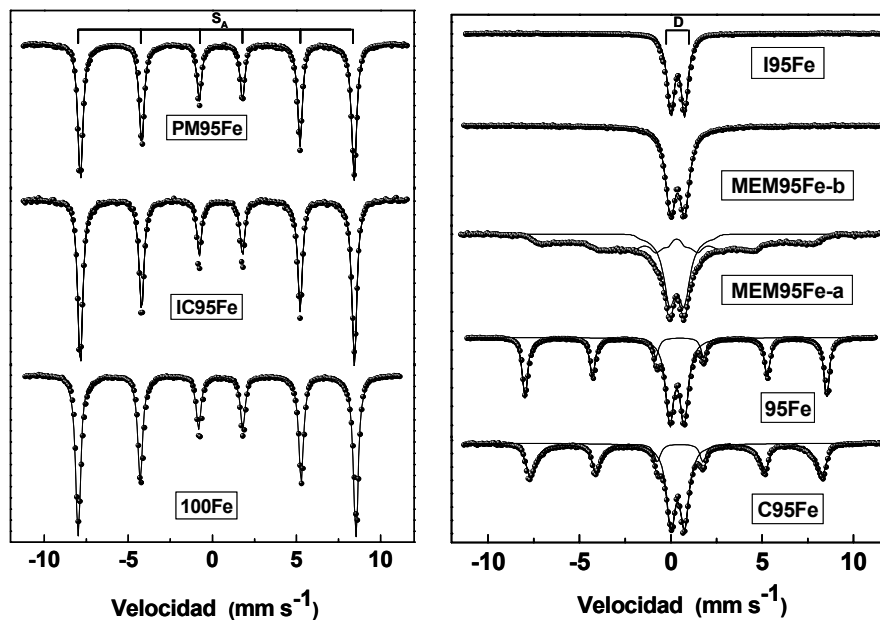


Figura 5. 9. Espectros Mössbauer registrados a temperatura ambiente de los diferentes precursores óxidos calcinados a 573 K.

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

Tabla 5. 5. Parámetros Mössbauer de los espectros registrados a temperatura ambiente de diferentes catalizadores Fe-Ce calcinados a 573 K.

	100 <i>Fe</i>	95 <i>Fe</i>	C <i>95Fe</i>	I <i>95Fe</i>	IC <i>95Fe</i>	PM <i>95Fe</i>	MEM <i>95Fe-a</i>	MEM <i>95Fe-b</i>
<i>Sextete</i> <i>S_A</i>								
δ (mm s ⁻¹)	0.38 (1)	0.38 (1)	0.40 (2)	-	0.40 (2)	0.40 (2)	0.33 (2)	-
2ϵ (mm s ⁻¹)	-0.22 (1)	0.22 (1)	-0.22 (1)	-	-0.21 (1)	-0.21 (1)	0.00 (1)	-
Γ (mm s ⁻¹)	0.37 (1)	0.36 (1)	0.40 (1)	-	0.34 (1)	0.35 (1)	-	-
H (T)	51.5 (1)	51.5 (1)	49.2 (1)	-	50.5 (1)	50.5 (1)	45.8 *	-
<i>A_{rel}</i> (%)	100	50	52	-	100	100	60	-
<i>Doblete</i> <i>D</i>								
δ (mm s ⁻¹)	-	0.34 (1)	0.38 (2)	0.37 (2)	-	-	0.33 (2)	0.37 (2)
Δ (mm s ⁻¹)	-	0.79 (1)	0.75 (1)	0.78 (2)	-	-	0.79 (2)	0.77 (2)
Γ (mm s ⁻¹)	-	0.54 (1)	0.58 (1)	0.55 (1)	-	-	0.78 (2)	0.66 (2)
<i>A_{rel}</i> (%)	-	50	48	100	-	-	40	100

δ = desplazamiento isomérico (relativo a α -Fe); Δ = desdoblamiento cuadrupolar; 2ϵ = desplazamiento cuadrupolar; Γ = anchura a altura de línea media; H = Campo magnético hiperfino; H*= Campo magnético hiperfino de máxima probabilidad; *A_{rel}* = Área relativa espectral. Los números entre paréntesis indican el error en el último dígito.

Los parámetros Mössbauer obtenidos para el doblete (D) pueden asignarse a una especie de Fe(III) de alto-spin en un sitio octaédrico distorsionado que en la bibliografía se ha asignado a óxidos de Fe amorfos o superparamagnéticos, óxidos de Fe hidratados poco ordenados, algunos oxohidróxidos de Fe (17, 18, 19) y varios óxidos de Fe sustituidos entre los que se encuentra la disolución sólida $Ce_{1-x}Fe_xO_2$ (20). Como ya se ha expuesto, en el Capítulo 4 se caracterizó una serie de catalizadores Fe-Ce preparados por coprecipitación con distintos niveles de concentración de Ce, y se observó la presencia de un doblete D en todos ellos, cuya área espectral dependió de la concentración de Ce. Al registrar los espectros a baja temperatura, dicho doblete evolucionó a un nuevo sextete cuyos parámetros Mössbauer y su evolución con la temperatura no se ajustaban a ninguna especie férrica estudiada hasta ahora. Así, las especies de Fe(III) provenientes de ese doblete, se asignaron a una disolución sólida resultante de la interacción Fe-O-Ce. El doblete D observado en estas muestras se asigna tentativamente a esta misma interacción en términos de formación de una disolución sólida con estructura de $c-CeO_2$. Para una elucidación estructural más estricta sería necesario registrar espectros a bajas temperaturas, pero la contribución del doblete D al espectro a priori se puede tomar como un indicio del grado de interacción entre el Fe y el Ce.

5.3.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la **Figura 5. 10** se representan los espectros XPS del nivel interno Ce 3d para todos los catalizadores estudiados en este capítulo. También se ha registrado la emisión Fe 2p pero no se observaron diferencias importantes entre los diferentes espectros, que corresponden con Fe(III). En la **Tabla 5. 6** se adjuntan las energías de ligadura de los niveles Ce 3d y Fe 2p para cada una de las muestras. Según la bibliografía, en el espectro XPS del nivel Ce 3d de óxidos de Ce(IV) se observan seis picos correspondientes a tres dobletes resultantes del acoplamiento spin-orbital mientras que los óxidos de Ce(III) presentan cuatro picos correspondientes a dos dobletes. Según la nomenclatura sugerida por Burroughs y cols. (21), los picos Ce $3d_{3/2}$ se nombran como U, mientras que los Ce $3d_{5/2}$ se refieren como V. En el caso del óxido de Ce(IV) puro, se pueden identificar de

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

menor a mayor energía de ligadura los picos V, V' y V'' para el nivel interno Ce 3d_{5/2} y los picos U, U' y U'' para el nivel Ce 3d_{3/2}. Para el óxido de Ce(III) puro, se observan los picos V₀ y V' para el nivel interno Ce 3d_{5/2} y los picos U₀ y U' para el nivel Ce 3d_{3/2}. Si coexisten los estados de oxidación Ce(IV) y Ce(III) en el óxido de Ce, se pueden encontrar hasta diez picos lo que indica un ajuste muy complejo.

Conforme a las características espectrales señaladas, los espectros que se muestran en la **Figura 5. 10** se pueden interpretar de una manera cualitativa basándose en dos características del nivel interno Ce 3d y realizando a partir de ellas una estimación del grado de reducción del óxido de Ce(IV). La primera característica es el valle que se forma entre los picos V y V' del espectro. Si el óxido de Ce (IV) contiene una pequeña cantidad de Ce(III), el valle se definirá bien (22, 23, 24, 25, 26). Si, por el contrario, el grado de reducción de Ce(IV) a Ce(III) es alto, la concentración del catión Ce(III) será alta, el pico V' del Ce(III) se hará más intenso y el valle entre V y V' disminuirá marcadamente. Como segunda característica a la hora de interpretar el espectro del nivel interno Ce 3d se puede usar el área del pico U'' que, aunque no presenta una relación directa con la concentración de Ce(IV), proporciona un índice semicuantitativo del grado de reducción del óxido de Ce(IV) (22, 23, 27, 28). La comparación entre el área de este pico en los diferentes espectros puede dar una estimación del grado de reducción del par Ce(III)/Ce(IV).

Considerando estos aspectos cualitativos, se puede afirmar que los espectros del nivel interno Ce 3d de las muestras 95Fe y PM95Fe corresponden con un espectro de Ce(IV), y en las que solo se encuentra una pequeña cantidad de Ce(III). Si no fuera así, el pico U'' debería haber sido menos intenso y el valle entre los picos V y V' menos definido. En cambio, en el resto de las muestras se observa un espectro típico de una mezcla de Ce(III) y Ce(IV), de acuerdo a la baja intensidad del pico U'' y a que no se encuentra definido el valle entre los picos V y V'. La concentración de Ce(III) varía en función de la muestra y resulta, la mas baja para la muestra IC95Fe y similar para el resto de muestras.

El hecho de que se haya detectado Ce(III) en la superficie de varios catalizadores óxidos resulta de interés, ya que todas las muestras se calcinaron a

573 K durante 6 h, con lo que sería de esperar que todo el Ce en la muestra se encontrara en forma de Ce(IV). En algunos casos se ha detectado Ce(III) por XPS inducido por el alto vacío aplicado o por procesos de fotoreducción, pero la alta proporción observada y el hecho de que no se haya observado Ce(III) en las muestras 95Fe y PM95Fe, medidas en las mismas condiciones, permite descartar esta hipótesis. Por tanto, la alta estabilidad de los cationes Ce(III) en la superficie de las muestras I95Fe, IC95Fe, C95Fe, MEM95Fe-a y MEM95Fe-b es un claro indicio de la presencia de una interacción Fe-O-Ce.

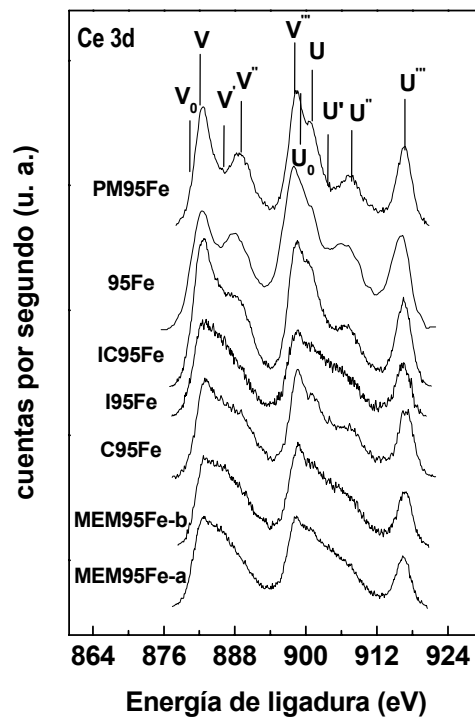


Figura 5. 10. Espectros fotoelectrónicos de rayos X del nivel interno Ce 3d de las diferentes muestras Fe-Ce calcinadas a 573 K.

Por otro lado, se ha calculado la relación atómica Ce/Fe para todas las muestras (ver **Tabla 5. 6**). En todos los casos se han encontrado valores mucho

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

más altos de la relación teórica Ce/Fe (0.053). Los valores más altos se detectaron para las muestras IC95Fe y PM95Fe (0.36 y 0.49 respectivamente), mientras que el resto de muestras mostraron relaciones Ce/Fe entre 0.2 (95Fe y MEM95Fe-a) y 0.13 (I95Fe). En cualquier caso, la preparación de catalizadores con un 95 % de átomos de Fe por cualquiera de los métodos empleados produce sólidos con la superficie enriquecida en Ce.

Tabla 5. 6. Energías de ligadura (eV) de los niveles Fe 2p_{3/2}, Ce 3d_{5/2} y O 1s y relación atómica superficial Ce/Fe de las diferentes muestras estudiadas por XPS

Muestra	Fe 2p_{3/2}	Ce 3d_{5/2}	O 1s	Relación Ce/Fe
95Fe	710.4	882.2	530.1	0.20
C95Fe	710.9	882.9	530.2	0.19
MEM95Fe-a	710.6	882.7	530.1	0.20
MEM95Fe-b	710.9	882.7	530.2	0.15
IC95Fe	710.5	882.7	529.9	0.36
I95Fe	710.5	882.7	530.0	0.13
PM95Fe	710.5	882.7	530.1	0.50

5.4. Actividad Catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

Las propiedades catalíticas de las distintas muestras que se han medido en la síntesis Fischer-Tropsch cambian con el tiempo de reacción. En la **Figura 5.11** se representa la velocidad de formación de hidrocarburos (en unidades de $-\text{CH}_2-$) para cada uno de los catalizadores en función del tiempo de reacción (hasta 120 h) en las condiciones de reacción establecidas en el Capítulo 3. Se observa que la adición de Ce, independientemente del método de preparación, provoca en las primeras horas de reacción una menor actividad catalítica con respecto a la muestra 100Fe. Sin embargo, a partir de un determinado momento que depende del catalizador, la producción de hidrocarburos aumenta de forma muy marcada hasta alcanzar un estado estacionario mayor que para la muestra 100Fe, la cual no llega a alcanzarlo. En el caso de la muestra PM95Fe, este aumento no se observa y su comportamiento es similar al del catalizador 100Fe.

Como ya se ha indicado, el tiempo de reacción en el que se alcanza el estado estacionario en los diferentes catalizadores Fe-Ce es distinto, aunque el nivel final de actividad sea prácticamente similar en todos ellos. Así los catalizadores que se activan más fácilmente son I95Fe y C95Fe, mientras que el catalizador que más tarda en alcanzar el estado estacionario es el IC95Fe.

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

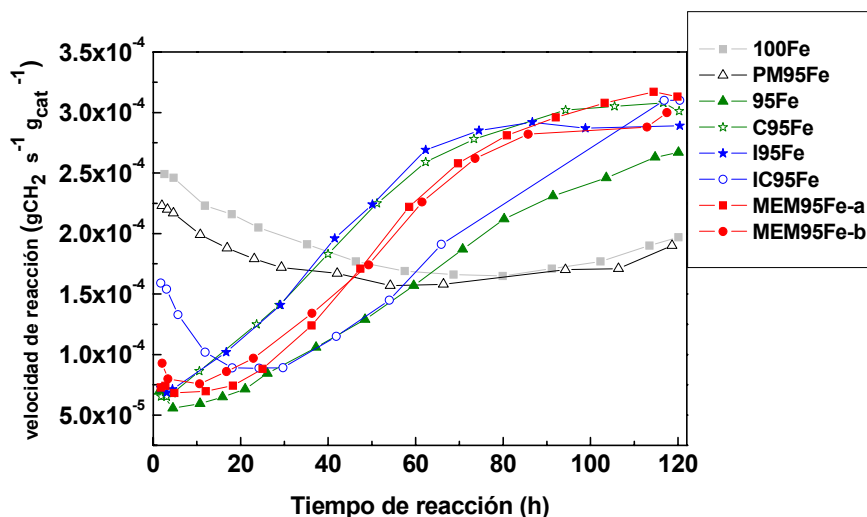


Figura 5. 11. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores (en términos de formación de unidades de $-\text{CH}_2-$) en la síntesis FT ($T=573\text{ K}$, $P=1.0\text{ MPa}$, $\text{GHSV}=0.0043\text{ Lg}^{-1}\text{s}^{-1}$) en función del tiempo de reacción.

Una vez transcurridas 120 h de reacción, se midió la actividad catalítica de las diferentes muestras en las mismas condiciones pero a temperaturas más bajas (493-523 K frente a 573 K) para obtener menores conversiones y poder estudiar su comportamiento catalítico y selectividad a las diferentes fracciones de producto en un régimen cinético. En la **Figura 5. 12** se muestra la actividad catalítica en la síntesis FT en términos de formación de gramos de hidrocarburos por gramo de catalizador y segundo, frente a la temperatura de reacción. Ahora las diferencias entre los diferentes catalizadores se observan más claramente y los catalizadores I95Fe, IC95Fe y C95Fe presentan una actividad similar y más elevada que la del resto de muestras. En este sentido, se reseña el hecho de que los catalizadores preparados por microemulsión presentaron una menor actividad que los catalizadores anteriores cuando en las condiciones de reacción reflejadas en la **Figura 5. 11** alcanzaron un estado estacionario similar.

Los catalizadores PM95Fe y 100Fe, en los que no se observa la interacción Fe-Ce, fueron los menos activos.

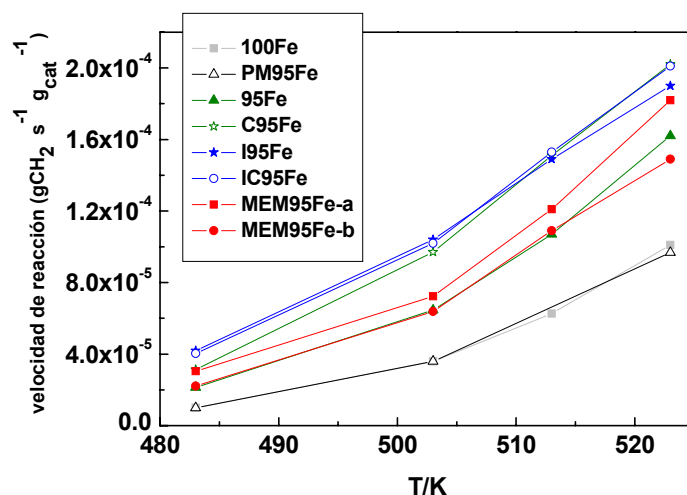


Figura 5. 12. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores (en términos de formación de unidades de $-CH_2-$) en la síntesis FT ($P=1.0$ MPa, $GHSV=0.0043$ $Lg^{-1}s^{-1}$) en función de la temperatura de reacción.

En la **Tabla 5. 7** se recopilan las selectividades a las diferentes fracciones de producto de los diferentes catalizadores estudiados. En la **Figura 5. 13** se representa la distribución Anderson-Schulz-Flory de productos. En ambos casos, estos resultados se comparan al mismo nivel de conversión de CO (15-19 %), lo que se ha conseguido variando la temperatura de reacción. Por último, también se ha comparado la relación α -olefina/n-parafina en el rango de productos que contienen desde 2 hasta 10 átomos de carbono en función de la conversión de CO, y se representa en la **Figura 5. 14**.

Se observan cambios en la distribución de productos en los catalizadores Fe-Ce con respecto al 100Fe y al preparado por mezcla física (PM95Fe). Así, si se compara la relación α -olefina/n-parafina en el rango C_2-C_{10} a isoconversión (ver **Figura 5. 14**), ésta es aproximadamente dos veces mayor en los catalizadores Fe-Ce, exceptuando el PM95Fe. Este comportamiento se ha explicado por otros autores en base a la basicidad del Ce (29).

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

Tabla 5. 7. Propiedades catalíticas de los diferentes catalizadores estudiados, comparadas a isoconversión

Catalizador	T(K)	Conv. CO (%)	Selectividad (% base de C, libre de CO ₂ para hidrocarburos)					
			CO ₂	C ₁	C ₂ -C ₆	C ₆ -C ₁₂	C ₁₂₊	C _{oxyg}
100Fe	523	18.2	9.3	16.5	47.2	27.7	2.8	5.8
C95Fe	513	18.2	8.9	14.8	41.6	31.8	6.1	5.7
PM95Fe	523	16.8	9.9	15.7	48.2	25.3	2.5	8.3
C95Fe	503	15.9	9.5	12.7	39.1	31.8	9.0	7.4
I95Fe	503	17.3	8.7	13.9	40.3	31.9	7.5	6.4
IC95Fe	503	16.3	6.7	13.5	38.1	32.0	8.6	7.7
MEM95Fe-a	513	19.9	11.8	13.4	41.1	31.8	7.2	6.5
MEM95Fe-b	513	18.9	13.3	13.5	44.2	30.2	3.8	8.3

Otra consecuencia provocada por la adición de promotores básicos, tal como es el aumento de la selectividad a las fracciones más pesadas, queda reflejada en menor medida en estos catalizadores (ver **Tabla 5. 7**). A partir de los datos de la **Figura 5. 13** se ha calculado la probabilidad de crecimiento de cadena (α). Se han obtenido valores de 0.66 para los catalizadores PM95Fe y 100Fe, y de 0.72 para el resto de catalizadores Fe-Ce, lo que confirma en cierta medida que la promoción básica producida por el Ce que da lugar a un aumento de la probabilidad del crecimiento de cadena y, por tanto, de la selectividad a fracciones más pesadas. Por el contrario, otra consecuencia relacionada con la promoción básica, como es una mayor actividad en la reacción del gas de agua (visible a partir de la selectividad a CO₂), no se observa claramente (ver **Tabla 5. 7**).

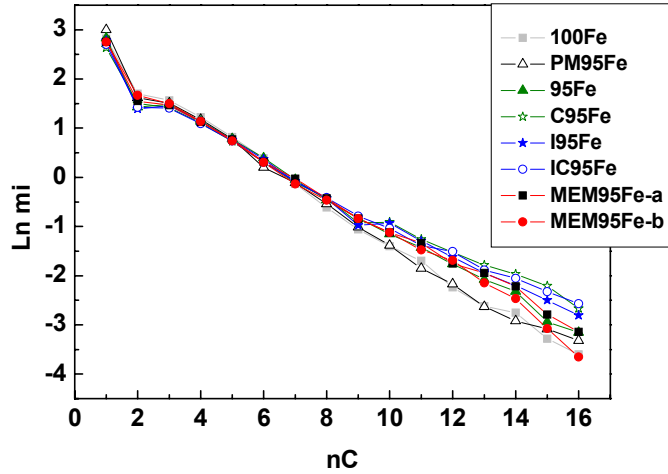


Figura 5. 13. Distribución de productos para los diferentes catalizadores estudiados, comparados a isoconversión de CO (15-19 %)

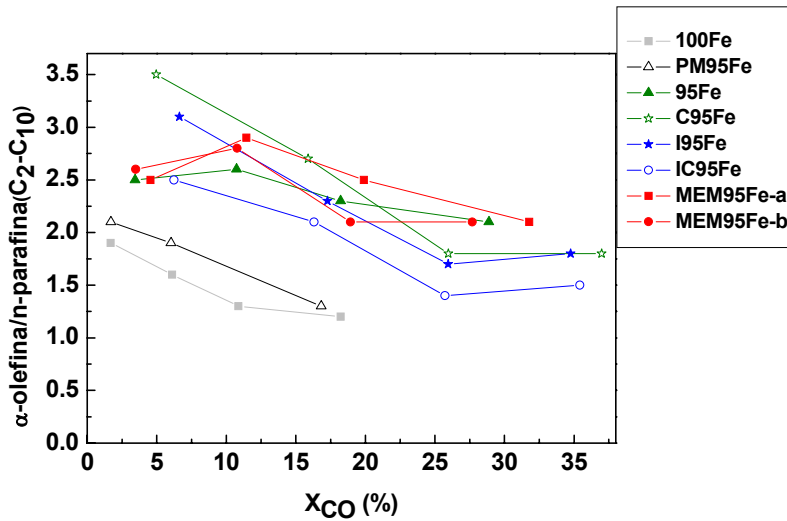


Figura 5. 14. Relación α -olefina/n-parafina en el rango C_2 - C_{10} frente a la conversión de CO para los diferentes catalizadores estudiados.

5.5. Discusión

A partir de los resultados de caracterización y de las medidas de actividad catalítica en la síntesis FT que se han descrito hasta ahora, se puede decir que aquellos catalizadores que en su forma oxidada presentan una interacción Fe-O-Ce, desarrollada en diferentes términos como posteriormente se ampliará, presentan una mayor actividad catalítica. El catalizador preparado por mezcla física (PM95Fe) no desarrolla ninguna interacción Fe-Ce, con lo que presenta un comportamiento catalítico similar a la muestra 100Fe, con una mayor actividad en las primeras horas de reacción, pero que no llega a alcanzar el nivel de actividad catalítica en el estado estacionario al que llegan el resto de catalizadores Fe-Ce.

De los resultados de caracterización y actividad catalítica obtenidos en el Capítulo 4, se concluyó que los catalizadores con mejor comportamiento en la síntesis FT eran aquellos que en su forma oxidada presentaban una interacción Fe-O-Ce en una disolución sólida con estructura de c-CeO₂.

Conforme a esta conclusión, se prepararon nuevos catalizadores Fe-Ce, con una cantidad del 5 % de Ce del total de los átomos metálicos, siguiendo varias estrategias de síntesis (coprecipitación e impregnación), con el fin de optimizar la interacción Fe-O-Ce, para que esta se produzca dentro de una disolución sólida de c-CeO₂. En relación a este objetivo, se realizará una discusión detallada de los resultados de caracterización de las diferentes muestras preparadas, para elucidar el tipo de interacción Fe-O-Ce presente y de que manera puede influir sobre la actividad catalítica.

La caracterización mediante Difracción de rayos X y espectroscopia Raman indicó la presencia de ferrihidrita (FeOOH) en las muestras 95Fe, C95Fe y I95Fe, y de γ -Fe₂O₃ en las muestras preparadas por coprecipitación usando microemulsiones (MEM95Fe-a y MEM95Fe-b). Además, en las muestras 95Fe, C95Fe y IC95Fe se observó la formación de una disolución sólida con estructura de α -Fe₂O₃, en la que parte de los cationes Fe(III) se sustituyen por Ce(IV). La formación de γ -Fe₂O₃ y ferrihidrita no está favorecida en las condiciones de calcinación utilizadas (7), con lo que su presencia es indicativa de una interacción Fe-Ce. Para explicar la presencia de estas fases y la formación de disoluciones

sólidas con estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se propone un modelo que se explica a continuación: en las condiciones de síntesis usadas cuando los precursores de los catalizadores se preparan por coprecipitación o por impregnación, se forman pequeñas partículas amorfas de oxihidróxidos de Fe, con estructura similar a la ferrihidrita (7) que se encontrarán recubiertas por una capa de óxido de Ce. Este hecho es fácilmente comprensible para la muestra I95Fe, la cual se prepara precipitando en primer lugar el oxihidróxido de Fe y posteriormente depositando el precursor de Ce mediante impregnación sin calcinación previa del precursor de Fe. En el caso de las muestras preparadas por coprecipitación es importante resaltar que los cationes de Fe(III) precipitan a un pH más bajo que los cationes de Ce(IV), con lo que en las condiciones de preparación usadas, el Ce(IV) precipitará más tarde. Por tanto, en estas muestras el escenario anteriormente indicado en el cual se formaban partículas de oxihidróxido de Fe cubiertas por una capa de óxido de Ce sigue teniendo vigencia. En este sentido la capa de óxido de Ce que recubre las partículas de oxihidróxido de Fe determinará su proceso de deshidratación y nucleación a la hora de formar el óxido de Fe durante el proceso de calcinación. Así, se encuentra bien establecido que las partículas de oxihidróxido de Fe condensan y se hacen más grandes durante el proceso de calcinación, en el cual se forman enlaces entre partículas Fe-O-Fe a partir de los enlaces terminales Fe-OH presentes en la superficie de los oxihidróxidos de Fe (30, 31, 32). La presencia del óxido de Ce en la superficie de las partículas de los oxihidróxidos de Fe impide su condensación y permite la formación de pequeñas partículas de un óxido de Fe amorfo cuyo tamaño vendrá definido por el propio proceso de precipitación y el grado de dispersión o interacción de óxido de Ce alrededor de dichas partículas. Este mecanismo de inhibición de la sinterización de las partículas de oxihidróxido de Fe se ha descrito también para otros cationes como Al(III), Mo(VI) y Si(IV) (30, 31, 32).

De esta manera, durante el proceso de calcinación debido a las especiales condiciones de síntesis de las muestras preparadas por coprecipitación usando microemulsiones, que retiene surfactante en la superficie de las partículas, se formará $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el caso de los precursores MEM-a y MEM-b, mientras que

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

para las muestras 95Fe, C95Fe y I95Fe se formará un óxido amorfo de Fe, cuyo espectro Raman resulta ser similar al de la ferrihidrita. Por la misma razón, en los casos en los que el control de pH sea menos eficiente o el grado de interacción o dispersión del óxido de Ce a lo largo de las partículas sea menos extenso, se formarán partículas más grandes de óxido de Fe durante el proceso de calcinación y resultarán en fases más cristalizadas correspondientes con la estructura de α -Fe₂O₃. Esto explica porque se forma en una gran extensión α -Fe₂O₃ en las muestras 95Fe y C95Fe y porque es la única fase detectada en el precursor IC95Fe, ya que en este caso, el precursor de oxihidróxido de Fe se calcinó con anterioridad a la incorporación de Ce.

El hecho de observarse la formación de disoluciones sólidas con estructura de α -Fe₂O₃ es también una consecuencia del mecanismo anterior. Así, los cationes Fe(III) precipitan más rápido que los cationes Ce(IV) pero no secuencialmente, con lo que la situación más probable es que exista un gradiente de concentración de Ce entre el interior de las partículas de Fe y el exterior de las mismas. Así, el interior estará más concentrado en Fe y el exterior en Ce, lo que se corrobora con los resultados de XPS, que muestran un enriquecimiento superficial en Ce. Por tanto, en el proceso de calcinación aquellas partículas más grandes que cristalizan formando α -Fe₂O₃, tendrán cationes Ce(IV) disueltos en dicha estructura formando de esta manera disoluciones sólidas.

Teniendo en cuenta toda la argumentación anterior, la asignación realizada a partir de la caracterización de las muestras del Capítulo 4 de la señal del doblete D obtenida en los espectros Mössbauer a una especie de Fe(III) disuelta en una estructura de c-CeO₂, puede no ser acertada. En las muestras 95Fe y C95Fe, cuya contribución espectral del doblete D es de un 50 %, la formación de una disolución sólida con estructura de c-CeO₂, en la que los cationes Ce(IV) se han sustituido por cationes Fe(III), implicaría que en dicha disolución sólida el 10 % de los cationes sea Ce(IV) y el 90 % Fe(III). En el caso de la muestra I95Fe, en la que la contribución espectral del doblete D es del 100%, implicaría que el 5 % de los cationes serían Ce(IV) y el 95 % Fe(III). Por tanto, y considerando el modelo anterior que explica la formación de pequeñas

partículas de óxido de Fe amorfo, las cuales se encuentran cubiertas por microcristales de óxido de Ce que impiden su sinterización, es más plausible que la señal de doblete D corresponda más con dichas especies de Fe(III) que vienen determinadas por la formación de puentes Fe-O-Ce, en la interfase del óxido amorfo de Fe y del óxido de Ce que con la disolución sólida de c-CeO₂. De todas formas, es destacable que esta señal es indistinguible con la de una disolución sólida con estructura de c-CeO₂, ya que esta disolución se formaría, considerando este mismo modelo, cuando la concentración de Ce aumentara en el sólido y se formaran cristales más grandes de c-CeO₂, que disolverían cationes de Fe(III) en su estructura.

Por último, hay que mencionar y resaltar que toda la caracterización que se ha llevado a cabo para la muestra PM95Fe indica que en esta muestra no se ha desarrollado ninguna interacción entre el Fe y el Ce y que su composición se basa en una mezcla de fases de α -Fe₂O₃ y c-CeO₂.

Recapitulando en este punto, se puede decir que todas las muestras, excepto la PM95Fe, que contienen Ce en una concentración del 5 % del total de átomos, presentan dos tipos de interacciones Fe-Ce. Una de ellas se debe a la formación de una disolución sólida con estructura de α -Fe₂O₃ en la que cationes Ce(IV) se disuelven en dicha estructura, y la otra se relaciona con la formación de pequeñas partículas de óxidos de Fe(III) amorfos con estructura similar a la ferrihidrita o pequeñas partículas de γ -Fe₂O₃, cuya sinterización y transformación en α -Fe₂O₃ se ha visto impedida por la presencia de microcristales de c-CeO₂ en su superficie. Dichas interacciones ocurren en cualquiera de los dos casos a través de la formación de puentes Fe-O-Ce. En la muestra IC95Fe se observó la formación de una disolución sólida con estructura de α -Fe₂O₃, pero en una menor extensión que en las muestras 95Fe y C95Fe, ya que el Ce se incorporó tras el proceso de calcinación de oxihidróxido de Fe y con lo que las partículas de α -Fe₂O₃ son más grandes y la interacción se ve reducida a la interfase entre la hematita y los cristales de c-CeO₂.

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

A modo de resumen, en la **Tabla 5. 8** se presentan las distintas fases detectadas por Difracción de rayos X, espectroscopia Raman y espectroscopia Mössbauer.

Tabla 5. 8 Fases detectadas por diferentes técnicas para los distintos precursores de los catalizadores Fe-Ce

Catalizador	Técnica de caracterización		
	Difracción de rayos X	E. Raman	E. Mössbauer
95Fe	Disolución sólida Fe-Ce (α -Fe ₂ O ₃)	α -Fe ₂ O ₃ + FeOOH (interacción Fe-O-Ce)	α -Fe ₂ O ₃ + doblete Fe(III)
C95Fe	Disolución sólida Fe-Ce (α -Fe ₂ O ₃)	α -Fe ₂ O ₃ + FeOOH (interacción Fe-O-Ce)	α -Fe ₂ O ₃ + doblete Fe(III)
MEM95Fe-a	γ -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃ (interacción Fe-O-Ce)	γ -Fe ₂ O ₃ + doblete Fe(III)
MEM95Fe-b	γ -Fe ₂ O ₃ (débilmente cristalizada)	γ -Fe ₂ O ₃ (interacción Fe-O-Ce)	γ -Fe ₂ O ₃ + doblete Fe(III)
IC95Fe	Disolución sólida Fe-Ce (α -Fe ₂ O ₃) + c-CeO ₂	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
I95Fe	Estructura amorfa (FeOOH)	FeOOH (interacción Fe-O-Ce) + trazas α -Fe ₂ O ₃	Doblete Fe(III)
PM95Fe	α -Fe ₂ O ₃ + c-CeO ₂	α -Fe ₂ O ₃ + c-CeO ₂	α -Fe ₂ O ₃

Otro aspecto importante que ya se describió en el apartado de resultados es que cuando el Ce se incorpora al óxido de Fe antes del proceso de calcinación, independientemente del método usado (coprecipitación, impregnación o microemulsión), se observa un importante aumento de la superficie específica. Este incremento ya se describió en el Capítulo 4 para los precursores catalíticos Fe-Ce preparados por coprecipitación y se justificó a partir de la formación de una interacción Fe-O-Ce en términos de la formación de disoluciones sólidas con estructura de α -Fe₂O₃ o c-CeO₂. Por tanto, en aquellas muestras donde se

observa este incremento en el área específica, se puede pensar que se desarrolla una interacción Fe-O-Ce, lo que confirma los resultados de caracterización discutidos anteriormente. Solamente en la muestra IC95Fe no se observa este incremento, ya que el Ce se incorporó después de calcinar el óxido y por tanto cuando la fase de Fe ya estaba en forma de α -Fe₂O₃. A pesar de ello, se ha detectado una cierta interacción entre el Fe y el Ce, aunque no en la misma extensión que la observada cuando el Ce se incorpora antes del proceso de calcinación.

Las medidas de actividad catalítica realizadas en la síntesis FT, muestran que aquellos catalizadores que en su forma oxidada desarrollan una interacción Fe-O-Ce exhiben una mayor actividad catalítica. En general, todos los catalizadores pasan por diferentes episodios cinéticos que constan de una actividad inicial alta y un periodo en el que la conversión disminuye hasta un punto en el que empieza a aumentar progresivamente hasta alcanzar un estado estacionario. El catalizador que se prepara por mezcla física (PM95Fe) y que no desarrolla ninguna interacción, presenta unas propiedades catalíticas similares al 100Fe, con una mayor actividad catalítica en las primeras horas de reacción que disminuye hasta un cierto tiempo en el que empieza a aumentar, pero que no llega a alcanzar el nivel de actividad catalítica en el estado estacionario al que llegan el resto de catalizadores Fe-Ce. Por el contrario, los catalizadores Fe-Ce en los que en su forma oxidada se desarrolla algún tipo de interacción Fe-O-Ce, presentan los mismos episodios (aunque más cortos) que en el caso de los catalizadores 100Fe y PM95Fe. Así, el tiempo en que la actividad catalítica en la síntesis FT empieza a aumentar progresivamente varía de unos catalizadores a otros, siendo los primeros los catalizadores I95Fe y C95Fe. Después se empiezan a activar los catalizadores preparados por microemulsión (MEM95Fe-a y MEM95Fe-b), seguidos de los catalizadores 95Fe y IC95Fe, que se activan de forma similar. En cualquier caso, lo más destacable es que todos ellos alcanzan una misma actividad en el estado estacionario, a excepción del 95Fe, que presenta un nivel ligeramente inferior. En este sentido, las medidas de actividad catalítica a bajas

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

temperaturas en régimen cinético delimitan mejor la situación, observándose una mayor actividad catalítica para los catalizadores I95Fe, IC95Fe y C95Fe.

Estos resultados son muy interesantes ya que las tres muestras presentan alguna interacción Fe-O-Ce, pero el tipo y la extensión varía de una a otra. En el catalizador IC95Fe únicamente se detectó la formación de una disolución sólida Fe-Ce con estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pero en mucha menor extensión que por ejemplo, en la muestra C95Fe.

Un aspecto importante es que para los catalizadores que presentan buenas propiedades catalíticas en la síntesis FT (mayor rapidez en alcanzar el estado estacionario y una mayor actividad en el mismo), se detecta Ce(III) en la superficie del precursor del catalizador, lo que en si mismo es un síntoma de interacción entre el Fe y el Ce. El proceso por el que se alcanza el estado estacionario en la síntesis FT requiere la reconstrucción del seno del catalizador y de su superficie, lo cual según Riedel y cols. (5) consiste en una serie de episodios cinéticos que constan de un proceso de carburización y deposición de C hasta que la totalidad de la fase de $\alpha\text{-Fe}$ (fase predominante después del pretratamiento con H_2) se transforma en $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$, alcanzando el estado estacionario. En este escenario, el Ce(III) podría estar aumentando la velocidad de carburización y por tanto acelerando los episodios cinéticos para la formación de la fase activa en la síntesis FT, tal y como han descrito Wang y cols. (29), quienes mostraron que la coexistencia de Ce(III) y Ce(IV) en la superficie del catalizador posibilita la formación de un nuevo centro activo que favorece la disociación de CO ya que las propiedades redox del par Ce(III)/Ce(IV) permiten transferir rápidamente el átomo de O proveniente del CO y por tanto aumentar su reactividad. En este nuevo centro activo que podría formarse, el C se enlazaría al Fe mientras que el O lo haría al c-CeO₂ parcialmente reducido, con lo que la disociación de CO y por tanto la carburización se favorece. Se han formulado conclusiones similares a éstas para otros sistemas como Co/Ce/C (33, 34), Ru/Ce/C(34) y Ni/Ce (35).

Si bien esta hipótesis es probable a la vista de los resultados de caracterización de la fase óxido precursora de los distintos catalizadores y lo descrito en la literatura, se hace necesario un estudio más detallado de los

diferentes episodios cinéticos a través de la caracterización de las fases activas, que confirme el efecto del Ce(III), ya que en el caso de la muestra 95Fe no se detecta este catión en la superficie de la fase precursora del catalizador, aunque la fase c-CeO₂ se podría reducir parcialmente en el medio de reacción debido a la interacción Fe-O-Ce detectada en este sólido. Por tanto, se hace necesario un estudio de las fases activas que explique las consideraciones anteriores y otras como el hecho de que los catalizadores 100Fe y PM95Fe presenten una más elevada actividad en las primeras horas de reacción o la pérdida progresiva de actividad catalítica en estas mismas primeras horas de reacción observada para todos los catalizadores. Todo ello se abordará en el capítulo 6 de la presente memoria.

En cualquier caso, es evidente que el desarrollo de una íntima interacción entre el Fe y el Ce y/o la estabilización de Ce(III) en la fase precursora de los catalizadores es necesaria para obtener una activación más rápida y una productividad más elevada en el estado estacionario en la síntesis FT.

Los efectos observados en la distribución de productos (mayor olefinicidad y selectividad a fracciones pesadas) en los catalizadores promovidos por Ce se pueden explicar a partir de una promoción química, típica de un aditivo básico, en el mismo sentido que lo expuesto en el Capítulo 4. Así, se propone que el carácter electropositivo del promotor alcalino provoca un aumento de la densidad electrónica del centro catalítico de Fe. Esto proporciona cambios en las propiedades termodinámicas y cinéticas de la adsorción de CO y H₂ (36, 37), afectando a su cantidad adsorbida y a su reactividad. En general, el promotor básico propicia una mayor relación CO/H₂ en la superficie y además aumenta la velocidad de disociación del enlace C-O. La situación final que se presenta es una menor relación H/C en la superficie provocando un mayor carácter olefínico de los productos y una mayor actividad catalítica al aumentar la velocidad de disociación de CO. En los catalizadores Fe-Ce preparados por coprecipitación se propone que el Ce produce un efecto en la dirección explicada anteriormente que provoca un aumento de la olefinicidad de los productos y un posible aumento de la actividad catalítica en conjunción con lo anteriormente explicado acerca de las propiedades

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

del par redox Ce(III)/Ce(IV). Así, el catalizador PM95Fe preparado por mezcla física, donde no se desarrolla esta interacción presenta una olefinicidad y actividad catalítica similares a la del catalizador 100Fe. En cualquier caso, otros efectos observados cuando se usan promotores básicos, como es una mayor actividad en la reacción del gas de agua, que se manifiesta en una mayor selectividad de CO₂, no se observa en estos catalizadores, con lo que la promoción del Ce también podría estar relacionada con otros efectos.

5.6. Conclusiones

Se ha preparado una serie de catalizadores Fe-Ce con concentraciones en átomos metálicos de 95 % de Fe y 5 % de Ce mediante varias metodologías: coprecipitación, impregnación y mezcla física, siguiendo diferentes procedimientos. Se han caracterizado en su forma precursora de óxido y se han estudiado en la síntesis Fischer-Tropsch. Las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Los métodos de preparación en los que se crea un contacto microscópico entre los precursores de Fe y de Ce provoca la formación de sólidos que presentan interacciones Fe-Ce. Se encontraron dos tipos de interacciones Fe-Ce. Una de ellas se debió a la formación de una disolución sólida con estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la que cationes Ce(IV) se disuelven en dicha estructura, mientras que la otra se relacionó con la formación de pequeñas partículas de óxidos de Fe(III) amorfos con estructura similar a la ferrihidrita o pequeñas partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuya sinterización y transformación en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, está impedida por la presencia de microcristales de c-CeO₂ en su superficie. En cualquiera de los dos casos, dichas interacciones ocurren a través de la formación de puentes Fe-O-Ce. El tipo de interacción y la extensión a la que ocurren dependen del método de preparación de cada muestra.

2. Se detectó la presencia de Ce(III) en la superficie de todos los catalizadores exceptuando el preparado por mezcla física y la muestra 95Fe. Por otro lado, en todas las muestras se observó un enriquecimiento superficial en Ce

3. El desarrollo de una interacción Fe-O-Ce, y/o la estabilización de Ce(III) en la superficie de la fase precursora de los catalizadores se relaciona con una activación más rápida del catalizador y una actividad catalítica más elevada en la síntesis FT. A partir de los resultados de actividad del catalizador se confirma que la formación de una interacción Fe-O-Ce en la fase precursora desarrolla catalizadores muy activos en la síntesis FT. La alta actividad encontrada con el

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

catalizador IC95Fe, que no presenta esta interacción en una gran extensión pero si la presencia de Ce(III) en la superficie sugiere que la actividad catalítica observada para los catalizadores Fe-Ce estaría relacionada con la formación de un nuevo centro activo en el que las propiedades redox del par Ce(III)/Ce(IV) favorecerían la disociación del CO.

4. En los catalizadores promovidos por Ce se detectó un aumento de la olefinicidad de los productos y una mayor selectividad a fracciones pesadas, lo que indica una promoción química similar a la observada para un aditivo básico, aunque otras propiedades características de este tipo de promoción, como es una mayor selectividad a CO₂, no se observó en estos catalizadores.

5.7. Bibliografía

- 1). Van der Laan, G.P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev.–Sci. Eng.* **1999**, *41*, 255.
- 2). Amelse, J. A.; Butt, J. B.; Schwartz, L. H. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 558
- 3). O'Brien, R. J.; Xu, L.; Spicer, R. L.; Davis, B. H. *Energy Fuels* **1996**, *10*(4), 921-926.
- 4). Shroff, M. D.; Kalakkad, D. S.; Coulter, K. E.; Kohler, S.; Harrington M. S.; Jackson, N. B.; Sault, A. G.; Abhaya, K. D. *J. Catal.* **1995**, *156*, 185-207.
- 5). Riedel, T.; Schulz, H.; Schaub, G.; Jun, K. W.; Hwang, J. S.; Lee, K. W. *Top. Catal.* **2003**, *26* (1-4), 41-54.
- 6). Eriksson, S.; Nylén, U.; Rojas, S.; Boutonnet, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *265*(2), 207-219.
- 7). Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses*; VCH Publishers: New York, 1996.
- 8). Käspar, J., Fornasiero, P., Eds.; *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Imperial College Press: London, 2002.
- 9). Kimmel, G.; Dayan, D. In *IUCR Monographs on Crystallography*; Snyder, R.L., Fiala, J., Bunge, H.J., Eds.; Oxford Science Publications: Oxford, U.K., 1999; n° 10, pp. 698-727.
- 10). Bersani, D.; Lottici, P. P.; Montenero, A. *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*(5), 355-360.
- 11). Magnacca, G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 675.
- 12). De Faria, D. L. A.; Silva, S. V.; De Oliveira, M. T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873.
- 13). Mcarty, K. F. *Solid State Comm.* **1988**, *68*(8), 799-802.
- 14). Mazzetti, L.; Thistlethwaite, P. J. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*(2), 104-111.
- 15). Mc Bride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 2435.

Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

- 16). Campbell, A. S.; Schwertmann, U.; Campbell, P. A. *Clay Miner.* **1997**, 32(4), 615-622.
- 17). Murad, E.; Johnston, J.H. Iron oxide and hydroxides. In *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*; Long G.J., Ed.; Plenum Press: New York-London, 1987; Vol., 2, pp 507-582.
- 18). Vandenberghe, R. E.; De Grave, E.; Landuydt, C.; Bowen, L. H. *Hyperfine Interact.* **1990**, 53, 175.
- 19). Zboril, R.; Mashlan, M.; Petridis, D. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 969.
- 20). Li, G.; Smith, R. I.; Inomata, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11091.
- 21). Burroughs, P.; Hamnett, A.; Orchard, A. F.; Thornton, G. *Dalton* **1976**, 1686.
- 22). Mullins, D. R.; Overbury, S. H.; Huntley, D. R. *Surf. Sci.* **1998**, 409, 307.
- 23). Romeo, M.; Bak, K.; El Fallah, J.; Le Normand, F.; Hilaire, L. *Surf. Interface Anal.* **1993**, 20, 508.
- 24). Noronha, F. B.; Fendley, E. C.; Soares, R. R.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E. *Chem. Eng. J.* **2001**, 82, 21.
- 25). Hughes, A. E.; Gorman, J. D.; Patterson, P. J. K.; Carter, R. *Surf. Interface Anal.* **1996**, 24, 634.
- 26). Galtayries, A.; Sporken, R.; Riga, J.; Blanchard, G.; Caudano, R. *J. Electron Spectrosc. Related Phen.* **1998**, 88-91, 951.
- 27). Bak, K.; Hilaire, L. *Appl. Surf. Sci.* **1993**, 70-71, 191.
- 28). Larese, C.; Cabello Galisteo, F.; López Granados, M.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Lambrou, P. S.; Efstathiou, A. M. *J. Catal.* **2004**, 226, 443.
- 29). Wang, D.; Cheng, X.; Huang, Z.; Wang, X.; Peng, S. *Appl. Catal.* **1991**, 77, 109.
- 30). Zhao, J.; Feng, Z.; Huggins, F. E.; Shah, N.; Huffmann, G. P.; Wender, I. *J. Catal.* **1994**, 148, 194.
- 31). Zhao, J.; Feng, Z.; Huggins, F. E.; Shah, N.; Lu, F.; Huffmann, G. P. *J. Catal.* **1993**, 143, 499.

- 32). Zhao, J.; Feng, Z.; Huggins, F. E.; Huffmann, G. P. *Energy Fuels*, **1994**, *8*, 38.
- 33). Barrault, J.; Guilleminot, A. *Appl. Catal.* **1986**, *21*, 307-312.
- 34). Guerrero-Ruiz, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Ramos, I. *Appl. Catal. A: Gen.* **1994**, *120*, 71-83.
- 35). Barrault, J.; Probst, S.; Alouche, A.; Percheron-Guegan, A.; Paul-Boncour, V.; Primet, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *61*, 357-365.
- 36). Kiskinova, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *64*, 37.
- 37). Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *64*, 87.

***6 Evolución de la estructura y
de la superficie de catalizadores
Fe-Ce durante la síntesis
Fischer-Tropsch***

6 Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

6.1.	<u>Introducción</u>	- 230 -
6.2.	<u>Catalizadores</u>	- 233 -
6.3.	<u>Actividad catalítica en la síntesis de Fischer-Tropsch</u>	- 235 -
6.4.	<u>Caracterización de catalizadores</u>	- 239 -
	6.4.1. Adsorción física de N ₂ . Superficie específica BET	- 239 -
	6.4.2. Difracción de rayos X	- 244 -
	6.4.3. Espectroscopia Mössbauer	- 249 -
	6.4.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	- 256 -
	6.4.5. Experimentos de hidrogenación a temperatura programada (TPH) de especies superficiales del catalizador	- 261 -
6.5.	<u>Discusión</u>	- 269 -
6.6.	<u>Conclusiones</u>	- 272 -
6.7.	<u>Bibliografía</u>	- 274 -

6

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis de Fischer-Tropsch

6.1. Introducción

A lo largo de los Capítulos 4 y 5 se estudió el efecto de la adición de Ce a catalizadores basados en Fe en la síntesis Fischer-Tropsch. Se observó que el desarrollo de una interacción Fe-O-Ce y/o la estabilización de Ce(III) en la superficie de la fase precursora de los catalizadores permite obtener una activación mas rápida del catalizador así como un mayor nivel de actividad catalítica en la síntesis FT. La presencia de Ce(III) en la superficie del catalizador podría justificar la actividad catalítica observada para los catalizadores Fe-Ce, como consecuencia de la formación de un nuevo centro activo, en el que las propiedades redox del par Ce(III)/Ce(IV) favorecerían la disociación del CO y propiciaría, por tanto, una mayor carburización de catalizador y, en principio, una mayor actividad en la síntesis FT. Además, la interacción Fe-O-Ce podría justificar una mayor dispersión de la fase activa de Fe en las condiciones de reacción alcanzando, por tanto, un mayor nivel de actividad. En cualquier caso, se hace necesaria una caracterización de las fases activas de la superficie con objeto de

identificar la verdadera fase activa y establecer así el verdadero efecto de la adición de Ce.

Hasta la fecha, no existe un acuerdo acerca de la naturaleza de la fase activa de Fe en la síntesis FT, y varios autores (1, 2) han propuesto el Fe_3O_4 como fase activa en la reacción. Sin embargo, se han realizado importantes avances y en la actualidad la existencia de una relación entre el contenido de carburos de Fe y la actividad en la síntesis FT está ampliamente aceptada (3, 4, 5). Así, Schulz y cols. (6, 7) establecieron que, para alcanzar el estado estacionario durante la síntesis FT, los catalizadores basados en Fe pasan por diversos episodios cinéticos que básicamente consisten en una deposición de especies carbonosas y en la carburización de la fase de α -Fe (predominante tras una activación en H_2) hasta que esta se transforma en χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$, fase que conforme a estos autores es la verdadera fase activa en la síntesis FT.

En cambio, otros autores (8, 9) no encontraron relación entre la cantidad de fase de carburo de Fe presente en el seno del catalizador y su actividad en la síntesis FT. De ello se deduce que la presencia del carburo de Fe se justifica como soporte de las especies activas superficiales, pero la naturaleza de éstas no se ha elucidado aún. En este sentido Bartholomew y cols. (10, 11) identificaron y cuantificaron diversas especies carbonosas y de carburos de Fe presentes en la superficie de catalizadores de Fe máscicos y soportados después de la síntesis FT, mediante TPSR de H_2 y encontraron una relación directa entre la cantidad de carbono atómico superficial y la actividad catalítica.

Teniendo en cuenta toda esta argumentación, el objetivo del trabajo descrito en este capítulo es doble, por un lado se pretende arrojar luz sobre la naturaleza de la verdadera especie activa en catalizadores basados en Fe en la síntesis FT y por otro se pretende identificar el efecto de la adición de Ce en la naturaleza de la especie activa.

Para ello se recogieron muestras de diferentes catalizadores después de su activación y después de diferentes tiempos de reacción, previa pasivación de los mismos mediante el procedimiento descrito en el Capítulo 3 y desarrollado por Datye y cols. (12) con el que se evita la posible oxidación de las partículas de α -Fe

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

y carburos de Fe. Las diferentes fases presentes en el catalizador y las propiedades texturales del mismo se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer e isothermas de adsorción de N₂, respectivamente. Además se caracterizó la superficie de los diferentes catalizadores mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X después de tratamientos "in situ" con H₂ y gas de síntesis. Las especies carbonosas presentes en la superficie del catalizador se analizaron mediante la técnica de TPSR-H₂, también conocida como TPH. Todo ello se relacionó con las propiedades catalíticas observadas para los diferentes catalizadores en la síntesis FT y se estableció una relación estructura-actividad catalítica.

6.2. Catalizadores

Para el estudio de las diferentes fases activas de los catalizadores Fe/Ce de composición atómica (en %) 95/5, se han elegido dos de los catalizadores descritos en el Capítulo 5 en función de sus propiedades catalíticas. Concretamente, se han estudiado los catalizadores preparados mediante impregnación en exceso de volumen con disoluciones acuosas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, denominados como **I95Fe** y **IC95Fe** y cuyo procedimiento de preparación se ha descrito en detalle en el Capítulo 5. Además, a modo de comparación, y para delimitar el efecto del Ce, se ha estudiado el catalizador de concentración atómica del 100 % de Fe, preparado por precipitación y denominado **100Fe**, cuya preparación se detalló en el Capítulo 4.

La elección de estos catalizadores responde a los diferentes episodios cinéticos por los que todos los catalizadores pasan durante el tiempo de reacción estudiado. Dichos episodios constan de una actividad inicial alta y un periodo en el que la conversión declina hasta un punto en el que ésta empieza a aumentar progresivamente hasta alcanzar el estado estacionario. El catalizador 100Fe presenta una mayor actividad catalítica en las primeras horas de reacción que declina hasta un cierto tiempo en el que empieza a aumentar, pero que no llega a alcanzar el nivel de actividad catalítica en el estado estacionario al que llegan el resto de catalizadores Fe-Ce. Por el contrario, los catalizadores Fe-Ce, en los que se ha desarrollado algún tipo de interacción Fe-O-Ce, presentan los mismos episodios que en el caso de los catalizadores 100Fe pero más cortos en el tiempo. Así, para el catalizador I95Fe, la actividad catalítica en la síntesis FT empieza a aumentar progresivamente antes que para el catalizador IC95Fe, y en ambos casos antes que para el catalizador 100Fe pero finalmente los dos catalizadores que contienen Ce alcanzan la misma actividad en el estado estacionario.

Los resultados de la caracterización de los diferentes precursores óxidos de estos catalizadores que se resumen en la **Tabla 6. 1**, indican que la interacción Fe-O-Ce se produjo en mayor extensión para el catalizador I95Fe en relación al IC95Fe. Estos resultados hacen que estos dos catalizadores sean los más adecuados para explicar el efecto de la adición de Ce. Además su comparación

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

con el catalizador 100Fe, que en su fase precursora óxido consiste en α -Fe₂O₃, aportará nuevas evidencias acerca de la fase activa de Fe en la síntesis FT.

Tabla 6. 1. Fases detectadas por diferentes técnicas para los distintos precursores de los catalizadores I95Fe, IC95Fe y 100Fe.

Catalizador	Técnica de caracterización			
	Difracción de rayos X	E. Raman	E. Mössbauer	XPS
IC95Fe	Disolución sólida Fe-Ce (α -Fe ₂ O ₃) + c-CeO ₂	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	Enriquecimiento Ce; Ce(III) en la superficie
I95Fe	Estructura amorfa (FeOOH)	FeOOH (interacción Fe-O-Ce) + trazas α -Fe ₂ O ₃	Doblete Fe(III)	Enriquecimiento Ce; Ce(III) en la superficie
100Fe	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	

6.3. Actividad catalítica en la síntesis de Fischer-Tropsch

En los catalizadores estudiados en este capítulo, tal y como se describió en el Capítulo 3, el lecho catalítico (0.400 g) se preparó sin dilución para facilitar la caracterización estructural del mismo después de reacción. El catalizador se pasivó después de reacción con una mezcla de aire sintético/N₂ (de modo que la concentración de O₂ fuera de un 1%) durante 1 h a temperatura ambiente, tal y como se establece en la bibliografía (12). Las muestras de catalizador una vez pasivadas se recogieron del sistema de reacción después de activación y después de 1.7, 7, 42 y 120 h en reacción. En el caso del catalizador I95Fe se recogió muestra tras 70 h en lugar de 120 h ya que por encima de este tiempo la cantidad elevada de depósitos carbonosos producidos llega a obstruir la salida del reactor.

Las diferentes muestras recogidas a los distintos tiempos de reacción se etiquetan con el nombre del catalizador **I95Fe**, **IC95Fe** o **100Fe** seguido del sufijo “**A**”, en el caso de los catalizadores retirados después de activación y con los sufijos “**1.7**”, “**7**”, “**42**”, “**70**” o “**120**” para los distintos tiempos de reacción a los que fueron sometidos.

Se observó un aumento de la temperatura de entre 15 y 20 K para todos los catalizadores en los primeros minutos de reacción, debido al carácter exotérmico de la reacción y la ausencia de dilución en el lecho catalítico. Para tiempos más largos se alcanzaron las condiciones isoterma a 573 K, con variaciones inferiores a 3 K.

Por otro lado, se resalta el hecho de que los resultados de actividad catalítica expuestos en este capítulo se corresponden con los experimentos llevados a cabo durante 120 h de reacción (70 h en el caso del catalizador I95Fe). Los estudios de actividad catalítica realizados para la caracterización de las distintas muestras, a otros tiempos de reacción mostraron resultados reproducibles en relación a los anteriores.

En la **Figura 6. 1** se representa la conversión de CO (X_{CO} (%)) en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores. A modo de comparación, en la misma figura se incluyen en rojo los resultados de actividad catalítica

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

obtenidos para esos mismos catalizadores, cuando el lecho catalítico se diluye con SiC. Se observan las mismas tendencias en ambas condiciones, pero la conversión de CO es menor cuando el lecho catalítico se prepara sin dilución. Este efecto puede deberse a una mayor sinterización de las partículas de Fe cuando el experimento se desarrolla sin dilución del lecho catalítico, debido a la presencia de puntos calientes en el mismo (13). En cualquier caso, el descenso de conversión de CO es similar para todos los catalizadores, y el efecto de la adición de Ce en comparación con el catalizador 100Fe se reproduce en su totalidad, aumentando la actividad catalítica en términos de una más rápida activación y un mayor nivel de actividad en el estado estacionario.

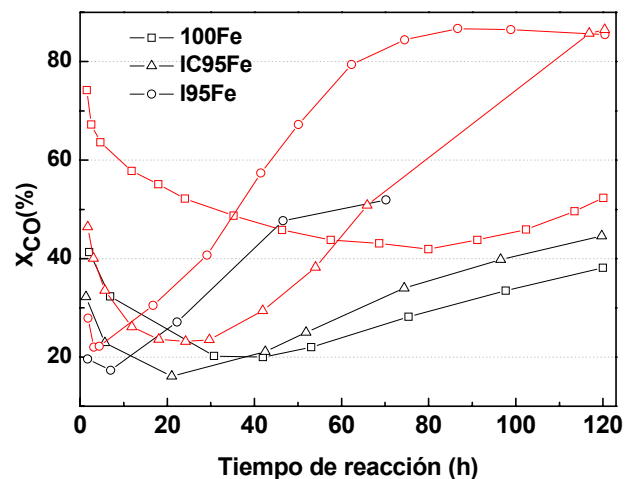


Figura 6. 1. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores (en términos de conversión de CO) en la síntesis FT ($T=573\text{ K}$, $P=1.0\text{ MPa}$, $GHSV=0.0043\text{ Lg}^{-1}\text{ s}^{-1}$) en función del tiempo de reacción. Rojo: lecho catalítico con dilución; negro: lecho catalítico sin dilución.

Respecto a la selectividad a las diferentes fracciones de producto, en la **Figura 6. 2, 6.3 y 6.4**, se representan las producciones de hidrocarburos, CH_4 , y CO_2 , respectivamente, en función del tiempo de reacción, incluyendo los resultados obtenidos con dilución del lecho catalítico. En general, para los

catalizadores cargados sin dilución se observa un descenso de la productividad a las distintas fracciones, relacionado directamente con la menor conversión de CO obtenidas, pero en términos relativos se encuentra un aumento de la selectividad a CH_4 y CO_2 , con el descenso consiguiente de la selectividad a hidrocarburos, lo que está en concordancia con un aumento de la temperatura de reacción (14) en el lecho catalítico debido a la presencia de puntos calientes inducidos por la ausencia de dilución. Se observa un aumento marcado de la selectividad de CO_2 para el catalizador IC95Fe, lo que provoca una menor productividad a hidrocarburos que el catalizador 100Fe, a pesar de tener una mayor conversión de CO.

En conclusión, e independientemente de la dilución o no del lecho catalítico que influye en las condiciones de reacción, el efecto de la adición de Ce a catalizadores de Fe para la síntesis FT se traduce en un aumento de la actividad catalítica, tanto en términos de una activación mas rápida a la hora de alcanzar el estado estacionario como en un mayor nivel de actividad catalítica en el mismo. Este efecto resulta más marcado en el catalizador I95Fe.

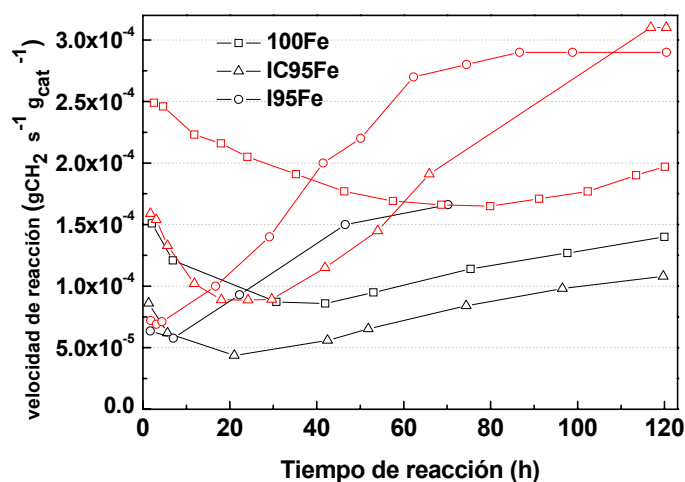


Figura 6. 2. Producción de hidrocarburos (en términos de unidades de CH_2) en función del tiempo de reacción. Rojo: lecho catalítico con dilución; negro: lecho catalítico sin dilución.

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

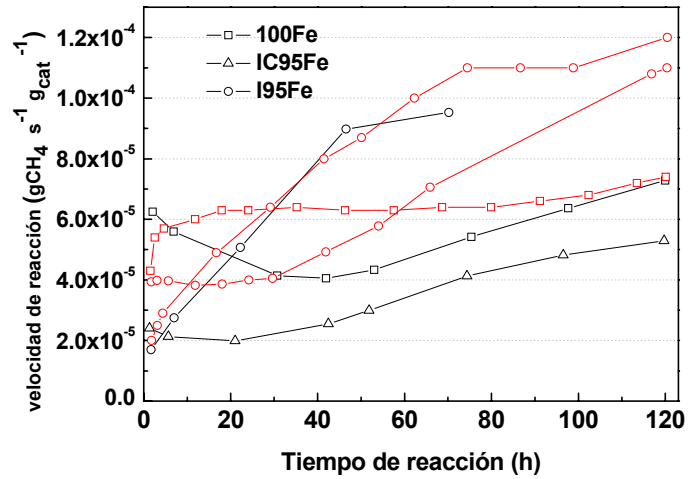


Figura 6. 3. Producción de CH₄ en función del tiempo de reacción. Rojo: lecho catalítico con dilución; negro: lecho catalítico sin dilución.

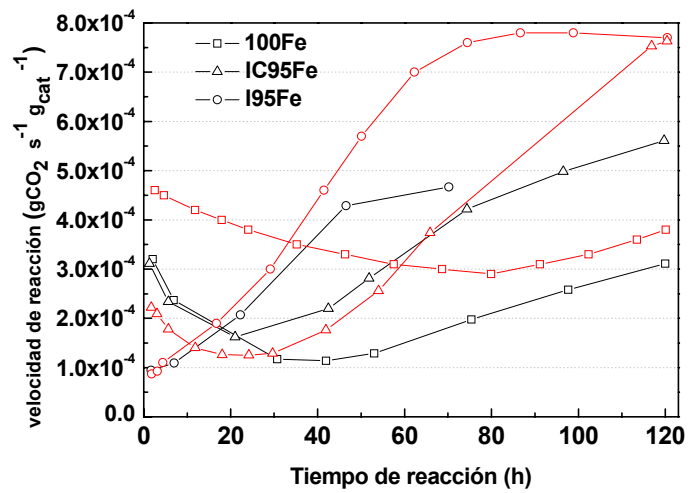


Figura 6. 4. Producción de CO₂ en función del tiempo de reacción. Rojo: lecho catalítico con dilución; negro: lecho catalítico sin dilución.

6.4. Caracterización de los catalizadores

6.4.1. Adsorción física de N₂. Superficie específica BET

En la **Figura 6. 5** se representan las isothermas de adsorción de N₂ de muestras de los catalizadores 100Fe, I95Fe y IC95Fe después de activación y después de uso a diferentes tiempos de reacción. En general, los diferentes catalizadores presentan isothermas del tipo II (15) en todo el rango de tiempos de reacción estudiado, siendo el volumen de N₂ adsorbido mayor para el catalizador I95Fe que para los otros dos catalizadores y mayor para la muestra IC95Fe que para la 100Fe hasta un tiempo de reacción de 42 h. Estas isothermas son características de sólidos no porosos o macroporosos y representa la adsorción monocapa-multicapa no restringida del adsorbato sobre el adsorbente.

Los catalizadores I95Fe y IC95Fe presentan un bucle de histéresis del tipo H3 (16) hasta un tiempo de reacción de 42 h, característico de agregados laminares que dan lugar a poros del mismo tipo, lo que indica la presencia de un amplio rango de tamaños de poro en el sólido, desde mesoporos hasta macroporos, dejando los poros más anchos sin llenar pero efectuándose la condensación capilar en los mesoporos más estrechos. Estos resultados se confirman, y se reflejan de manera más clara, en la distribución de poros obtenida de la rama de desorción para estos mismos catalizadores a los mismos tiempos de reacción, como se puede observar en la **Figura 6. 6**.

En cuanto a las distribuciones de poro obtenidas para los distintos sólidos, se observa que para el catalizador I95Fe, a medida que avanza la reacción, se pasa de una distribución estrecha y centrada en el rango de los mesoporos a una distribución más ancha, cuyo máximo se observa en el rango de los macroporos. El catalizador 100Fe presenta una distribución amplia de tamaños de poro desde los mesoporos hasta los macroporos incluso después del proceso de activación. A medida que aumenta el tiempo de reacción se incrementa el volumen de poro. En el caso del catalizador IC95Fe se encuentra una tendencia similar a la descrita anteriormente pero intermedia entre los catalizadores I95Fe y 100Fe. Se reseña el hecho de que en todos los catalizadores estudiados, el uso en la síntesis FT

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

determina a tiempos de reacción largos sólidos con similares propiedades texturales que corresponden a sólidos macroporosos con una distribución amplia de tamaño de poro.

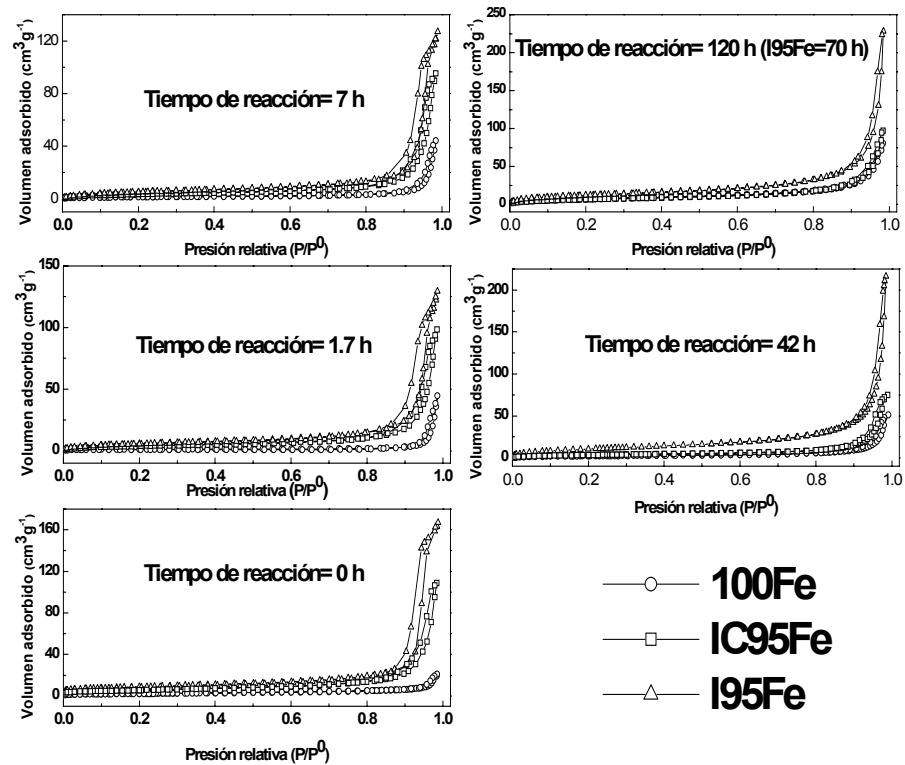


Figura 6. 5. Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras obtenidas de los catalizadores 100Fe, I95Fe y IC95Fe después de activación y después de diferentes tiempos de reacción

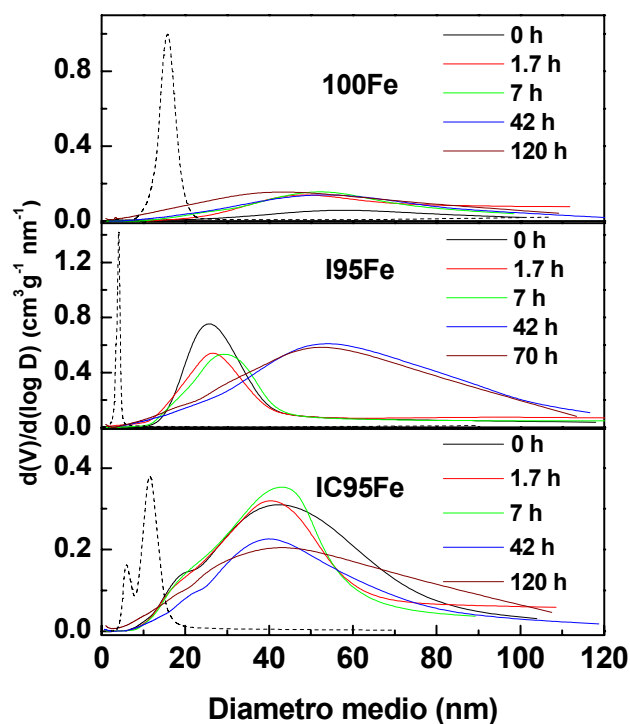


Figura 6. 6. Distribución de tamaños de poro, de muestras de los catalizadores 100Fe, I95Fe y IC95Fe recogidas después de su activación y después de diferentes tiempos de reacción. Las líneas discontinuas representan la distribución de poro del catalizador calcinado sin activar.

Si se comparan las distribuciones de poro obtenidas de los distintos catalizadores después de la activación y en los primeros tiempos de reacción con las distribuciones de poro de los materiales calcinados antes de activación (líneas discontinuas), es evidente que la adición del Ce proporciona una estabilización de la estructura mesoporosa del sólido en las primeros episodios de reacción. Todos los catalizadores muestran una distribución de poros estrecha y en el rango de mesoporos antes de activación y sólo el catalizador I95Fe, y en menor medida el IC95Fe, la mantienen aunque desplazándose el máximo hacia tamaños de poro mayores. Este desplazamiento del tamaño de poro medio hacia valores más

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

elevados después de la activación en H₂ y posterior uso en la síntesis FT se ha descrito también por Dry y cols. (8) y Lox cols. (17) para otros catalizadores basados en Fe.

En la **Figura 6. 7**, se representa la superficie específica BET de los catalizadores usados a diferentes tiempos de reacción, y se comparan con los resultados de conversión de CO obtenidos para los diferentes catalizadores.

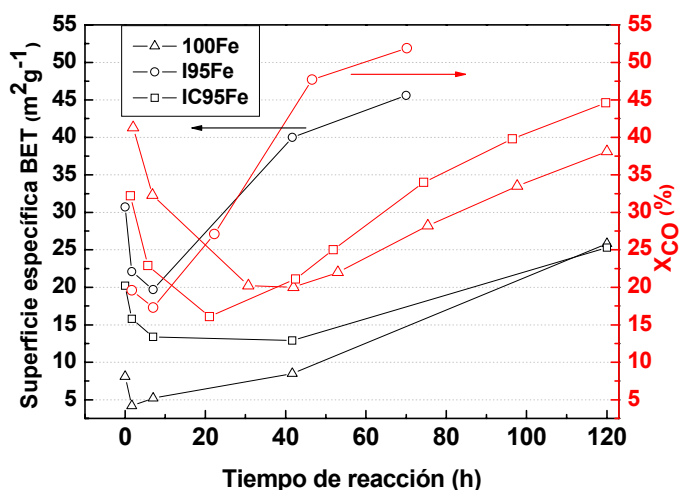


Figura 6. 7. Área BET y conversión de CO (X_{CO} (%)) para los diferentes catalizadores estudiados en función del tiempo de reacción

En general, para todos los tiempos de reacción estudiados, la superficie específica BET es más elevada para el catalizador I95Fe que para el IC95Fe, el cual también presenta un área específica más elevada que el catalizador 100Fe. En el caso del catalizador I95Fe la superficie específica BET disminuye hasta un tiempo de reacción de 7 h, coincidiendo con el colapso de su estructura mesoporosa. Para tiempos de reacción más elevados el área vuelve a aumentar. La tendencia es similar para el catalizador IC95Fe, y se observa un descenso de la superficie específica BET igualmente hasta un tiempo de reacción de 7 h, pero posteriormente, en contraposición al catalizador I95Fe, la superficie específica

permanece constante y empieza a aumentar a partir de las 40 h de reacción. Por último, para el catalizador 100Fe se observa un leve descenso de la superficie específica BET en las primeras 1.7 h de reacción y luego permanece prácticamente constante hasta 42 h de reacción. A partir de este tiempo en reacción, la superficie específica empieza a aumentar al igual que ocurría con el catalizador IC95Fe, hasta 120 h de reacción, a un valor similar al de este mismo catalizador.

Para el catalizador I95Fe se encontró una buena correlación entre el área específica y la actividad catalítica, coincidiendo los descensos y aumentos de la superficie específica BET con los de conversión de CO. En cambio, la actividad catalítica del catalizador IC95Fe comienza a aumentar a 20 h de reacción, mientras que su área específica se mantiene prácticamente constante entre 20 y 42 h y sólo empieza a aumentar a partir de este tiempo en reacción. Algo parecido ocurre para el catalizador 100Fe, en el que la conversión de CO disminuye hasta 42 h de reacción, mientras que en este periodo su superficie específica BET se mantiene prácticamente constante.

Resulta interesante destacar el hecho de que si bien para todos los catalizadores estudiados hay una correlación entre el área específica y la conversión de CO a tiempos de reacción altos, esta misma relación es inversa en las primeras horas de reacción. Así, se observa una actividad catalítica más elevada para el 100Fe que tiene la menor superficie específica. El catalizador I95Fe muestra una tendencia inversa. Este hecho indicaría la mayor importancia de otros factores a la hora de explicar la actividad catalítica en los primeros episodios cinéticos de reacción de las muestras que el área superficial y que se discutirán posteriormente.

En definitiva, desde el punto de vista de las propiedades texturales, la adición de Ce al catalizador I95Fe y en menor medida también para el catalizador IC95Fe, propicia después de la activación, catalizadores de mayor área específica que el catalizador 100Fe, debido a que ralentiza el colapso de la estructura mesoporosa observada en todos los casos para el precursor del catalizador. La superficie específica más elevada observada en las primeras horas de reacción

para los catalizadores I95Fe y IC95Fe no se traduce en una mayor actividad catalítica incluso se observa una relación inversa entre la superficie específica BET y la conversión de CO en las primeras horas de reacción. A medida que progresa la reacción, la estructura mesoporosa de los catalizadores se va perdiendo como se deduce de la caída del área específica de tal manera que a tiempos de reacción largos los tres catalizadores presentan similares propiedades texturales. Se trata de sólidos macroporosos de amplia distribución de tamaños de poro y que provienen probablemente de la deposición continua de especies carbonosas en la superficie del catalizador cuya proporción aumenta el área de los mismos y progresivamente su actividad catalítica.

6.4.2. Difracción de rayos X

En la **Figura 6. 8** se representan los difractogramas de los distintos catalizadores después de la activación en H₂ en las condiciones descritas en el Capítulo 3. En todas las muestras, se observan las reflexiones correspondientes a la estructura de Fe metálico, α -Fe (cúbica Im3m) (18) señaladas con el símbolo (*). Además, en los catalizadores I95Fe y IC95Fe se observan reflexiones poco intensas de la estructura cúbica del tipo fluorita de ceria, c-CeO₂ (Fm3m) (19), que aparecen señaladas con el símbolo (\square). Teniendo en cuenta estos resultados y considerando que no existen reflexiones correspondientes a estructuras de Fe distintas a α -Fe, se puede concluir que, en estas condiciones de activación, el Ce no afecta a la reducibilidad de la muestra y la reducción a α -Fe de las fases precursoras de los catalizadores es completa.

Mediante la ecuación de Debye-Scherrer, se ha calculado el tamaño promedio de partícula de la fases cristalinas de α -Fe presentes en los diferentes catalizadores. Se observa un tamaño de partícula menor para el catalizador I95Fe con respecto a los otros dos catalizadores y ligeramente inferior para el catalizador IC95Fe que para la muestra 100Fe. Este resultado está en concordancia con los resultados de distribución de tamaños de poro y área BET que se han descrito anteriormente para estas muestras.

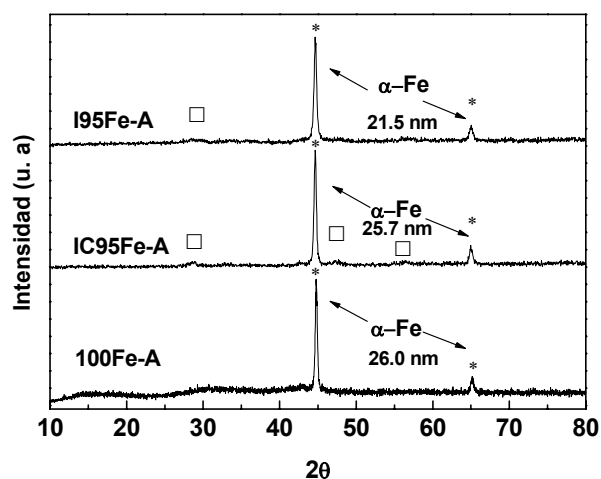


Figura 6. 8. Difractogramas de rayos X de los diferentes catalizadores activados en H_2/N_2 (1:2) en las condiciones establecidas en el Capítulo 3: α -Fe (*) y c-CeO₂ (□).

En las **Figura 6. 9**, **6. 10** y **6. 11** se muestran los difractogramas de los catalizadores 100Fe, IC95Fe y I95Fe, respectivamente, recogidos después de diferentes tiempos de reacción. En todas las muestras se observaron reflexiones correspondientes a la estructura de magnetita, Fe₃O₄ (cúbica Fd3m) (20), señaladas con el símbolo (■), a la estructura de carburo de Hägg, χ -Fe_{2.5}C (monoclínico C2/C) (21), señaladas con el símbolo (▼) y a la estructura de cementita Fe₃C (ortorrómbico Pnma) (22), señaladas con el símbolo (△). En el caso de los catalizadores I95Fe y IC95Fe se observaron reflexiones de la estructura cúbica del tipo fluorita de ceria, c-CeO₂ (Fm3m) (19), para todos los tiempos de reacción, que aparecen señaladas con el símbolo (□). Además, los catalizadores que contienen Ce presentaron hasta un tiempo de reacción de 7 h reflexiones correspondientes a la estructura de α -Fe (18), señaladas con el símbolo (*).

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

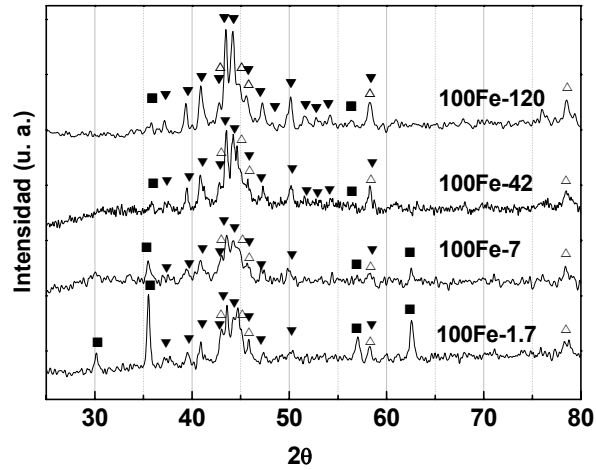


Figura 6. 9. Difractogramas de rayos X del catalizador 100Fe a diferentes tiempos de reacción: Fe₃O₄ (■), γ-Fe_{2.5}C (▼), Fe₃C (△) y c-CeO₂ (□).

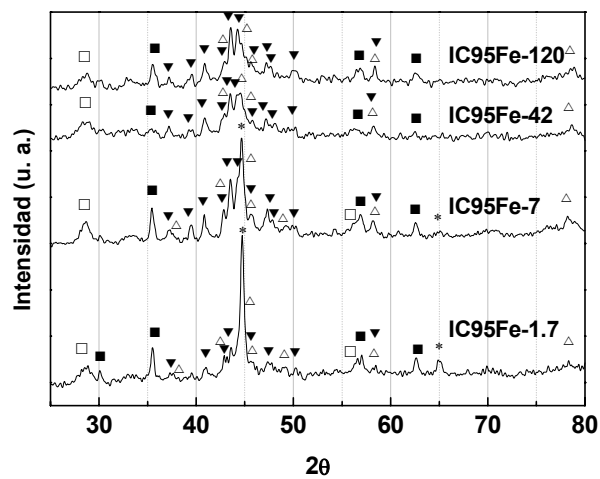


Figura 6. 10. Difractogramas de rayos X del catalizador IC95Fe a diferentes tiempos de reacción: α-Fe (*), Fe₃O₄ (■), γ-Fe_{2.5}C (▼), Fe₃C (△) y c-CeO₂ (□).

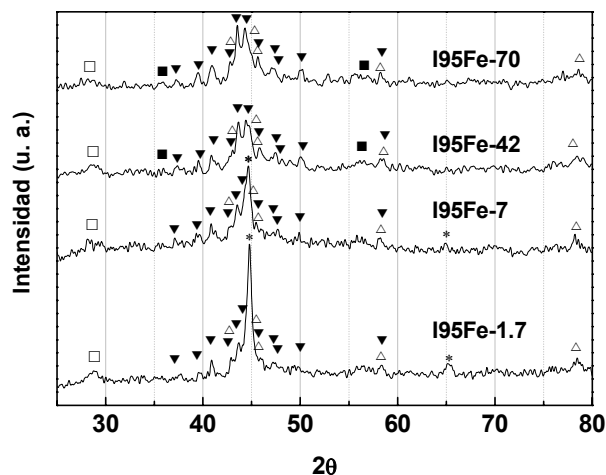


Figura 6. 11. Difractogramas de rayos X del catalizador I95Fe a diferentes tiempos de reacción: α -Fe (*), Fe_3O_4 (■), χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ (▼), Fe_3C (△) y c-CeO_2 (□).

Se conoce con detalle que los catalizadores de Fe en las condiciones de la síntesis FT, e independientemente del pretratamiento, forman carburos de Fe (23, 24, 25). La formación de uno o varios carburos de Fe no sigue un esquema definido y depende de las condiciones de temperatura y presión utilizadas en la reacción, de la composición del gas de síntesis y también depende en gran medida de la naturaleza del catalizador (23). En el caso de los catalizadores estudiados en este trabajo, se ha observado la formación de una mezcla de carburos de χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ y Fe_3C en todos los casos lo que se encuentra en concordancia con lo publicado por Niemantsverdriet y cols. (23) y es compatible con las fases que se pueden encontrar durante la síntesis FT según los estudios termodinámicos que realizaron Davis y cols (25). En cambio Schulz y cols. en sus estudios de actividad catalítica en condiciones muy parecidas a las utilizadas en este trabajo, sólo encontraron χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ (7).

Hay que puntualizar que, además de estas fases de carburo de Fe, también se observó en todos los casos (exceptuando las muestras I95Fe-1.7 y

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

I95Fe-7) la presencia de Fe_3O_4 que puede provenir de la etapa de pasivación del catalizador después de reacción (12) o bien de la reoxidación de las fases de carburo de Fe en el medio de reacción (25). Además en las muestras que contienen Ce (I95Fe y IC95Fe) se detectó la presencia de α -Fe hasta las 7 h de reacción. El pico de difracción más intenso de la estructura de α -Fe aparece a 44.6° , en el mismo rango de ángulos de Bragg en el que aparecen los picos más intensos de las estructuras de χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ y Fe_3C . Aún considerando que se observa claramente en los difractogramas de las muestras I95Fe-1.7, IC95Fe-1.7, I95Fe-7 y IC95Fe-7, para su asignación se prestó atención al pico menos intenso a 65° . La detección de α -Fe en estos catalizadores significa que el proceso de carburización es más lento en ellos, lo que justificaría que en las primeras horas de reacción sean menos activos que el catalizador 100Fe, que por el contrario en el primer tiempo de reacción estudiado ya se encuentra totalmente carburizado. Este resultado confirma la relación entre la actividad catalítica en la síntesis FT y el grado de carburización del catalizador descrita por varios autores (3, 4, 5, 6, 7).

La asignación de los picos de difracción de los carburos χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ y Fe_3C se ha basado en picos exclusivos para cada una de dichas estructuras que principalmente son el pico a 78° para la identificación de Fe_3C y los picos a 50.2° y 41.2° para la identificación de χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$.

Por último, se destaca el hecho de que de la observación de los picos más intensos de las estructuras de χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ y Fe_3C entre 40 y 50° , se observa en todos los catalizadores un aumento de la proporción de la estructura χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ sobre la estructura Fe_3C a partir de 42 h de reacción, tal como refleja la disminución de la intensidad del pico más intenso de esta misma estructura a 44.7° . Esta evolución de la estructura de los carburos de Fe, podría estar relacionada con el aumento de actividad catalítica que se observa a partir de este punto para el catalizador 100Fe, lo que está en línea con lo observado por varios autores (7), de que la estructura χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ es la especie activa en la síntesis FT. Para los catalizadores que contienen Ce, otros factores que posteriormente se discutirán podrían intervenir en el aumento progresivo de la actividad catalítica

En definitiva los difractogramas de rayos X obtenidos para los diferentes catalizadores después de distintos tiempos de reacción indican que durante la síntesis FT se forma una mezcla de χ -Fe_{2.5}C y Fe₃C en todos los casos. El proceso de carburización se ralentiza en los catalizadores que contienen Ce, lo que explica su menor actividad en las primeras horas de reacción. Por otro lado, a partir de 42 h de reacción se observa una evolución de la estructura de Fe₃C a χ -Fe_{2.5}C que podría explicar, al menos para el catalizador 100Fe, su aumento de actividad catalítica a partir de ese momento.

6.4.3. Espectroscopia Mössbauer

En la **Figura 6. 12**, se presentan los espectros Mössbauer registrados a temperatura ambiente del catalizador 100Fe, usado en reacción a diferentes tiempos en corriente. En general, para todos los tiempos de reacción se observan espectros complejos, pues presentan en todos los casos componentes magnéticas y paramagnéticas. Todos los espectros mostraron componentes magnéticas con un desdoblamiento menor del característico de la estructura de α -Fe y que coincide con el rango típico de los carburos de Fe. Para el espectro del catalizador 100Fe, obtenido después de un tiempo de reacción de 1.7 h, se encontraron además especies con componentes magnéticas con desdoblamientos mayores a los de los carburos de Fe, que podrían corresponder con especies oxidadas de Fe, junto a un pequeño pico a velocidades bajas, que podría corresponder a la presencia residual de α -Fe.

El espectro del catalizador 100Fe después de 120 h de reacción se ajusta a 3 sextetes (en color azul en la **Figura 6. 12**) y un doblete (en color naranja). Los parámetros hiperfinos obtenidos para los tres sextetes (ver **Tabla 6. 2**) corresponden con los obtenidos en la bibliografía para el carburo de Hägg (χ -Fe_{2.5}C) (23, 26). En el caso del catalizador 100Fe después de 42 h de reacción se obtiene un espectro ligeramente diferente. Cualitativamente se puede observar que los picos correspondientes a las velocidades más elevadas no están resueltos en relación al espectro del catalizador 100Fe obtenido después de 120 h de reacción. Considerando este punto, se ha incluido en el ajuste un nuevo sextete

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

(en color rojo en la **Figura 6. 12**), además de los tres sextetes correspondientes a χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$, y el doblete anteriormente indicado. Los resultados obtenidos son satisfactorios, ya que se ha conseguido ajustar correctamente el espectro. Los parámetros obtenidos para tres de los sextetes se corresponden con los del carburo de Hägg (χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$), tal y como ocurría para el caso anterior, mientras que los del nuevo sextete incluido en el ajuste corresponden con el carburo tipo cementita (Fe_3C) (23, 26).

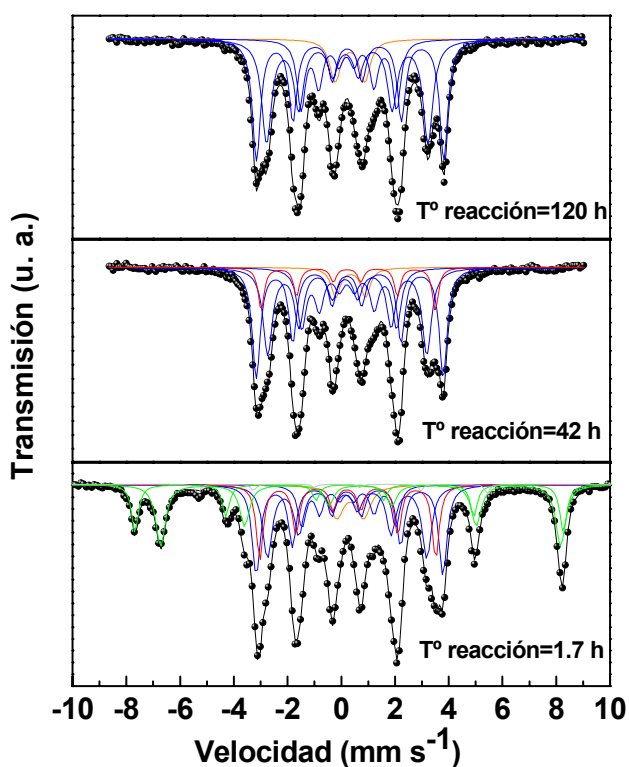


Figura 6. 12. Espectros Mössbauer del catalizador 100Fe después de los ensayos de actividad catalítica a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 6. 2. Parámetros Mössbauer de los espectros del catalizador 100Fe después de la síntesis FT a distintos tiempos de reacción

	Parámetros	100Fe-1.7	100Fe-42	100Fe-120
Doblete (Fe(III) superparamagnético)	δ (mm s ⁻¹)	0.34(2)	0.35(2)	0.32(2)
	Δ (mm s ⁻¹)	1.01(3)	1.11(3)	1.10(2)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.60(6)	0.42(5)	0.48(3)
	A (%)	6.3	5.2	8.1
Sextete 1 (χ-Fe_{2.5}C)	δ (mm s ⁻¹)	0.18(1)	0.18(1)	0.19(1)
	2ε (mm s ⁻¹)	0.09(1)	0.08(1)	0.07(1)
	H (T)	18.4(1)	18.4(1)	18.6(1)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.42(2)	0.42(2)	0.44(1)
	A (%)	19.4	31.0	36.3
Sextete 2 (χ-Fe_{2.5}C)	δ (mm s ⁻¹)	0.26(1)	0.26(1)	0.27(1)
	2ε (mm s ⁻¹)	0.12(1)	0.11(1)	0.10(1)
	H (T)	21.5(1)	21.6(1)	21.6(1)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.36(1)	0.36(1)	0.36(1)
	A (%)	21.0	33.9	35.4
Sextete 3 (χ-Fe_{2.5}C)	δ (mm s ⁻¹)	0.25(1)	0.25(1)	0.24(1)
	2ε (mm s ⁻¹)	0.08(1)	0.08(1)	0.10(1)
	H (T)	10.8(1)	10.8(1)	11.0(1)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.34(1)	0.34(1)	0.38(1)
	A (%)	9.7	20	20.2
Sextete (Fe₃C)	δ (mm s ⁻¹)	0.23(1)	0.25(1)	
	2ε (mm s ⁻¹)	0.02(1)	0.04(1)	
	H (T)	20.3	20.1	
	Γ (mm s ⁻¹)	0.32(1)	0.28(1)	
	A (%)	15.4	10.0	
Sextete 1 (Fe(III); Fe₃O₄)	δ (mm s ⁻¹)	0.31(1)		
	2ε (mm s ⁻¹)	-0.01(1)		
	H (T)	49.4(1)		
	Γ (mm s ⁻¹)	0.32(1)		
	A (%)	9.7		
Sextete 2 (Fe(II); Fe₃O₄)	δ (mm s ⁻¹)	0.71(1)		
	2ε (mm s ⁻¹)	0.01(1)		
	H (T)	46.1(1)		
	Γ (mm s ⁻¹)	0.42(2)		
	A (%)	17.1		
Sextete (α-Fe)	δ (mm s ⁻¹)	-0.06(2)		
	2ε (mm s ⁻¹)	0.10(4)		
	H (T)	33.4(1)		
	Γ (mm s ⁻¹)	0.42(2)		
	A (%)	1.3		
Bondad del ajuste		$\chi^2=4.7$	$\chi^2=2.8$	$\chi^2=8.0$

δ = desplazamiento isomérico (relativo a α -Fe); Δ = desdoblamiento cuadrupolar; 2ε = desplazamiento cuadrupolar; Γ = anchura a altura de línea media; H = Campo magnético hiperfino; Arel = Área relativa espectral. Los números entre paréntesis indican el error en el último dígito.

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

Para la muestra obtenida después de 1.7 h de reacción se ha seguido la misma estrategia de ajuste que se usó para el tiempo de reacción de 42 h, pero se hizo necesario incluir tres sextetes más para ajustar los picos observados a velocidades más altas. El espectro se ajustó correctamente siguiendo esta estrategia y los parámetros obtenidos para tres sextetes corresponden con los del carburo de Hägg (χ -Fe_{2.5}C) y para otro de los sextetes corresponden con la cementita (Fe₃C) (23, 26) al igual que ocurría para un tiempo de reacción de 42 h. Por otra parte, para dos de los sextetes con campo magnético más elevado (en color verde en la **Figura 6. 12**) se encontraron parámetros que corresponden con especies de Fe(III) y Fe(II) de la estructura de Fe₃O₄. Por último, los parámetros obtenidos para el último sextete incluido en el ajuste, corresponden con los de la estructura de α -Fe aunque hay que destacar que su proporción es menor al 2 % y, por tanto su presencia en la muestra es residual.

Respecto al doblete (en color naranja en la **Figura 6. 12**) incluido en los ajustes de las tres muestras, sus parámetros hiperfinos son similares entre sí y corresponden a especies de hierro superparamagnéticas que pueden provenir de la oxidación de la superficie a especies de Fe(III) durante el proceso de pasivación (27). Otros autores (28) también observaron la presencia de un doblete con similares parámetros hiperfinos en ajustes de catalizadores basados en Fe después de la síntesis FT, pero en este caso lo asignaron a una mezcla de α -Fe₂O₃ y Fe₃O₄ superparamagnético. En cualquier caso, la componente paramagnética observada en los tres catalizadores parece provenir de especies oxidadas durante la pasivación.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer están en concordancia con los obtenidos por difracción de rayos X, excepto para los catalizadores mantenidos en corriente 120 h en los que esta técnica también mostró la presencia de Fe₃C, que no se ha detectado mediante espectroscopia Mössbauer. Cabe la posibilidad de que su concentración sea muy baja y no se haya detectado al enmascarse con el ajuste de la estructura de χ -Fe_{2.5}C, que presentan parámetros Mössbauer muy parecidos o podría deberse a una identificación errónea de los difractogramas de rayos X. En cualquier caso, lo mas

significativo es que la proporción de la estructura χ -Fe_{2.5}C crece a lo largo del curso de la reacción con respecto al Fe₃C, lo que coincide con un aumento de actividad catalítica en la síntesis FT a partir de las 42 h de reacción. Esto sugiere que el χ -Fe_{2.5}C es la fase activa en la síntesis FT.

En la **Figura 6. 13** se presentan los espectros Mössbauer registrados a temperatura ambiente del catalizador I95Fe, después de los ensayos de actividad catalítica a diferentes tiempos de reacción. Al igual que ocurre con el catalizador 100Fe, se observan espectros complejos para todos los tiempos de reacción y presentan en todos los casos componentes magnéticas y paramagnéticas. Las componentes magnéticas presentaron desdoblamientos menores que el característico de la estructura de α -Fe, dentro del rango típico de los carburos de Fe. Solo en el espectro obtenido tras 1.7 h de reacción se encontró además un sextete cuya amplitud de campo magnético parece corresponder a α -Fe.

En este sentido, y siguiendo los ajustes del catalizador 100Fe, los espectros se ajustaron a cuatro sextetes y un doblete, para los tres tiempos de reacción estudiados. Para el primer tiempo de reacción estudiado (1.7 h) se hizo necesario además incluir un sextete adicional. En todos los casos se obtuvieron resultados satisfactorios para los diferentes ajustes, correspondiendo los parámetros hiperfinos de tres de los sextetes (ver **Tabla 6. 3**), representados en color azul en la **Figura 6. 13**) con los obtenidos en la bibliografía para el carburo de Hägg (χ -Fe_{2.5}C) (23, 26) mientras que los parámetros hiperfinos del cuarto sextete, incluido en todos los ajustes (en color rojo en la **Figura 6. 13**) correspondieron con la cementita (Fe₃C) (23, 26). Los parámetros hiperfinos del sextete adicional incluido en el ajuste del espectro de la muestra I95Fe después de 1.7 h de reacción (en color gris en la **Figura 6. 13**) correspondieron con la estructura de α -Fe y además su contribución al espectro es elevada, lo que está en concordancia con los resultados de difracción de rayos X.

El doblete (en color naranja en la **Figura 6. 13**) incluido en los ajustes de las tres muestras es similar a los observados para el catalizador 100Fe, con lo que correspondería con especies de hierro superparamagnéticas que pueden provenir de la oxidación de la superficie a especies de Fe(III) durante el proceso de

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

pasivación (27). Como ya se indicó anteriormente, otros autores (28) también observaron la presencia de un doblete con similares parámetros hiperfinos en ajustes de catalizadores basados en Fe después de la síntesis FT, pero en este caso lo asignaron a una mezcla de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 superparamagnética. La contribución espectral de este doblete (entre el 13 y el 20 %) es bastante superior a la encontrada para las tres muestras de 100Fe, con lo que su presencia puede provenir, además de la propia etapa de pasivación, de fases oxidadas presentes en el medio de reacción.

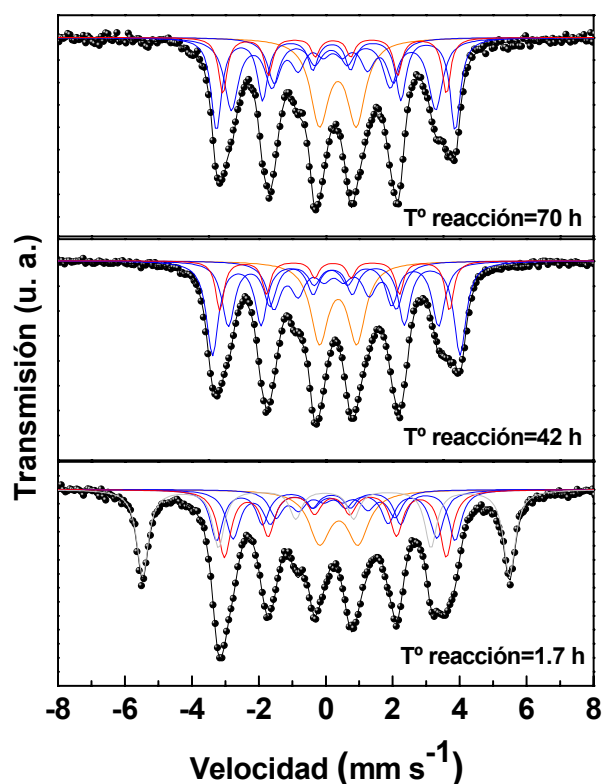


Figura 6. 13. Espectros Mössbauer del catalizador I95Fe después de los ensayos de actividad catalítica a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 6. 3. Parámetros Mössbauer de los espectros del catalizador I95Fe después de la síntesis FT a distintos tiempos de reacción

	Parámetros	I95Fe-1.7	I95Fe-42	I95Fe-70
Doblete (Fe(III) superparamagnético)	δ (mm s ⁻¹)	0.39(2)	0.36(1)	0.37(1)
	Δ (mm s ⁻¹)	1.15(3)	1.11(3)	1.11(2)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.76(6)	0.32(2)	0.62(3)
	A (%)	13.3	20.4	18.9
Sextete 1 (χ-Fe_{2.5}C)	δ (mm s ⁻¹)	0.19	0.19(2)	0.19(1)
	2ε (mm s ⁻¹)	0.16(2)	0.07(2)	0.08(1)
	H (T)	18.9(2)	18.9(1)	19.5(1)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.50	0.50(4)	0.45(2)
	A (%)	19.4	26.5	22.3
Sextete 2 (χ-Fe_{2.5}C)	δ (mm s ⁻¹)	0.24(1)	0.24(1)	0.26(1)
	2ε (mm s ⁻¹)	0.12(2)	0.12(1)	0.10(1)
	H (T)	22.1(2)	22.1(1)	22.9(1)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.45(3)	0.36(1)	0.44(1)
	A (%)	16.3	25.3	30.6
Sextete 3 (χ-Fe_{2.5}C)	δ (mm s ⁻¹)	0.26	0.23(1)	0.26(1)
	2ε (mm s ⁻¹)	0.07(4)	0.03(1)	0.04(1)
	H (T)	11.0(3)	11.1(1)	11.3(1)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.50	0.46(5)	0.50(1)
	A (%)	9.0	15.1	16.9
Sextete (Fe₃C)	δ (mm s ⁻¹)	0.24(1)	0.24(1)	0.24
	2ε (mm s ⁻¹)	0.09(2)	0.04(1)	0.05(1)
	H (T)	20.6(2)	20.7(1)	21.3(1)
	Γ (mm s ⁻¹)	0.46(6)	0.30(1)	0.30(1)
	A (%)	21.0	12.7	11.3
Sextete (α-Fe)	δ (mm s ⁻¹)	-0.01(1)		
	2ε (mm s ⁻¹)	0.04(1)		
	H (T)	34.0(1)		
	Γ (mm s ⁻¹)	0.42(1)		
	A (%)	24.7		
Bondad del ajuste		$\chi^2=1.4$	$\chi^2=1.1$	$\chi^2=3.7$

δ = desplazamiento isomérico (relativo a α -Fe); Δ = desdoblamiento cuadrupolar; 2ε = desplazamiento cuadrupolar; Γ = anchura a altura de línea media; H = Campo magnético hiperfino; Arel = Área relativa espectral. Los números entre paréntesis indican el error en el último dígito.

Recapitulando, los resultados que se han obtenido mediante espectroscopia Mössbauer para el catalizador I95Fe en los diferentes tiempos de reacción estudiados están en concordancia con los obtenidos por difracción de rayos X. Se observó la presencia de α -Fe en una proporción importante para el tiempo de reacción más corto estudiado (1.7 h) lo que indica que la incorporación de Ce produce una ralentización del proceso de carburización del catalizador.

Además, se destaca la presencia de una mezcla de χ -Fe_{2.5}C y Fe₃C durante todo el periodo de reacción estudiado, aunque la proporción de Fe₃C a partir de las 42 h de reacción se mantiene constante. Este dato es importante en comparación con lo obtenido para la muestra 100Fe, ya que para este catalizador en el último tiempo de reacción estudiado solo se observó la presencia de χ -Fe_{2.5}C y el aumento de la proporción de esta estructura en detrimento de la estructura de Fe₃C coincidió con un aumento de la actividad catalítica en la síntesis FT lo que podría indicar que la fase activa en dicha reacción fuera χ -Fe_{2.5}C. Así según estos resultados, la adición de Ce provoca un aumento de la actividad catalítica una vez que el catalizador se carburiza, independientemente de la fase de carburo de Fe presente en el mismo.

6.4.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En las **Figura 6. 14** y **6. 15** se representan respectivamente, los espectros XPS del nivel interno Ce 3d y del nivel interno Fe 2p para los catalizadores investigados después de tratamiento "in situ" con H₂ y gas de síntesis. El tratamiento "in situ" consistió en introducir el portamuestras en la cámara de pretratamientos y llenar la misma, en primera instancia con 0.05 MPa de H₂, subiendo la temperatura hasta 673 K y manteniéndola en ese valor durante 16 h. Después de este primer pretratamiento, la cámara se desgasificó y se llenó con 0.05 MPa de gas de síntesis de composición similar a la usada en las medidas de actividad catalítica (H₂/CO/N₂; 62/31/7), subiendo la temperatura igualmente hasta 673 K y manteniendo el pretratamiento durante 16 h. Una vez realizado el tratamiento, y antes del análisis, las condiciones de ultra alto vacío se vuelven a alcanzar por desgasificación y la muestra se transfiere a la cámara de análisis.

En estos experimentos, además de los catalizadores estudiados a lo largo de todo el capítulo (100Fe, I95Fe y IC95Fe), también se estudió la muestra PM95Fe, cuya preparación por mezcla física se ha descrito en el Capítulo 5. El interés en estudiar esta muestra radica en que presenta propiedades catalíticas similares al catalizador 100Fe y no se observó ningún tipo de interacción Fe-Ce en su estado oxidado, por lo que servirá como referencia a la hora de estudiar los

posibles cambios del Ce en relación a las otras dos muestras que contienen Ce y que si presentan interacción Fe-Ce en su estado oxidado.

Según la bibliografía, y como se explicó en el Capítulo 5, en el espectro XPS del nivel Ce 3d de óxidos de Ce(IV) se observan 6 picos correspondientes a 3 dobletes spin-orbital mientras que los óxidos de Ce(III) presentan 4 picos correspondientes a dos dobletes. De acuerdo a la nomenclatura mas aceptada que sugeririeron Burroughs y cols. (29) los picos Ce 3d_{3/2} se nombran como U, mientras que los Ce 3d_{5/2} se refieren como V. En el caso del óxido de Ce(IV) puro, se pueden identificar de menor a mayor energía de ligadura, los picos V, V'' y V''' para el nivel interno Ce 3d_{5/2} y los picos U, U'', y U''' para el nivel Ce 3d_{3/2}. Para el óxido de Ce(III) puro, se observan los picos V₀ y V' para el nivel interno Ce 3d_{5/2} y los picos U₀ y U' para el nivel Ce 3d_{3/2}. Todos estos picos se identifican en la **Figura 6. 14**. Si coexisten los estados de oxidación Ce(IV) y Ce(III) en el óxido de Ce, se pueden encontrar hasta diez picos por lo que el ajuste del espectro Ce 3d resulta muy complejo.

Teniendo en cuenta lo anterior, los espectros que se muestran en la **Figura 6. 14**, se pueden interpretar de una manera cualitativa basándose en dos características del nivel interno Ce 3d y realizando a partir de ellas una estimación del grado de reducción del óxido de Ce(IV). La primera característica es el valle que se forma entre los picos V y V'' del espectro. Si el óxido de Ce (IV) contiene una pequeña cantidad de Ce(III) el valle se definirá bien (30, 31, 32, 33, 34). Si por el contrario el grado de reducción de Ce(IV) a Ce(III) es alto, la concentración del catión Ce(III) será alta y el pico V' del Ce(III) se hará más intenso y el valle entre V y V'' disminuirá marcadamente. Como segunda característica a la hora de interpretar el espectro del nivel interno Ce 3d, se puede usar el área del pico U''' el cual, aunque no presenta una relación directa con la concentración de Ce(IV), se puede tomar como un índice semicuantitativo del grado de reducción del óxido de Ce(IV) (30, 31, 35, 36). La comparación entre el área de este pico en los diferentes espectros puede dar una estimación del grado de reducción del par Ce(III)/Ce(IV).

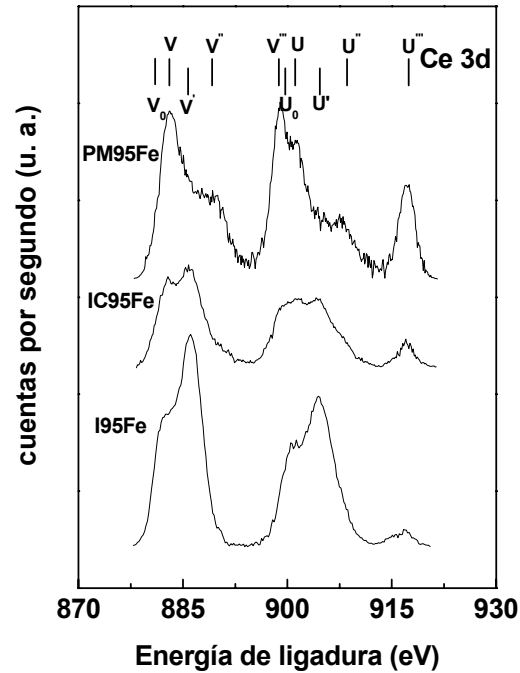


Figura 6. 14. Espectros fotoelectrónicos de rayos X del nivel interno Ce 3d de los diferentes catalizadores Fe-Ce después de tratamiento “in situ”, primero con H₂ y después con gas de síntesis en ambas ocasiones a 673K.

Considerando estos aspectos cualitativos, se puede establecer que los espectros del nivel interno Ce 3d después del tratamiento de las muestras I95Fe y IC95Fe, se relacionan con un espectro de Ce(III) en las que sólo se encuentra una pequeña cantidad de Ce(IV). Esto se refleja claramente por el porcentaje de contribución del pico U''' que se presenta en la **Tabla 6. 4**, que es muy pequeño para estas muestras. En cambio el espectro de la muestra PM95Fe se relaciona con un espectro de Ce(IV) lo que indica que en esta muestra el tratamiento reductor no ha tenido efecto. En definitiva y recordando los resultados descritos en el Capítulo 5, el desarrollo de una interacción Fe-Ce en el estado oxidado del catalizador aumenta la reducibilidad del Ce, lo que puede representar un hecho

diferenciador a la hora de explicar las propiedades catalíticas de los catalizadores I95Fe y IC95Fe.

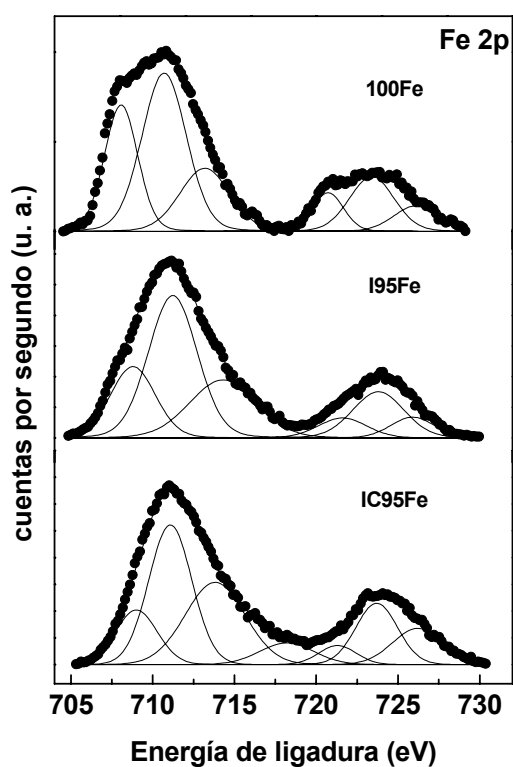


Figura 6. 15. Espectros fotoelectrónicos de rayos X del nivel interno Fe 2p de los catalizadores 100Fe, I95Fe y IC95Fe después de tratamiento “in situ”, primero con H₂ y después con gas de síntesis en ambas ocasiones a 673K.

En la **Tabla 6. 4** se incluyen además del citado porcentaje del pico U^{'''}, las energía de ligadura del nivel Fe 2p_{3/2} y la relación superficial Ce/Fe para cada una de las muestras.

Como ya se indicó, en la **Figura 6. 15** se representan los espectros XPS del nivel Fe 2p de los diferentes catalizadores después de tratamiento “in situ” con H₂ y gas de síntesis, además de los ajustes correspondientes. Por simplicidad, los

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

espectros se ajustaron a un doblete característico de Fe(III), aunque por las características de los espectros se podría haber incluido también en el ajuste un doblete correspondiente a una especie de Fe(II), que indicarían la presencia de Fe_3O_4 en el catalizador. En este sentido, se obtiene para las especies de Fe(III) observadas en las distintas muestras, una energía de ligadura ligeramente mas baja (711.0 eV) que las observadas en bibliografía para el nivel Fe $2p_{3/2}$ del Fe(III) (711.5 eV) (37). Además la anchura de pico resulta mayor que la obtenida usualmente, lo que estaría en línea con la presencia de especies de Fe(II) en el espectro. En cualquier caso, el aspecto más importante de los espectros XPS obtenidos, es la necesidad de incorporar en todos los casos al ajuste una especie de carburo de Fe, cuyos valores de energía de ligadura obtenidos para el nivel Fe $2p_{3/2}$ (ver **Tabla 6. 4**) están en concordancia (alrededor de 708.5 eV) con los obtenidos por otros autores para este tipo de especies (37, 38, 39). Además hay que resaltar el hecho de que la abundancia relativa de las especies de Fe(III) y de carburo de Fe es distinta en función del catalizador. Se observa un mayor grado de carburización para el catalizador 100Fe en relación a los catalizadores que contienen Ce (I95Fe y IC95Fe). Estos resultados confirman los obtenidos por difracción de rayos X, en los que se observó una ralentización del proceso de carburización en los catalizadores I95Fe y IC95Fe lo que explica la menor actividad de estos catalizadores en las primeras horas de reacción.

Por último en todos los casos se observa un gran enriquecimiento superficial en Ce (relación teórica Ce/Fe=0.053), y que es aún mayor que el observado para los respectivos precursores óxidos de los catalizadores (ver Ccapítulo 5).

Tabla 6. 4. Energías de ligadura del nivel Fe 2p_{3/2}, % del pico U^{III} del nivel Ce3d_{5/2}, y relación atómica superficial Ce/Fe de las diferentes muestras estudiadas por XPS después de tratamiento “in situ” con H₂ seguido de gas de síntesis a 673K

Muestra	Fe 2p _{3/2} ^(a)	Ce3d _{5/2} (%U ^{III})	Relación Ce/Fe
100Fe	708.4 (28) 711.2 (72)		
PM95Fe	708.2 (23) 711.0 (77)	10.4	0.490
IC95Fe	709.0 (17) 711.1 (83)	4.9	0.402
I95Fe	708.8 (23) 711.1 (77)	2.7	0.538

^(a)Entre paréntesis se refleja el % de cada una de las contribuciones.

6.4.5. Experimentos de hidrogenación a temperatura programada (TPH) de especies superficiales del catalizador

Se realizaron experimentos de hidrogenación a temperatura programada (TPH) de los diferentes catalizadores pasivados después de uso en reacción durante varios tiempos en corriente, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Capítulo 3.

La formación/desorción de productos se registra con un espectrómetro de masas cuadrupolar PrismaTM QMS 200 de Balzers conectado a la línea de salida del reactor, y se siguieron las masas $m/z=2$ (H₂), $m/z=16$ (CH₄), $m/z=18$ (H₂O) $m/z=28$ (CO, C₂H₄ y C₂H₆) $m/z=41$ (C₃H₆) y $m/z=44$ (CO₂), así como fragmentos menores de $m/z=28$ que ayudan a identificar los distintos compuestos con masa similar. Se observaron variaciones en todas las magnitudes de las m/z anteriores, siendo las más intensas las correspondientes a las masas $m/z=16$ (CH₄), $m/z=18$ (H₂O) y $m/z=28$ (CO, C₂H₄ y C₂H₆) que son las representadas en la **Figura 6. 16**. La masa $m/z=41$ (C₃H₆) presentó un perfil similar hasta 850 K, a la masa $m/z=28$, pero de mucha menor intensidad que esta y a partir de esta temperatura, no se observó ninguna variación de intensidad. La masa $m/z=44$ (CO₂), presenta en

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

todos los casos un perfil similar a la señal $m/z=18$ (H_2O) aunque mucho menos intenso que el del agua.

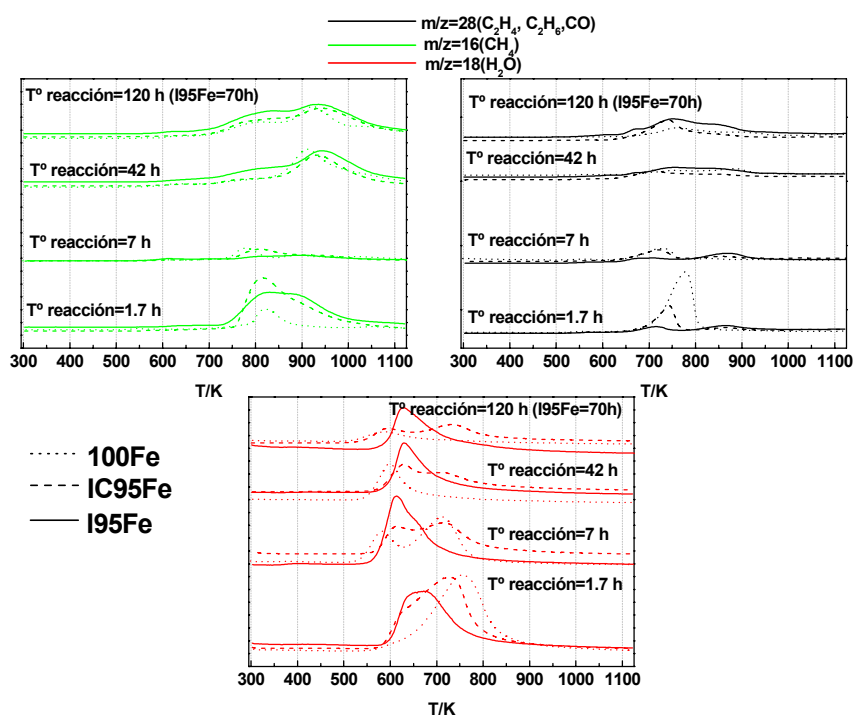


Figura 6. 16. Evolución de las masas $m/z=16$ (CH_4), $m/z=18$ (H_2O) y $m/z=28$ (CO , C_2H_4 y C_2H_6) en los experimentos de hidrogenación a temperatura programada de los distintos catalizadores 100Fe, IC95Fe y I95Fe en función del tiempo de reacción

Los perfiles de TPH de la masa $m/z=16$, correspondientes a CH_4 , resultan similares aunque con variaciones en función del catalizador, de la intensidad de los diferentes picos y también de los perfiles en función del tiempo de reacción dependiendo de los catalizadores. Así, a partir de un tiempo de reacción de 42 h, aparece un primer pico de formación de CH_4 de escasa intensidad, que empieza a observarse a 600 K. Posteriormente, se observan dos picos de formación de CH_4 , centrados aproximadamente a 800 y 950 K, aunque para el catalizador 100Fe el máximo del pico que se observa situado a alta temperatura se desplaza hacia

temperaturas próximas a 920 K. También se destaca el hecho de que si bien la intensidad del pico a 950 K es similar para todos los catalizadores, la intensidad del pico a 800 K depende del catalizador, y resulta siempre más intenso para el catalizador I95Fe, tanto para un tiempo de reacción de 42 h como para el más largo estudiado para este catalizador (70 h). En los catalizadores IC95Fe y 100Fe se observa una intensidad similar para el pico a 800 K para un tiempo de reacción de 42 h, y el más intenso en el primero para un tiempo de reacción de 120 h. Para un tiempo de reacción de 7 h el pico a 950 K desaparece y se observan los picos a 600 K y a 800 K, de muy baja intensidad para el catalizador I95Fe y de intensidad similar para los catalizadores 100Fe y IC95Fe, aunque en el primero se desplaza a temperaturas ligeramente más bajas. Finalmente para el tiempo de reacción de 1.7 h, la situación es distinta a la descrita para el resto de tiempos de reacción y en los catalizadores I95Fe y IC95Fe se observa un único pico de formación de CH₄ centrado a unos 850 K que se extiende desde 700 K a 1000 K. En el catalizador 100Fe también se observa un único pico menos intenso que los observados para los catalizadores anteriores, centrado a 820 K y que se puede relacionarse con el pico observado a 800 K para los otros tiempos de reacción.

Para la señal de TPH de la masa $m/z=28$, correspondiente a CO, C₂H₄ y/o C₂H₆, se encuentran perfiles similares para todos los catalizadores a partir de un tiempo de reacción de 7 h, aunque varía la intensidad de los diferentes picos en función del catalizador y del tiempo de reacción. Así, se observa un primer pico de formación de C₂H₄ y C₂H₆ centrado a 750 K y un segundo pico de masa $m/z=28$ centrado a 850 K corresponde a la formación/desorción de CO. Teniendo en cuenta que los catalizadores se pasivaron antes de ser retirados del reactor y de realizar este experimento, se puede pensar que el CO no proviene del CO quimisorbido sobre la superficie del catalizador sino de la descomposición de especies carbonosas que contengan oxígeno. Al igual que ocurría con el perfil de TPH de la masa $m/z=16$ para el primer tiempo de reacción de 1.7 h, los resultados obtenidos para la masa $m/z=28$ son distintos al del resto de tiempos de reacción. Así, en este caso la masa $m/z=28$ corresponde a CO, que como se ha apuntado anteriormente probablemente proviene de la descomposición de especies

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

carbonosas oxigenadas. Para este tiempo de reacción aparece un pico entre 700 y 800 K, cuya área y desplazamiento del máximo hacia temperaturas más altas varió en el mismo sentido y con el catalizador siguiendo la secuencia: 100Fe>IC95Fe>I95Fe. Por último, se observó la formación de un pico de CO centrado a 850 K similar al observado para los otros tiempos de reacción y mucho menos intenso que el descrito anteriormente.

Los perfiles de TPH de agua (masa $m/z=18$) constan de uno o dos picos de formación dependiendo del catalizador. El catalizador I95Fe presenta un único pico centrado a 630 K, cuya área disminuye a medida que aumenta el tiempo de reacción. La temperatura a la que se observa formación de agua coincide según la bibliografía (40, 41) con la reducción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 , lo que indicaría que la pasivación de este catalizador proporciona la formación de hematita en la capa superficial del mismo. El hecho de que no se observe una segunda transformación de Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}$ bajo las condiciones de TPH usadas y la anchura amplia de pico de formación de H_2O , que se extiende a más de 100 K, podría indicar que la reducción a $\alpha\text{-Fe}$, ocurre en este mismo pico y se viera adelantada por la interacción entre el Fe y el Ce. En el catalizador IC95Fe se observan dos picos de formación de H_2O centrados a 630 y 730 K que según la bibliografía pueden corresponder, respectivamente, con la reducción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 y la consecuente reducción de Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}$ (40, 41). El área de los dos picos disminuye con el tiempo de reacción y la intensidad del pico correspondiente a la reducción a $\alpha\text{-Fe}$ disminuye a medida que avanza la reacción también, lo que indicaría que parte del Fe_3O_4 reducido en los primeros tiempos de reacción no solo proviene de la reducción de la capa superficial oxidada de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sino también de la propia estructura del catalizador. En el catalizador 100Fe la disminución del área de los picos observados con el tiempo de reacción sigue una tendencia similar, pero en cambio para 1.7 h de reacción solo se observa el pico de reducción de Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}$, mientras que después de 7 h de reacción ya se observan los dos picos correspondientes a la reducción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 y la subsiguiente reducción de Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}$. A partir de 42 h en este catalizador solo se observa la reducción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 , que se mantiene estable en las

condiciones del experimento. En definitiva, lo más destacable respecto a la formación de agua en estos experimentos es que en su mayor parte proviene de la reducción de la capa superficial oxidada formada durante la pasivación, cuya estructura según la temperatura de formación de agua debe ser α -Fe₂O₃ y en algunos casos también Fe₃O₄. El área del pico de agua disminuye con el tiempo de reacción, lo que indica, por tanto, una menor capa superficial oxidada. Este hecho está directamente relacionado con el aumento de los depósitos carbonosos sobre especies reducidas de Fe que impiden su oxidación a medida que aumenta el tiempo de reacción.

En la **Tabla 6. 5** se resumen la posición de los picos de formación de las masas $m/z=16$ (CH₄), $m/z=18$ (H₂O) y $m/z=28$ (CO, C₂H₄ y C₂H₆) en función del catalizador y el tiempo de reacción.

A partir de experimentos similares de TPH a los realizados de en este capítulo, Bartholomew y cols. (10, 11) describieron hasta seis especies carbonosas presentes en la superficie de un catalizador FT basado en hierro después de diferentes pretratamientos con gas de síntesis o CO. Para ello, asignaron cada pico de CH₄ aparecido a una especie carbonosa diferente. Las especies descritas fueron (en orden de reactividad) C_α, C_β, C_γ, y C_δ. El C_α sería un carbono atómico procedente de la adsorción disociativa de CO. El C_β es una especie superficial de carbono polimérico amorfo formada por 2-3 átomos de carbono. El C_γ corresponde a carburos de hierro. Los autores distinguen dos tipos de carburos ϵ -Fe_{2,2}C y χ -Fe_{2,5}C. Finalmente, el C_δ se corresponde con especies gráficas, que pueden ser tanto ordenadas como desordenadas. La temperatura de asignación de estas especies carbonosas corresponde con los siguientes intervalos:

- C_α: 543-673 K
- C_β: 693-900 K
- C_γ: 753-961 K
- C_δ: 873-1023 K

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

Tabla 6. 5. Posición de los picos de formación de las masas $m/z=16$ (CH_4), $m/z=18$ (H_2O) y $m/z=28$ (CO , C_2H_4 y C_2H_6) en los experimentos de TPH, en función del catalizador y el tiempo de reacción.

		Tiempo de reacción (h)			
	m/z	1.7	7	42	120
100Fe	16(CH_4)	650 K; 820 K	650 K; 800 K	650 K; 800 K; 920 K	650 K; 800 K; 920 K
	18 (H_2O)	770 K	600 K; 730 K	600 K	600 K
	28	780 K (CO); 850 K (CO)	750 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)	750 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)	750 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)
I95Fe	16(CH_4)	650 K; 820 K; 900 K	650 K; 800 K	650 K; 800 K; 950 K	650 K; 800 K; 950 K
	18 (H_2O)	630 K	630 K	630 K	630 K
	28	720 K (CO); 850 K (CO)	720 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)	750 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)	700 K (C_2H_6 , C_2H_4); 750 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)
IC95Fe	16(CH_4)	650 K; 820 K	650 K; 800 K	650 K; 800 K; 950 K	650 K; 800 K; 950 K
	18 (H_2O)	630 K; 730 K	630 K	730 K	630 K
	28	750 K (CO); 850 K (CO)	720 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)	750 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)	750 K (C_2H_6 , C_2H_4); 850 K (CO)

En la **Figura 6. 17** se vuelve a representar el perfil de TPH de la masa $m/z=16$, en la que se marcan mediante recuadros las temperaturas a las que se asignan las diferentes especies carbonosas observadas.

También se ha vuelto a representar en la misma figura el perfil de TPH de la masa $m/z=28$, ya que en la asignación del C_β , en este trabajo en un intervalo de temperaturas de 650 a 850 K se observó a partir de 7 h de reacción la formación de especies C_2H_4 y C_2H_6 , que son una evidencia directa de la formación de este tipo de especies carbonosas. Este resultado confirma la asignación del C_β .

Si se repasan los resultados de actividad catalítica de los catalizadores estudiados en la síntesis FT, el catalizador 100Fe presenta en las primeras horas de reacción una mayor actividad que el IC95Fe, y éste a su vez es más activo que el I95Fe. La conversión de CO disminuye con el tiempo para todos los catalizadores hasta un determinado momento en el que empieza a aumentar y que depende de la naturaleza del catalizador. Así, para el catalizador I95Fe el aumento se empieza a observar a 7 h de reacción mientras que para el catalizador 100Fe el

aumento progresivo de la actividad catalítica comienza a 42 h. Por último, el aumento en la conversión de CO para el catalizador IC95Fe se observó a un tiempo intermedio de 20 h. Si se compara el nivel de conversión de CO (ver **Figura 6. 1**) a los distintos tiempos de reacción con los perfiles de TPH de la masa $m/z=16$ (CH_4), y $m/z=28$ (CO , C_2H_4 y C_2H_6), hay una correlación directa entre la actividad catalítica en la síntesis FT y la intensidad de la señal asignada a C_β . Esta aseveración es cierta a partir de un tiempo de reacción de 7 h. En cambio, para el primer tiempo de reacción de 1.7 h se encuentra una mayor cantidad de especies carbonosas, asignables a priori a C_β para los catalizadores I95Fe y IC95Fe que por el contrario son los menos activos. Los resultados de difracción de rayos X de estos catalizadores indican que no se han carburizado completamente a este tiempo de reacción y además se observa la presencia de $\alpha\text{-Fe}$ en los mismos. Esto es una indicación de que los catalizadores Fe-Ce son capaces de disociar CO y formar especies carbonosas en la superficie del catalizador, pero para desarrollar actividad catalítica en la síntesis FT es necesario además la carburización del catalizador. Por tanto, las especies carbonosas no son activas por si solas en la síntesis FT y necesitan que el catalizador se encuentre carburizado lo que esta de acuerdo con el modelo de competición establecido por Niemantsverdriet y cols. (23) quienes proponen la existencia de competición entre la carburización del seno del catalizador y la formación de hidrocarburos. Este modelo se basa en observaciones que indican que el hierro metálico no es inicialmente activo, pero en cuanto se carburiza su actividad catalítica va aumentando, tal y como se confirma en este trabajo.

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

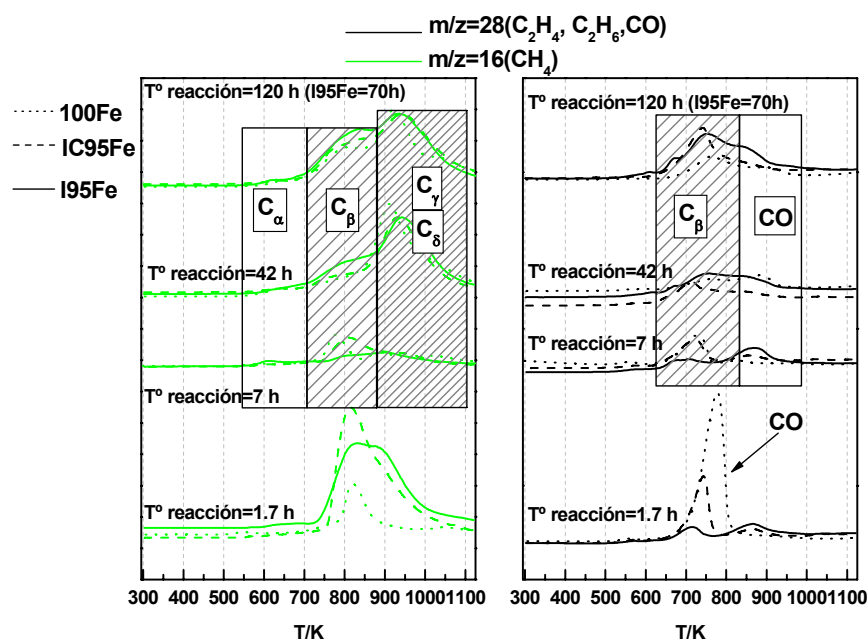


Figura 6. 17. Asignación de C_α , C_β , C_γ , y C_δ en función de los perfiles de TPH de las masas $m/z=16$ (CH_4), y $m/z=28$ (CO , C_2H_4 y C_2H_6), de los distintos catalizadores 100Fe, IC95Fe y I95Fe en función del tiempo de reacción.

Por otro lado, entre 7 y 42 h de reacción se observa la formación de depósitos grafiticos (C_δ) que pueden ser los responsables de la desactivación de los catalizadores. Dicha desactivación se observó hasta las 42 h de reacción únicamente para el catalizador 100Fe mientras que, el descenso en la actividad catalítica de los otros catalizadores terminó antes, como ya se ha indicado anteriormente. Esta observación indica que los catalizadores que contienen Ce, a pesar de que también forman depósitos grafiticos, son capaces de estabilizar especies carbonosas C_β antes que el 100Fe. Estas especies C_β están íntimamente ligadas con la actividad en la síntesis FT y proporcionan, por tanto, un aumento de la actividad catalítica.

6.5. Discusión

Como ya se ha explicado, la adición de Ce a catalizadores de Fe conlleva un aumento de la actividad catalítica, en términos de una activación más rápida para alcanzar el estado estacionario y un mayor nivel de actividad en el mismo. Este efecto resulta más claro en el catalizador I95Fe que en el IC95Fe. Por otro lado, se observa una menor actividad en las primeras horas de reacción en los catalizadores que contienen Ce, que resulta opuesta al área específica de los catalizadores durante los primeros episodios cinéticos. Según los resultados de caracterización, obtenidos mediante difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer y espectroscopia XPS después de tratamientos "in situ", la menor actividad encontrada en los catalizadores I95Fe y IC95Fe en la síntesis FT, está relacionada con un retraso del proceso de carburización de los mismos. Esto indica una relación directa entre el grado de carburización del catalizador y la actividad catalítica en la síntesis FT.

En los primeros episodios de reacción también se observa un descenso de la conversión de CO para todos los catalizadores, que varía con el catalizador, y después empieza a aumentar. Este aumento de actividad se produce antes en los catalizadores que contienen Ce, siendo el catalizador que se activa más rápidamente el I95Fe. Como se indicó anteriormente los catalizadores I95Fe y IC95Fe no se encuentran completamente carburizados en estos primeros episodios. Por esta razón, el descenso de la conversión estaría relacionado con el proceso de carburización de los mismos. El modelo de competición establecido por Niemantsverdriet y cols. (23) propone la existencia de competición entre la carburización del seno del catalizador y la formación de hidrocarburos, de manera que hasta que la mayor parte del catalizador no se ha carburizado no hay actividad catalítica en la síntesis FT (7). Sobre esta base, la conversión de CO disminuye progresivamente hasta que la carburización del seno del catalizador adquiere un grado en el que comienza a ser activo en la síntesis FT y proporciona la formación de hidrocarburos. Por otro lado, para estos catalizadores en estas primeras horas de reacción, cuando se carburiza el catalizador, se observa como su estructura mesoporosa se va perdiendo acompañado de una pérdida de área

Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

específica producida por la formación de depósitos carbonosos, lo que podría estar proporcionando otra fuente de desactivación del catalizador. De hecho, el catalizador 100Fe se encuentra carburizado ya en el primer tiempo de reacción estudiado (1.7 h) con lo que la desactivación observada se debería en su totalidad a la formación de depósitos carbonosos grafiticos que bloquean los centros activos, tal y como describieron otros autores (23). En este sentido, se observó para todos los catalizadores formación de depósitos grafiticos (C_δ) entre 7 y 42 h de reacción, que pueden ser responsables de la desactivación de los mismos. En cambio, se desactivó únicamente hasta 42 h de reacción el catalizador 100Fe mientras el descenso en la actividad catalítica terminó antes para los otros catalizadores. Así, el catalizador I95Fe muestra un aumento de la actividad catalítica para un tiempo de reacción de 7 h, mientras que el IC95Fe comienza a aumentar su actividad a 20 h.

En todos los casos, y a partir de s 7 h de reacción, se encuentra una relación directa entre la cantidad de C_β en la superficie y la actividad catalítica. Además, el aumento de este tipo de especies en la superficie del catalizador resultó paralelo al aumento del área específica de los catalizadores. Para el catalizador 100Fe, el aumento de actividad catalítica va acompañado de un aumento de la proporción de la estructura de χ - $Fe_{2.5}C$ en detrimento de la estructura de Fe_3C . Conforme a los resultados de espectroscopia Mössbauer y difracción de rayos X, esta evolución se observa a lo largo de todo el transcurso de la reacción hasta que para el tiempo de reacción más largo (120 h) desaparece casi en su totalidad el Fe_3C . Para este catalizador comienza a aumentar la actividad catalítica a partir de 42 h de reacción, justo cuando la evolución de Fe_3C a χ - $Fe_{2.5}C$ empieza a ser completa y la formación de depósitos grafiticos (C_δ) se ha estabilizado. El hecho de que la conversión de CO del catalizador 100Fe decrece hasta 42 h de reacción, indica que en este periodo la formación de depósitos grafiticos tiene más relevancia que la formación continua de χ - $Fe_{2.5}C$ a partir de de Fe_3C . Estos depósitos bloquean más centros activos de los generados, así sólo cuando la presencia de Fe_3C es residual y la formación de

depósitos grafiticos se ha estabilizado, las especies carbonosas del tipo C_β empiezan a aumentar y por tanto también la actividad catalítica.

En los catalizadores que contienen Ce también se observa la evolución de Fe_3C a $\chi-Fe_{2.5}C$, pero no es necesaria ni la desaparición completa de Fe_3C ni la estabilización de la formación de depósitos carbonosos grafiticos (C_δ) para la formación de C_β y el consiguiente aumento de actividad catalítica. Por tanto, la adición de Ce proporciona la formación de especies C_β relacionadas con el desarrollo de actividad en la síntesis FT independientemente de la fase de carburo de Fe presente en el seno del catalizador y de la formación de depósitos grafiticos. El efecto promotor del Ce podría estar relacionado con área específica más elevada observada para estos catalizadores. Este hecho resulta más evidente para el catalizador I95Fe en el que se alcanza una mayor dispersión de los centros activos lo que posibilitaría una mayor actividad catalítica y disminuiría el efecto de desactivación producida por los depósitos grafiticos. También es importante resaltar el hecho de que los catalizadores I95Fe y IC95Fe presentan Ce(III) en su superficie según los resultados de XPS obtenidos después de tratamientos "in situ". Esta característica parece clave para el desarrollo de una actividad catalítica alta en estos sistemas pero su efecto no se ha delimitado con los experimentos realizados. La presencia de Ce(III), como ya se ha indicado en el Capítulo 5, podría propiciar un nuevo centro activo en el que el carbono del CO se enlaza al Fe mientras que el oxígeno lo hace al c-CeO₂ parcialmente reducido, con lo que la disociación de CO se favorece. Esto podría justificar la mayor conversión de CO observada para el catalizador IC95Fe en relación al catalizador 100Fe para un tiempo de reacción de 120 h para el que ambos catalizadores presentan la misma área específica.

6.6. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de la adición de Ce a catalizadores de Fe y preparados por impregnación sobre el comportamiento en la síntesis FT, caracterizando para ello las fases activas y la superficie de dichos catalizadores. Además se estableció la verdadera naturaleza de la fase activa de Fe y la implicación en la actividad catalítica de las diferentes especies carbonosas presentes en la superficie del catalizador. Las principales conclusiones obtenidas son:

1. La adición de Ce a catalizadores de Fe provoca un aumento de la actividad catalítica observada tanto en la activación más rápida para alcanzar el estado estacionario como en el nivel de conversión, siendo este efecto más marcado en el catalizador I95Fe que en su homólogo. Por otro lado, la adición de Ce también resulta en una menor actividad en las primeras horas de reacción. Esta menor actividad encontrada en los primeros episodios se relaciona directamente con el retraso del proceso de carburización de los catalizadores que contienen Ce. Este hecho establece a su vez una relación directa entre el grado de carburización del catalizador y la actividad catalítica en la síntesis FT.

2. En las primeras horas de reacción se observó un descenso progresivo de la actividad catalítica para todos los catalizadores. Para los catalizadores que contienen Ce este descenso es menos acusado y se relaciona con el proceso de carburización de los mismos. Para el catalizador 100Fe, ya carburizado en el primer tiempo de reacción estudiado, el descenso de actividad catalítica en las primeras 42 h de reacción se relaciona directamente con la formación de depósitos grafiticos.

3. Para todos los catalizadores se observó a partir de 7 h de reacción una relación directa entre la presencia de C_{β} en el catalizador y la actividad catalítica en la síntesis FT.

4. Para el catalizador 100Fe se encontró un aumento de la cantidad de especies C_{β} , y por tanto, de la actividad catalítica a partir de 42 h de reacción cuando se produce la evolución completa de la estructura de Fe_3C a $\chi-Fe_{2.5}C$ y la estabilización de la formación de depósitos grafiticos.

5. La incorporación de Ce propicia la formación de especies de C_{β} , relacionadas directamente con la actividad catalítica en la síntesis FT, independientemente de la fase de carburo de Fe presente y de que se haya estabilizado la formación de depósitos grafiticos. La presencia de Ce(III) en la superficie del catalizador es clave para el desarrollo de una actividad catalítica alta en estos sistemas pero su efecto no se ha delimitado con los experimentos realizados.

6.7. Bibliografía

- 1). Reymond, J. P.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J. *J. Catal.* **1982**, 75(1), 39-48.
- 2). Kuivila, C. S.; Stair, P. C.; Butt, J. B. *J. Catal.* **1989**, 118(2), 299-311.
- 3). Amelse, J. A.; Butt, J. B.; Schwartz, L. H. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 558.
- 4). O'Brien, R. J.; Xu, L.; Spicer, R. L.; Davis, B. H. *Energy Fuels* **1996**, 921-926.
- 5). Shroff, M. D.; Kalakkad, D. S.; Coulter, K. E.; Kohler, S.; Harrington M. S.; Jackson, N. B.; Sault, A. G.; Abhaya, K. D. *J. Catal.* **1995**, 156 185-207
- 6). Schulz, H.; Schaub, G.; Claeys, M.; Riedel, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186, 215-227.
- 7). Riedel, T.; Schulz, H.; Schaub, G.; Jun, K. W.; Hwang, J. S.; Lee, K. W. *Topics Catal.* **2003**, 26 (1-4), 41-54.
- 8). Dry, M. E. In *Catalysis-Science and Technology*; Anderson, J. R.; Boudart, M., Eds.; Springer-Verlag: New York; Vol. 1, pp.159-255, 1981.
- 9). O'Brien, R. J.; Xu, L.; Milburn, D. R.; Li, Y. X.; Klabunde, K. J.; Davis, B. H. *Topics Catal.* **1995**, 2, 1.
- 10). Eliason, S. A.; Bartholomew, C. H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 111 517-526
- 11). Xu, J.; Bartholomew, C. H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(6), 2392-2403
- 12). Shroff, M. D.; Datye, A. K. *Catal. Lett.* **1996**, 37(1-2), 101-106.
- 13). Van Berge, P. J.; Van de Loosdrecht, J.; Barradas, S.; Van der Kraan, A. M. *Catal. Today* **2000**, 58, 321-334.
- 14). Van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1999**, 41, 255.
- 15). Brunauer, S.; Deming, W. S.; Deming, L. S.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.

-
- 16). Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *4*, 603.
 - 17). Lox, E. S.; Marin, G. B.; De Grave, E.; Bussiere, P. *Appl. Catal.* **1988**, *40*, 197.
 - 18). JCPDS (6-696).
 - 19). Käspar, J., Fornasiero, P., Eds.; *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Imperial College Press; London: 2002.
 - 20). Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses*; VCH Publishers: New York, 1996.
 - 21). JCPDS (36-1248).
 - 22). JCPDS (76-1877).
 - 23). Niemanversdriet, J. W.; Van der Kraan, A. M.; Van Dijk, W. L.; Van der Baan, H. S. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*(25), 3363-3370.
 - 24). Le Caer, G.; Dubois, J. M.; Pijolat, M.; Perrichon, V.; Bussiere, P. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4799.
 - 25). Liaw, S. J.; Davis, B. H. *Topics Catal.* **2000**, *10*(1-2), 133-139.
 - 26). Le Caer, G.; Dubois, J.M.; Senateur, J.P. *J. Solid. State. Chem.* **1976**, *19*, 19.
 - 27). Lee, J. F.; Chern, W. S.; Lee, M.D.; Dong, T. Y. *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, *70*, 511.
 - 28). Mahajan, D.; Gütlich, P.; Ensling, J.; Pandya, K.; Stumm, U.; Vijayaraghavan, P. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 1210.
 - 29). Burroughs, P.; Hamnett, A.; Orchard A. F.; Thornton G. *Dalton* **1976**, 1686.
 - 30). Mullins, D.R.; Overbury, S. H.; Huntley, D. R. *Surf. Sci.* **1998**, *409*, 307.
 - 31). Romeo, M.; Bak, K.; El Fallah, J.; Le Normand F.; Hilaire, L. *Surf. Interface Anal.* **1993**, *20*, 508.
 - 32). Noronha, F. B.; Fendley, E. C.; Soares, R. R.; Alvarez, W. E.; Resasco D. E. *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 21.

**Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante
la síntesis Fischer-Tropsch**

- 33). Hughes, A. E.; Gorman, J. D; Patterson, P. J. K.; Carter, R. *Surf. Interface Anal.* **1996**, 24, 634.
- 34). Galtayries, A.; Sporken, R.; Riga, J.; Blanchard, G.; Caudano, R. *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **1998**, 88–91, 951.
- 35). Bak, K.; Hilaire, L. *Appl. Surf. Sci.* **1993**, 70–71, 191.
- 36). Larese, C.; Cabello Galisteo, F.; López Granados, M.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Lambrou, P. S.; Efstathiou, A. M. *J. Catal.* **2004**, 226, 443.
- 37). Bonnet, F.; Ropital, F.; Lecour, P.; Espinat, D.; Huiban, Y.; Gengembre, L.; Berthier, Y.; Marcus, P. *Surf. Interface Anal.* **2002**, 34, 418.
- 38). Shabanova, N.; Trapeznikov, V. A. *J. Electron Spectrosc.* **1975**, 6, 297.
- 39). Kuivila, C. S.; Butt, J. B.; Stair, P. C. *Appl. Surf. Sci.* **1988**, 99–121, 99.
- 40.) Jin, Y.; Datye, A. K. *J. Catal.* **2000**, 196, 8-17.
- 41). Perez-Alonso, F. J.; Melian-Cabrera, I.; Lopez Granados, M.; Kapteijn, F.; Fierro, J. L. G. *J. Catal.* **2006**, 239(2), 340-346.

***7 Efecto del Ce sobre la
actividad catalítica en la
reacción de hidrogenación de
CO₂***

7 Efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2

7.1.	<u>Introducción</u>	- 280 -
7.2.	<u>Catalizadores</u>	- 283 -
7.3.	<u>Efecto del método de activación sobre el periodo de inducción en la síntesis FT, previo a la reacción de hidrogenación de CO_2</u>	- 284 -
7.4.	<u>Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2</u>	- 289 -
7.5.	<u>Conclusiones</u>	- 292 -
7.6.	<u>Bibliografía</u>	- 293 -

7

Efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂

7.1. Introducción

Como ya se ha expuesto a lo largo del Capítulo 1 de Introducción, el incremento progresivo de demanda de energía en las últimas décadas ha producido un aumento de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico. Aunque su relación con la temperatura global del planeta no es clara, se vienen realizando numerosos esfuerzos con el objetivo de reducir estas emisiones, tal y como se estableció en el Protocolo de Kyoto. En este contexto, la transformación química del CO₂ vía hidrogenación catalítica para producir combustibles líquidos se presenta como una alternativa atractiva para la obtención de productos de utilidad. Por otra parte, el CO₂ es un componente presente en el gas de síntesis producido por gasificación de carbón, biomasa o gas natural, por lo que el desarrollo de catalizadores capaces de hidrogenar CO₂, además de CO, evitaría la necesidad de purificar el gas de síntesis y rebajaría el coste del proceso (1, 2).

Se ha demostrado que los catalizadores de hierro promovidos con potasio son capaces de hidrogenar CO₂ a hidrocarburos de cadena larga en condiciones de la síntesis FT, mediante una serie de reacciones en las que la reacción WGS es una etapa intermedia fundamental (3, 4). Según estos resultados, la reacción

de hidrogenación directa de CO_2 es irrelevante y su hidrogenación pasa por una etapa intermedia de transformación del CO_2 en CO mediante la reacción WGS. Por esta razón, la hidrogenación efectiva del CO_2 requiere necesariamente catalizadores que sean activos en la reacción del gas de agua, es decir, catalizadores que sean capaces de transformar el CO_2 en CO . Solo los catalizadores de Fe son activos en esta reacción, por lo que necesariamente el diseño de un catalizador que hidrogene CO_2 a hidrocarburos de cadena larga debe estar constituido básicamente por fases de hierro.

Para alcanzar el estado estacionario en los catalizadores FT de Fe, se requiere una activación "in situ" de los mismos en el curso de la reacción. Esto supone una reconstrucción de la estructura y de la superficie del catalizador, estabilizando especies carburo, tal y como se ha descrito en la bibliografía (5) y se ha demostrado a lo largo del Capítulo 6. Riedel y cols (5) demostraron que la reconstrucción del catalizador de Fe ocurre esencialmente de forma similar tanto si se usa una mezcla de H_2/CO como una de H_2/CO_2 . Con ambas mezclas de reacción se genera finalmente el mismo número y tipo de centros activos en el estado estacionario. La única e importante diferencia es que los diferentes episodios cinéticos se retrasan hasta diez veces en el tiempo cuando se usa H_2/CO_2 en lugar de H_2/CO (6). Por tanto, el estudio de la reacción de hidrogenación de CO_2 requiere un periodo inicial de inducción usando una mezcla de H_2/CO , hasta que el catalizador alcance el estado estacionario, momento en el cual se procede a estudiar la reacción de hidrogenación de CO_2 .

Teniendo en cuenta la argumentación anterior, en este capítulo se estudia en primera instancia el efecto del gas de pretratamiento en catalizadores de hierro y su repercusión sobre la síntesis FT con el fin de encontrar la activación que propicie un periodo de inducción más corto. Los protocolos de activación más habituales usan CO (7, 8), H_2 (9) y gas de síntesis (10, 11, 12, 13) a diferentes temperaturas. Durante el tratamiento en H_2 , el óxido de hierro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se transforma en magnetita (Fe_3O_4) y finalmente en hierro metálico ($\alpha\text{-Fe}$). Cuando se emplea CO o gas de síntesis, la hematita pasa a magnetita, transformándose posteriormente en hierro metálico y en diversos carburos de

Efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂

hierro. Si bien en todos los capítulos anteriores se usó H₂ para la activación del catalizador, en este capítulo se compara este método de activación con uno similar pero usando CO en lugar de H₂, lo que previsiblemente reducirá el tiempo de inducción necesario para alcanzar el estado estacionario ya que desarrolla antes los carburos de hierro.

Una vez que se haya establecido el mejor método de activación y el tiempo de inducción necesario para alcanzar el estado estacionario en la síntesis FT, se estudia la reacción de hidrogenación de CO₂ para los catalizadores I95Fe y 100Fe, estudiados ampliamente en los capítulos anteriores evaluando el efecto del Ce sobre la actividad catalítica en esta reacción .

7.2. Catalizadores

Para el estudio del efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2 , así como del efecto del método de activación, se ha utilizado un catalizador obtenido mediante impregnación, en exceso de volumen, con una disolución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este catalizador se denomina **I95Fe** y su procedimiento de preparación se detalla pormenorizadamente en el Capítulo 5. Este catalizador presentó el mejor comportamiento catalítico en la síntesis FT. Además, a modo de comparación y para delimitar el efecto del Ce, se ha utilizado un catalizador de óxido de Fe preparado por precipitación, denominado **100Fe**, cuyo procedimiento de preparación se detalla en el Capítulo 4.

7.3. Efecto del método de activación sobre el periodo de inducción en la síntesis FT, previo a la reacción de hidrogenación de CO_2

En la **Figura 7. 1** se representa la conversión de CO ($X_{\text{CO}}(\%)$) para los catalizadores I95Fe y 100Fe en función del tiempo de reacción (hasta 120 h), y del gas usado en el método de activación (CO o H_2) en las condiciones de activación y reacción establecidas en el Capítulo 3. Se ha observado que el pretratamiento con CO propicia una activación más rápida que con H_2 para los dos catalizadores, y se alcanza antes el régimen estacionario. Así, la activación con CO permite que incluso el catalizador 100Fe presente un nivel de actividad catalítica similar al catalizador I95Fe en el régimen estacionario, aunque hay que destacar que este catalizador lo alcanza 40 h antes que el catalizador 100Fe. Además, con el pretratamiento en CO no se observa desactivación en las primeras horas de reacción y hay un aumento progresivo de la conversión de CO en todo el rango de tiempos de reacción estudiados.

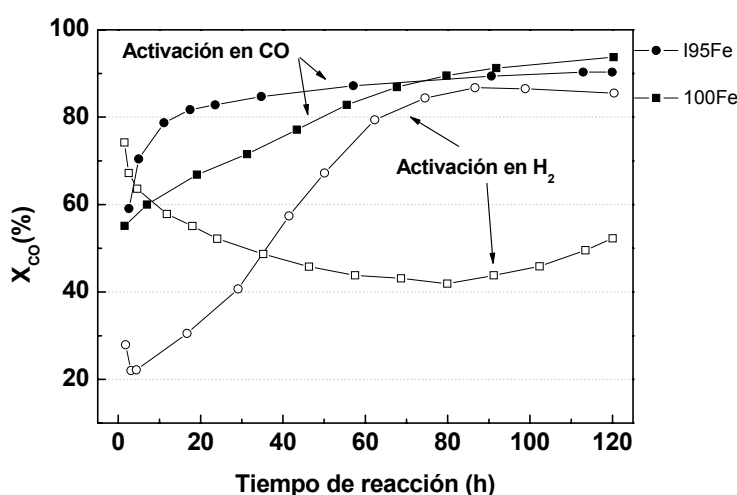


Figura 7. 1. Actividad catalítica de los catalizadores I95Fe y 100Fe (en términos de conversión de CO) en la síntesis FT ($T=573\text{ K}$, $P=1.0\text{ MPa}$, $\text{GHSV}=0.0043\text{ Lg}^{-1}\text{ s}^{-1}$) en función del método de activación (H_2/N_2 (1:2), $5.9\text{ NL}(\text{H}_2)/\text{h g}$ catalizador) y CO/N_2 (1:2) ($5.9\text{ NL}(\text{H}_2)/\text{h g}$ catalizador), y del tiempo de reacción.

La adición de Ce, independientemente del método de pretratamiento, provoca una activación más rápida del catalizador, lo que permite alcanzar antes el régimen estacionario. Incluso en la activación con CO, el régimen estacionario se alcanza 40 h antes que para el catalizador 100Fe, aunque ambos procesos de activación generan catalizadores que alcanzan el mismo nivel de actividad catalítica en el estado estacionario. Este resultado unido a la actividad desarrollada en el Capítulo 6, indica que el efecto del Ce se circunscribe al hecho de que es capaz de formar o estabilizar antes los intermedios de reacción (C_p , carbono polimérico amorfo formado por 2 o 3 átomos de carbono) y no a una mayor dispersión de los centros activos, ya que el catalizador 100Fe finalmente alcanza el mismo nivel de actividad.

Por otro lado, se midió la actividad catalítica de las diferentes muestras una vez transcurridas 120 h de reacción en las mismas condiciones pero a menores temperaturas (493-523 K frente a 573 K) con objeto de estudiar su comportamiento catalítico y la selectividad a las diferentes fracciones de producto en régimen cinético. En la **Figura 7. 2** se muestra la actividad catalítica en la síntesis FT, en términos de conversión de CO, en función del método de activación y frente a la temperatura de reacción. Los resultados obtenidos indican que todos los catalizadores en los que se alcanza el mismo nivel de actividad catalítica en el estado estacionario, presentan propiedades catalíticas similares cuando se disminuye la temperatura de reacción. Así, el catalizador I95Fe, independientemente del método de activación usado y el catalizador 100Fe después de activación en CO, que alcanzan el mismo nivel de actividad catalítica en el estado estacionario, presentan conversiones de CO similares en el rango de temperaturas de 493 a 523 K, mientras que el catalizador 100Fe activado en H_2 no alcanza el mismo nivel de conversión en el estado estacionario que en los casos anteriores presenta menores conversiones de CO

En la **Figura 7. 3** se representan las selectividades a las diferentes fracciones de producto de los catalizadores estudiados, y se comparan al mismo nivel de conversión de CO (17 %), lo que se ha conseguido variando la temperatura de reacción. Uno de los efectos que se observó y se discutió en el

Capítulo 5, es la mayor selectividad a fracciones pesadas que provoca la adición de Ce. Cuando el catalizador 100Fe se activa con CO dicho efecto no se observa y su selectividad a fracciones pesadas es similar al catalizador I95Fe cuando se activa con H_2 y solo ligeramente inferior cuando éste se activa con CO. Estos resultados confirman que la activación con CO del catalizador 100Fe propicia un catalizador similar al I95Fe en el estado estacionario.

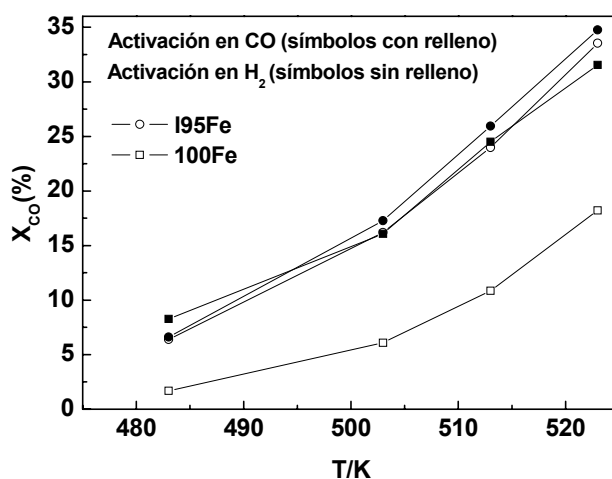


Figura 7. 2. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores (en términos de conversión de CO) en la síntesis FT ($P=1.0$ MPa, $GHSV=0.0043$ $\text{Lg}^{-1}\text{s}^{-1}$) en función de la temperatura de reacción.

Otra de las consecuencias observadas en el estudio de la adición de Ce, llevado a cabo en el capítulo 5, es el aumento en la olefinicidad de los productos en los catalizadores que contenían Ce. En este sentido, se ha comparado en la **Figura 7. 4** la relación α -olefina/n-parafina en el rango de productos que va desde 2 hasta 10 átomos de carbono en función de la conversión de CO. Se ha encontrado que la activación con CO disminuye la olefinicidad de los productos, acercándola a los valores obtenidos para el catalizador 100Fe activado con H_2 . Se reseña el hecho de que la olefinicidad encontrada para el catalizador I95Fe

activado con CO es sensiblemente inferior a la olefinicidad observada para el mismo catalizador activado con H₂.

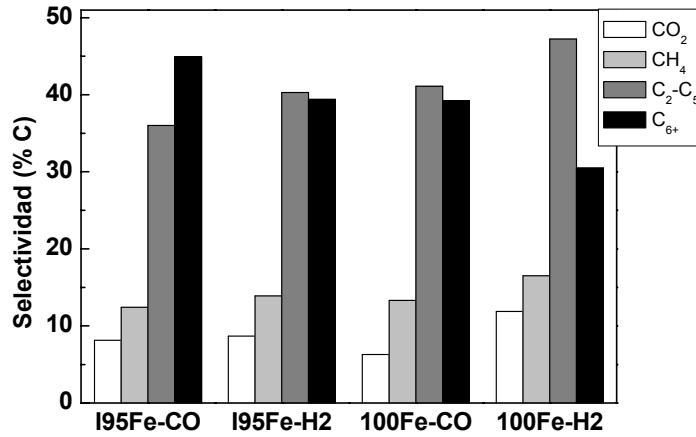


Figura 7. 3. Selectividades a las distintas fracciones de producto comparadas a isoconversión ($X_{CO}=17\%$)

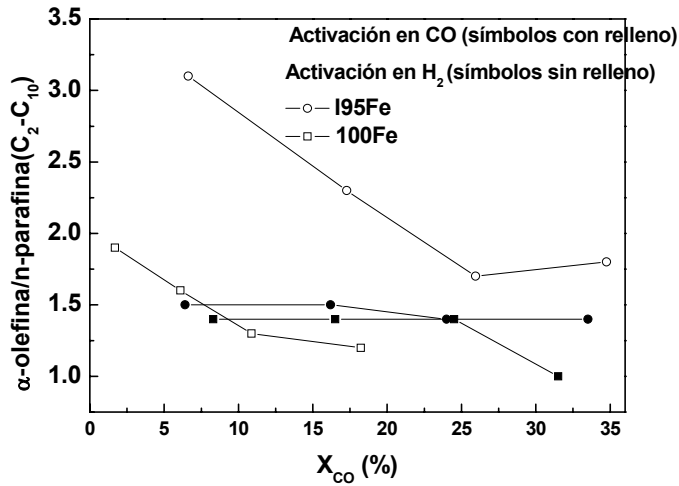


Figura 7. 4. Relación α -olefina/n-parafina en el rango C₂-C₁₀ frente a la conversión de CO para los diferentes catalizadores estudiados.

Efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂

Sobre la base de estos resultados, los futuros estudios de la reacción de hidrogenación de CO₂, se realizarán con una activación previa con CO, ya que el tiempo en el que se alcanza el régimen estacionario se ve sensiblemente reducido en comparación con la activación en H₂. Así, a partir de los resultados obtenidos, el periodo de inducción se alargará durante 30 h para el catalizador I95Fe y durante 70 h para el catalizador 100Fe.

7.4. Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂

En la **Figura 7. 5** se representa la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂ de los catalizadores I95Fe y 100Fe en las condiciones descritas en el Capítulo 3, después de un periodo de inducción en la síntesis FT de 30 y 70 h, respectivamente. Se observa como ambos catalizadores presentan similar actividad en la reacción a lo largo del todo el tiempo en corriente. Además, la conversión de CO₂ se mantiene constante en todo el periodo estudiado y no se encuentra desactivación en ninguno de los catalizadores estudiados.

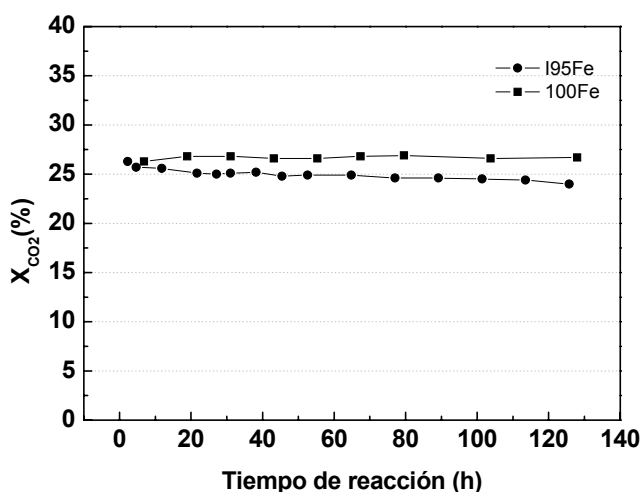


Figura 7. 5. Actividad catalítica de los catalizadores I95Fe y 100Fe (en términos de conversión de CO₂) en la reacción de hidrogenación de CO₂ (T=573 K, P=1.0 MPa, GHSV=0.0043 Lg⁻¹s⁻¹) en función del tiempo de reacción.

Estos resultados confirman el hecho de que una vez los catalizadores I95Fe y 100Fe alcanzan el estado estacionario en la síntesis FT presentan propiedades catalíticas similares no sólo en dicha reacción sino también en la reacción de hidrogenación de CO₂. Si se considera, tal y como establece la bibliografía (3, 4), que la reacción de hidrogenación directa de CO₂ es irrelevante y es necesaria una etapa intermedia de transformación del CO₂ en CO mediante la

Efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2

reacción de WGS, la adición de Ce no provoca un aumento de la velocidad de esta reacción y su efecto se limita a acelerar la activación del catalizador durante la síntesis FT, de forma que se alcanza antes el estado estacionario. Por el contrario, si se considera, tal y como se ha demostrado en el Capítulo 6, que los catalizadores que contienen Ce presentan un enriquecimiento superficial en Ce, después de tratamientos con H_2 y gas de síntesis, la actividad catalítica intrínseca en la reacción de hidrogenación de CO_2 será superior para el catalizador I95Fe con respecto al 100Fe. Sobre esta base, se podría hablar de un efecto promotor del Ce sobre la etapa intermedia limitante de la reacción de WGS. En cualquier caso serían necesarios más experimentos para evaluar el número de centros activos de Fe en cada uno de los catalizadores.

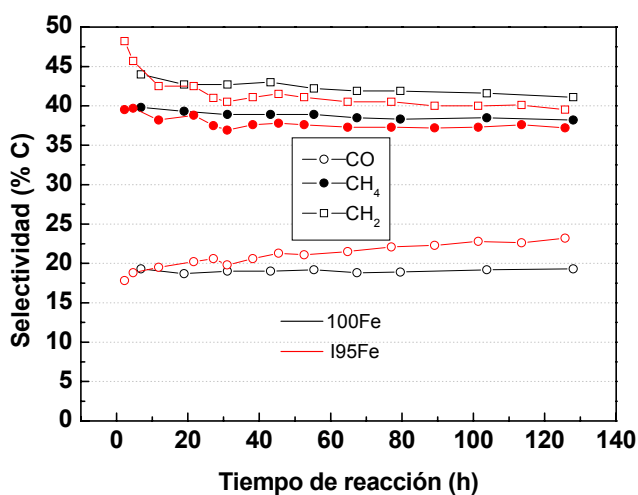


Figura 7. 6. Selectividad a distintas fracciones de producto (CO , $-\text{CH}_2-$ y CH_4) para los catalizadores I95Fe y 100Fe reacción de hidrogenación de CO_2 ($T=573\text{ K}$, $P=1.0\text{ MPa}$, $\text{GHSV}=0.0043\text{ Lg}^{-1}\text{s}^{-1}$) en función del tiempo de reacción.

En la **Figura 7. 6** se presentan las selectividades en la reacción de hidrogenación de CO_2 a distintas fracciones de producto (CO , $-\text{CH}_2-$ y CH_4) en el periodo de reacción estudiado. En general, se mantienen constantes a lo largo de todos los tiempos de reacción y los resultados son prácticamente similares para

ambos catalizadores. Se resalta el hecho de que el catalizador I95Fe, presenta un ligero aumento de la selectividad a CO con el tiempo de reacción en detrimento de las otras fracciones de producto. Dicho aumento no se observa para el catalizador 100Fe.

7.5. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂. Además, se estableció el método de activación más adecuado para la síntesis FT previa a la reacción de hidrogenación de CO₂. Las principales conclusiones obtenidas son:

1. El pretratamiento con CO, previo a la síntesis FT, provoca una activación más rápida de los catalizadores estudiados en relación al pretratamiento con H₂. Por tanto, el CO se usó como gas reductor durante la activación de la síntesis FT como etapa previa a la reacción de hidrogenación de CO₂.

2. Cuando la activación se realizó con CO, el catalizador 100Fe presentó un comportamiento catalítico similar en el estado estacionario de la síntesis FT al catalizador I95Fe, con la única diferencia que lo alcanza 40 h después. Estos resultados delimitan el efecto de la adición de Ce en cuanto que provoca una activación más rápida en la síntesis FT.

3. Los catalizadores 100Fe y I95Fe, después de un periodo de inducción en la síntesis FT en el que ambos alcanzan el estado estacionario, presentan propiedades catalíticas similares en la reacción de hidrogenación de CO₂. La conversión de CO₂ se mantiene constante en todo el periodo estudiado (120 h), y no se observa desactivación ni variaciones importantes en la selectividad a las distintas fracciones de producto en ninguno de los catalizadores estudiados.

7.6. Bibliografía

- 1). Dry, M. E. *J. Chem. Tech. Biotech.* **2001**, 77 43-50.
- 2). Hilaire, S.; Wang, X.; Luo, T.; Gorte, R. J.; Wagner, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 215(1-2), 271-278.
- 3). Riedel, T.; Schaub, G.; Jun, K. W.; Lee, K. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40(5), 1355-1363.
- 4). Krishnamoorthy, S.; Li, A.; Iglesia, E. *Catal. Lett.* **2002**, 80(1-2), 77-86.
- 5). Riedel, T.; Schulz, H.; Schaub, G.; Jun, K. W.; Hwang, J. S.; Lee, K. W. *Top. Catal.* **2003**, 26 (1-4), 41-54.
- 6). Schulz, H.; Schaub, G.; Claeys, M.; Riedel, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186, 215-227.
- 7). O'Brien, R. J.; Xu, L.; Spicer, R.L.; Davis, B. H. *Energy Fuels* **1996**, 10(4), 921.
- 8). Bukur D. B.; Koranne, M.; Lang, X.; Rao, K. R. P. M.; Hwang, J. S. *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, 126, 85.
- 9). Dry, M. E. In *Catalysis-Science and Technology*; Anderson, J. R.; Boudart, M., Eds.; Springer-Verlag: New York; Vol. 1, 159-255, 1981.
- 10). Kölbel, H.; Ralek, M. *Catal. Rev.–Sci. Eng.* **1980**, 21, 225.
- 11). Bukur, D. B.; Lang, X. S.; Ding, Y. J. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 186, 255.
- 12). Kuo, J.C.W., Slurry Fischer-Tropsch/Mobil Two-Stage Process of Converting Syngas to High Octane gasoline, DOE/PC/30022-10, Final Report, June 1983.
- 13). Kuo, J.C.W., Slurry Fischer-Tropsch/Mobil Two-Stage Process of Converting Syngas to High Quality Transportation fuels, DOE/PC/60019-9, Final Report, October 1985

8. Conclusiones

8

Conclusiones generales

Se ha preparado una serie de catalizadores Fe-Ce estudiando, en primer término, el efecto de la concentración de Ce, para posteriormente establecer la proporción de Ce más adecuada y estudiar con tal proporción la metodología de preparación óptima. Todos los sistemas se caracterizaron en su forma de óxido y a continuación se estudiaron en la síntesis Fischer-Tropsch. Además se caracterizaron las posibles fases activas y la superficie de varios catalizadores después de reacción lo que permitió establecer el efecto del Ce y la verdadera naturaleza de la fase activa de Fe. También se ha establecido la implicación de las diferentes especies carbonosas presentes en la superficie del catalizador en la actividad catalítica. Por último, se estudió el efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂. Las principales conclusiones obtenidas en cada capítulo se describen a continuación:

8. 1. Efecto de la adición de Ce en catalizadores de Fe para la síntesis Fischer-Tropsch

(a). Los sólidos preparados por el método de coprecipitación con diferentes concentraciones atómicas de Ce forman disoluciones sólidas en las que el Fe o el Ce se disuelven en estructuras de c-CeO₂ o α-Fe₂O₃, respectivamente. La concentración de cada una de ellas dependerá de la concentración relativa de los iones de Fe y Ce. Para una concentración de Ce igual o mayor del 15 % del total de los átomos metálicos, se observa mayoritariamente la formación de una

disolución sólida con estructura de $c\text{-CeO}_2$. La formación de óxidos mixtos con estructura $c\text{-CeO}_2$ o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es una evidencia directa del desarrollo de una interacción Fe-O-Ce. Los materiales preparados por mezcla física no forman estos óxidos mixtos y presentan propiedades estructurales mezcla de los óxidos puros de $c\text{-CeO}_2$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

(b). La actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch viene determinada por la interacción Fe-O-Ce desarrollada en los precursores óxidos preparados por coprecipitación. En los catalizadores en los que se presenta esta interacción se observa una mayor actividad catalítica en el estado estacionario y un mayor carácter olefínico de los productos formados. La naturaleza exacta de la interacción Fe-Ce en el catalizador final no se puede describir por la interacción Fe-O-Ce, pero el centro catalítico viene evidentemente influenciado por la interacción y, por tanto, es diferente del centro activo desarrollado en los catalizadores preparados por mezcla física. Aquéllos catalizadores en los que la interacción Fe-O-Ce en su forma oxidada se manifiesta en la formación de una disolución sólida con estructura de $c\text{-CeO}_2$ presentan una mayor actividad catalítica por gramo de Fe.

8. 2. Influencia del método de preparación de catalizadores Fe-Ce sobre su actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch

(a). En la serie de óxidos preparados con una concentración atómica de Ce del 5 %, se ha obtenido evidencia experimental que indica que los métodos de preparación en los que se desarrolla un contacto microscópico entre los precursores de Fe y de Ce determinan la formación de sólidos en los que aparecen interacciones Fe-Ce. Se encuentran dos tipos de interacciones Fe-Ce: (i), una de ellas debida a la formación de una disolución sólida con estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la que cationes Ce(IV) se disuelven en dicha estructura, y (ii), otra relacionada con la formación de pequeñas partículas de óxidos de Fe(III) amorfos con estructura similar a la ferrihidrita o pequeñas partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuya sinterización y transformación en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está impedida por la presencia de

microcristales de α - CeO_2 en su superficie. En cualquiera de los dos casos dichas interacciones ocurren a través de la formación de enlaces Fe-O-Ce. El tipo de interacción y la extensión a la que ocurren dependen del método de preparación de cada muestra.

(b). Se detectó la presencia de Ce(III) en la superficie de todos los catalizadores exceptuando el preparado por mezcla física y la muestra 95Fe. Por otro lado, en todas las muestras se observó un enriquecimiento superficial en Ce.

(c). El desarrollo de una interacción Fe-O-Ce, y/o la estabilización de Ce(III) en la superficie de la fase precursora de los catalizadores se relaciona con una activación más rápida del catalizador y una actividad catalítica más elevada en la síntesis FT. La presencia de Ce(III) en la superficie sugiere que la actividad catalítica observada para los catalizadores Fe-Ce estaría relacionada con la formación de un nuevo centro activo en el que las propiedades redox del par Ce(III)/Ce(IV) favorecerían la disociación del CO. Además, la adición de Ce produce un aumento de la olefinicidad de los productos y una mayor selectividad a fracciones pesadas, lo que indica una promoción química similar a la observada para un aditivo básico, aunque otras propiedades características de este tipo de promoción, como es una mayor selectividad a CO_2 , no se observó en estos catalizadores.

8. 3. Evolución de la estructura y de la superficie de catalizadores Fe-Ce durante la síntesis Fischer-Tropsch

(a). La adición de Ce a los catalizadores de Fe provoca un aumento de la actividad catalítica, observada tanto en la activación más rápida para alcanzar el estado estacionario como en el nivel de conversión, siendo este efecto más marcado en el catalizador I95Fe que en su homólogo IC95Fe. Por otro lado, la adición de Ce también produjo una menor actividad en las primeras horas de reacción. Esta menor actividad encontrada en los primeros episodios se relaciona directamente con el retraso del proceso de carburización de los catalizadores que

contienen Ce. Este hecho establece a su vez una relación directa entre el grado de carburización del catalizador y la actividad catalítica en la síntesis FT.

(b). En las primeras horas de reacción se observó un descenso progresivo de la actividad catalítica de todos los catalizadores. Para los catalizadores que contienen Ce este descenso es menos acusado y se relaciona con el proceso de carburización de las fases de hierro. Para el catalizador 100Fe, ya carburizado en el primer tiempo de reacción estudiado, el descenso de la actividad catalítica en las primeras 42 h de reacción se relaciona directamente con la formación de depósitos carbonosos de naturaleza grafitica.

(c). Los catalizadores que contienen Ce una vez carburizados propician la formación de especies poliméricas de 2-3 átomos de carbono (C_β), que se relacionan directamente con la actividad catalítica en la síntesis FT, con independencia de la fase de carburo de Fe presente. En cambio, para el catalizador 100Fe se encuentra un aumento de las especies de C_β y, por tanto, de la actividad catalítica, pero retardada con respecto a los catalizadores que contienen Ce, sólo cuando se produce la evolución de la estructura de Fe_3C a $\chi-Fe_{2.5}C$. Por tanto, los catalizadores que contienen Ce facilitan una activación más rápida del catalizador.

8. 4. Efecto del Ce sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2

(a). Se estableció el método de activación más adecuado para la síntesis FT previa a la reacción de hidrogenación de CO_2 . El pretratamiento con CO, previo a la síntesis FT, provoca una activación más rápida de los catalizadores estudiados en relación al pretratamiento con H_2 . Por esta razón, el CO se usó como gas reductor durante la activación de la síntesis FT como etapa previa a la reacción de hidrogenación de CO_2 .

(b). Cuando la activación se realizó con CO, el catalizador 100Fe presentó un comportamiento catalítico similar en el estado estacionario de la síntesis FT al catalizador 195Fe, con la única diferencia que lo alcanza 40 h después. Estos

resultados delimitan el efecto de la adición de Ce en cuanto que provoca una activación más rápida en la síntesis FT.

(c). Los catalizadores 100Fe y I95Fe, después de un periodo de inducción en la síntesis FT en el que ambos alcanzan el estado estacionario, presentan propiedades catalíticas similares en la reacción de hidrogenación de CO₂. La conversión de CO₂ se mantiene constante en todo el periodo estudiado (120 h), y no se observa desactivación ni variaciones importantes en la selectividad a las distintas fracciones de producto en ninguno de los catalizadores estudiados.

Apéndices

Apéndice 1. Símbolos, letras griegas y acrónimos

Lista de símbolos

A	Fracción de adsorbato	-
b	Fracción de inerte	-
B	Anchura de pico a mitad de altura	-
C	Constante del modelo BET	-
D_{avg}	Diámetro medio de poro según modelo BJH	nm
d	Tamaño medio del cristal	nm
d_g	Diámetro de grano	mm
d_{hkl}	Distancia interplanar	nm
d_r	Diámetro del reactor	mm
E_a	Energía de activación	kJ/mol
E_b	Energía de ligadura	eV
E_c	Energía cinética	eV
E_e	Energía estado excitado de un núcleo radioactivo	eV
E_g	Energía estado fundamental de un núcleo radioactivo	eV
E_γ	Energía cuanto γ emitido de un núcleo radioactivo	eV
F	Fracción de poros abiertos a ambos lados	-
f_{ri}	Factor de respuesta compuesto i en el TCD	cuentas/mol
f	Probabilidad de ocurrencia del efecto Mössbauer	-
H	Desdoblamiento magnético	T
h	Constante de Planck ($6.6262 \cdot 10^{-34}$)	J·s
I	nº de spin nuclear	-
k_p	Velocidad de propagación	mol/s
k_t	Velocidad de terminación	mol/s
K	Constante ecuación Scherrer	-
L_{LC}	Longitud del lecho catalítico	mm
L_p	Longitud de poro	nm
M	Peso atómico	g/át.-g
M^0	Átomo en su estado fundamental	-
M^*	Átomo en su estado fundamental	-
M_i	Cantidad de producto i	mol
m	Masa	uma
m_{cat}	Masa catalizador	g

m_i	subniveles del spin nuclear I	-
n	Número de átomos de carbono	-
n_{CO}	Moles de CO	-
n_{CO_2}	Moles de CO ₂	-
N	Número de acumulaciones	-
N_A	Número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$)	-
Q_i	Caudal volumétrico	L/h
P	Presión	MPa
P_0	Presión de saturación	MPa
R	Constante de los gases ideales (8.31)	J/K·mol
R_{CK}	Radio del core	nm
S_{BET}	Superficie específica BET	m ² /g
S_i	Selectividad hacia el compuesto i	%
T	Temperatura	K
T_r	Tiempo de retención	min
V	Volumen	ml
V_m	Volumen de la monocapa	ml
W_n	Fracción másica de cadenas con n átomos de C	-
X_{co}	Conversión de CO	%
X_{co_2}	Conversión de CO ₂	%
Y_i	velocidad producción compuesto i	mol/h g cat
z	Nº atómico	%

Lista de símbolos en letras griegas

α	Probabilidad de crecimiento de cadena	-
β	Probabilidad de terminación de cadena	-
χ^2	Bondad del ajuste por mínimos cuadrados	-
Δ	Desdoblamiento cuadrupolar	mm/s
δ	Desplazamiento isomérico	mm/s
ε	Coefficiente de extinción	mol/cm ²
2ε	Desplazamiento cuadrupolar	mm/s
ϕ	Función de trabajo (XPS)	eV
ϕ	Fracción molar	-
λ	Longitud de onda	nm
θ	Ángulo de incidencia	°
ρ	Densidad	g/ml


























σ	Área de un átomo o molécula	nm ²
τ	tiempo de vida medio en el estado excitado	s
ν	Frecuencia	s ⁻¹
ω_0	relación molar agua/surfactante	-

Lista de acrónimos

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BTL	<i>Biomass To Liquids</i>
CEF	<i>Central Energy Fund</i>
CUS	Centros coordinativamente insaturados
CG	Cromatógrafo de Gases
COD	<i>Conversion of Olefins to Diesel</i>
CTL	<i>Coal To Liquids</i>
DTA	Análisis Térmico diferencial
EDX	Energía Dispersiva de rayos x
EM	Espectrómetro de Masas
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FID	Detector de Ionización de Llama
FT	Fischer-Tropsch
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i>
HTFT	<i>High Temperature Fischer-Tropsch</i>
ICP-AES	Espectrometría de Emisión atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
GTL	<i>Gas To Liquids</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LPG	Gas Licuado del Petróleo
LTFT	<i>Low Temperature Fischer-Tropsch</i>
PC	Ordenador
SEM	Microscopía Electrónica de barrido
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TGA	Análisis Termogravimétrico
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
TPD	Desorción a Temperatura Programada

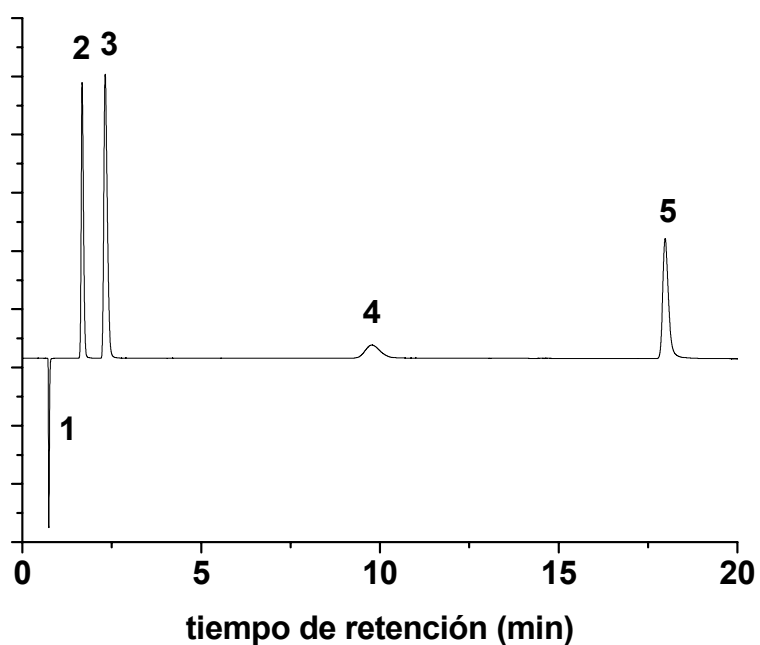
TPDC	Decarburización a Temperatura Programada
TPH	Hidrogenación a Temperatura Programada
TPO	Oxidación a Temperatura Programada
TPSR	Reacción Superficial a Temperatura Programada
TPR	Reducción a Temperatura Programada
TWC	<i>Three Way Catalyst</i>
WGS	<i>Water gas shift</i> (Reacción del gas de agua)
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X

Apéndice 2. Simbología empleada en los diagramas de flujo

 Botella de gas	 Filtro mecánico
 Regulador de flujo másico	 Regulador de presión
 Elemento calefactor	 Válvula de cierre manual
 Válvula antirretorno	 Válvula de alivio
 Controlador de temperatura	 Válvula reguladora de flujo
 Transductor de presión	 Medidor de flujo
 Sensor de presión	 Termopar
 Indicador de presión	 Condensador
 Rotámetro	 Unión tipo T
 Columna cromatográfica	 Tamiz molecular
 Reactor de cuarzo	 Dewar presurizado
 Ordenador	 Cromatógrafo de gases
 Bomba rotatoria	 Bomba turbo-molecular

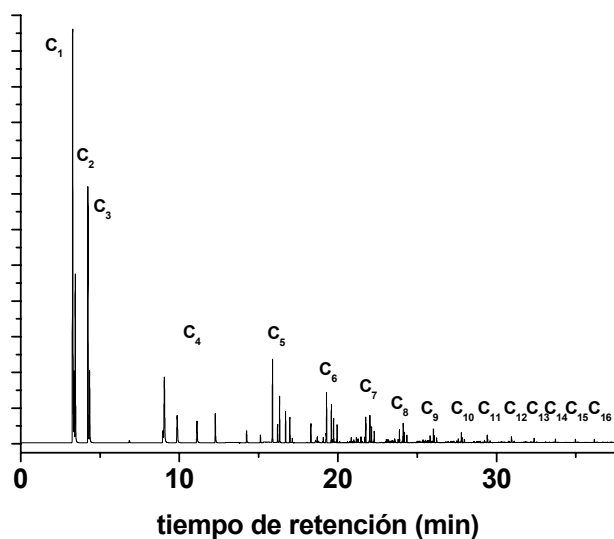
Apéndice 3. Identificación de los productos de reacción mediante cromatografía de gases

Detector TCD

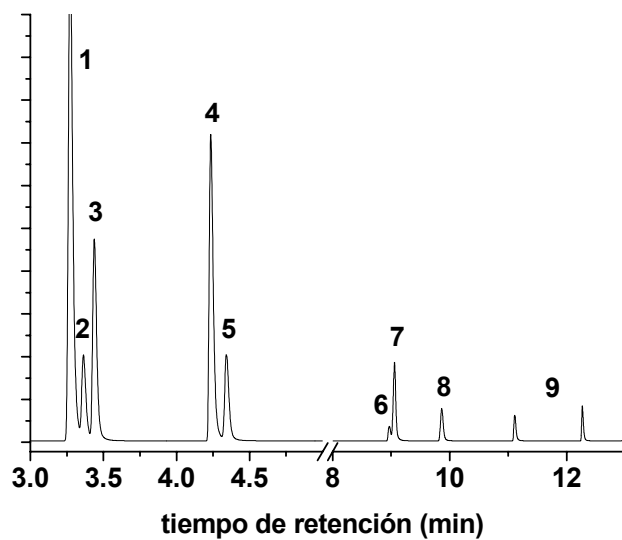


Nº	Producto	T _r (min)
1	hidrógeno	0.73
2	nitrógeno	1.67
3	monóxido de carbono	2.31
4	metano	9.79
5	dióxido de carbono	11.98

Detector FID

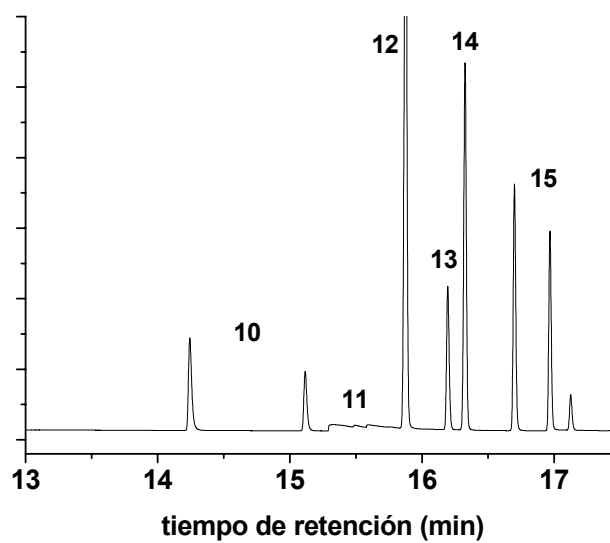


Detector FID (3-13 min)



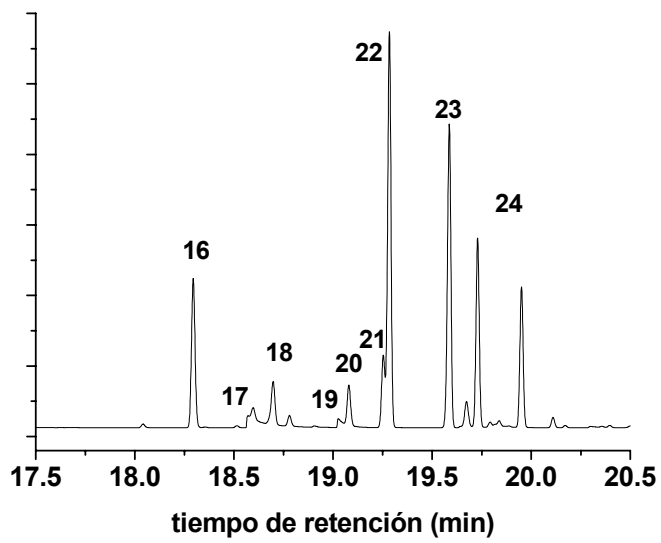
Nº	Producto	T _r (min)
1	metano	3.27
2	etileno	3.36
3	etano	3.44
4	propileno	4.23
5	propano	4.34
6	isobutano	8.97
7	1-buteno	9.06
8	n-butano	9.86
9	i-butenos	10.99-11.66

Detector FID (13-17.5 min)



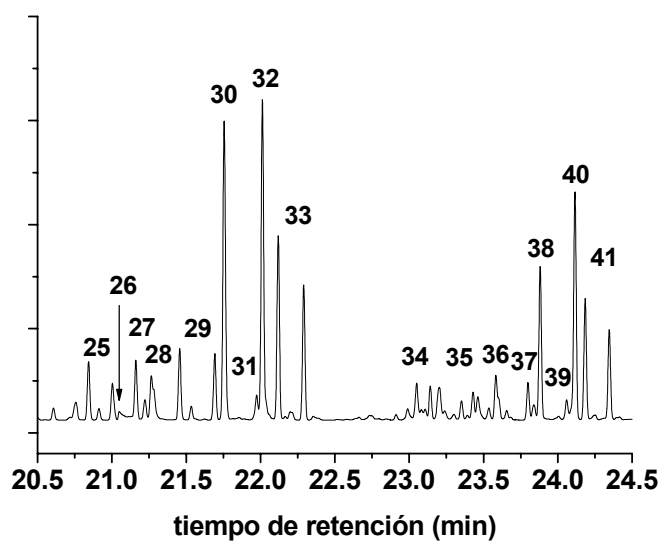
Nº	Producto	T _r (min)
10	i-pentanos	14.11-15.125
11	etanol	15.30
12	1-penteno	15.88
13	i-penteno	16.19
14	n-pentano	16.33
15	i-pentenos	16.64-17.23

Detector FID (17.5-20.5 min)



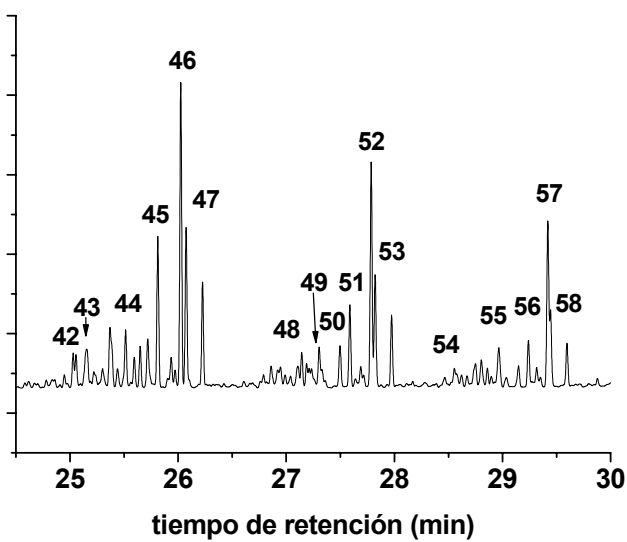
Nº	Producto	T _r (min)
16	i-hexano	18.29
17	propanol	18.57
18	i-hexanos	18.66-18.84
19	1-butanal	19.02
20	i-hexano	19.08
21	i-hexano	19.25
22	1-hexeno	19.28
23	n-hexano	19.59
24	i-hexenos	19.64-20.23

Detector FID (20.5-24.5 min)



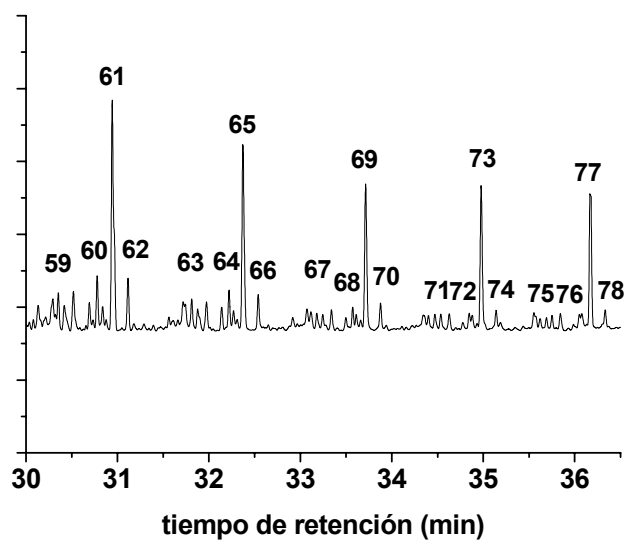
Nº	Producto	T _r (min)		Nº	Producto	T _r (min)
25	i-heptanos	20.53-21.06		35	i-octanos	23.12-23.55
26	1-butanol	21.10		36	1-hexanal	23.60
27	i-heptanos	21.13-21.25		37	i-octanos	23.74-23.86
28	1-pentanal	21.27		38	1-octeno	23.88
29	i-heptanos	21.42-21.72		39	i-octenos	24.05
30	1-hepteno	21.76		40	n-octano	24.11
31	i-hepteno	21.97		41	i-octenos	24.15-24.40
32	n-heptano	22.01				
33	i-heptenos	22.08-22.34				
34	1-pentanol	23.05				

Detector FID (24.5-30 min)



Nº	Producto	T _r (min)		Nº	Producto	T _r (min)
42	i-nonano	25.04		52	n-decano	27.79
43	1-hexanol	25.14		53	i-decenos	27.81-28.04
44	i-nonanos	25.19-25.77		54	1-octanol	28.56
45	1-noneno	25.81		55	i-undecanos	28.63-29.19
46	n-nonano	26.02		56	1-undeceno	29.24
47	i-nonenos	26.10-26.30		57	n-undeceno	29.42
48	i-decanos	26.73-27.27		58	i-undecenos	29.44
49	1-heptanol	27.31				
50	i-decano	27.49				
51	1-deceno	27.59				

Detector FID (30-36.5 min)



Apéndices

Nº	Producto	T _r (min)		Nº	Producto	T _r (min)
59	i-dodecanos	30.06-30.61		69	n-tetradecano	33.71
60	1-dodeceno	30.69		70	i-tetradeceno	33.87
61	n-dodecano	30.94		71	i-pentadecanos	34.25-34.71
62	i-dodeceno	30.96		72	1-pentadeceno	34.77
63	i-tridecanos	31.47-32.18		73	n-pentadecano	34.98
64	1-trideceno	32.22		74	i-pentadeceno	35.14
65	n-tridecano	32.37		75	i-hexadecanos	35.46-35.93
66	i-trideceno	32.54		76	1-hexadeceno	35.99
67	i-tetradecanos	32.83-33.43		77	n-hexadecano	36.17
68	1-tetradeceno	33.57		78	i-hexadeceno	36.32

Apéndice 4. Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral

Chemical structures of coprecipitated Fe-Ce mixed oxides

F. J. Pérez-Alonso, M. López Granados, M. Ojeda, P. Terreros, S. Rojas, T. Herranz, J. L. G. Fierro, M. Gracia and J. R. Gancedo*

Revista: *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 2329-2339.

ABSTRACT

Two series of Fe-Ce catalysts were prepared following two different methods: coprecipitation from Fe and Ce nitrate solutions and physical mixing of pure Fe and Ce precursors. Evidence of the presence of a chemical interaction between Fe and Ce was found in the calcined state of the coprecipitated catalysts. Such evidence was obtained with different techniques (XRD, Laser Raman and Mössbauer spectroscopy, DTA, N₂ isotherms). The Fe-Ce interaction occurs through the formation of hematite-like and cubic ceria-like solid solutions. In the hematite-like solid solution, Ce cations are dissolved in the hematite structure, whereas in the cubic ceria-like solid solution Fe cations are dissolved in the ceria structure. Such interactions were absent in the samples prepared by the physical mixing. It is suggested that the Fe-Ce interaction present in the calcined state results in a strong Fe-Ce interaction in the final catalyst that defines their better catalytic properties. When tested in the Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from CO+H₂ gas mixtures, the coprecipitation method series showed higher CO conversion rates, higher hydrocarbon formation rates, and a higher degree of olefinicity than the pure Fe catalyst sample and than Fe-Ce samples prepared by physical mixing.

Relevance in the Fischer-Tropsch synthesis of the formation of Fe-O-Ce interactions on iron-cerium mixed oxides based catalysts

*F. J. Pérez-Alonso, M. López Granados, M. Ojeda, T. Herranz, S. Rojas, P. Terreros, and J. L. G. Fierro *, M. Gracia and J. R. Gancedo*

Revista: *En preparación.*

ABSTRACT

A series of Fe-Ce mixed oxides (95 at. % Fe- 5 at. % Ce) has been prepared by different methods: coprecipitation, impregnation and physical mixture of Ce and Fe oxides. These solids have been tested in the Fischer-Tropsch Synthesis. The characterization of the catalytic precursors carried out by X-ray diffraction (XRD), Raman, Mössbauer and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies, has demonstrated that several types of Fe-Ce interactions are present in the calcined solids when the preparation method ensures a microscopic contact between Fe and Ce cations in the solid. The interactions take the shape of Fe-O-Ce bridges that can exist either in hematite-like solid solution or in the interphase between Fe oxide covered by microcrystals of Ce oxide. In the case of the hematite-like solid solution, Ce(IV) cations are dissolved in the α -Fe₂O₃ framework. The promotion by Ce of the catalytic properties observed in the final catalysts is directly related with the detection of these Fe-O-Ce bridges in the calcined solids. The Ce promotion results in a larger yield to hydrocarbons, higher production of olefins and a higher selectivity to medium and large size hydrocarbons (larger than 6 carbon atoms) than in catalysts in which none of the Fe-O-Ce bridges are present. It is proposed that the Ce promotion is due to the presence of Fe⁰-Ce(III) ensembles in the final catalysts arising from the initial Fe-O-Ce bridges.

Evolution of bulk structure and surface species of iron-cerium based catalysts during the Fischer-Tropsch synthesis

F. J. Pérez-Alonso, T. Herranz, S. Rojas, M. López Granados, M. Ojeda, P. Terreros, J. L. G. Fierro, M. Gracia and J. R. Gancedo*

Revista: *En preparación.*

ABSTRACT

Two Fe-Ce catalysts were prepared by wet impregnation of Ce to iron oxo-hydroxide and α -Fe₂O₃ respectively. The performance of the catalysts in the production of hydrocarbons via the Fischer Tropsch Synthesis (FTS) was investigated and compared with pure α -Fe₂O₃ catalyst. It can be observed that the behaviour of the different catalysts changed throughout the FTS. Therefore, catalyst were recovered at different times on stream (TOS), carefully passivated and characterized by different techniques. During the first episodes all catalysts displayed a decreasing in their FT activity. For the non-promoted catalyst, the CO conversion started to increase when the Fe₃C phase evolved to χ -Fe_{2.5}C. It is precisely over such particular carbide phase that polymerized hydrocarbon (C_β) formation is promoted. The addition of Ce to the iron oxide resulted in solids displaying higher BET surface area. Besides, these samples displayed a higher FT activity at long TOS. Besides also Ce addition facilitated the formation of C_β previous to Fe₃C evolved into χ -Fe_{2.5}C and then their FT activity started to increase before.

