



## Estudio comparativo de actividad y selectividad en la Síntesis de Fischer-Tropsch utilizando catalizadores “semi-modelo” de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

María Florencia Rochetti Yharour<sup>1\*</sup>, Ignacio Omar Pérez De Berti<sup>1</sup>, María Virginia Cagnoli<sup>1</sup>, Gina Pecchi<sup>2</sup>, José Fernando Bengoa<sup>1,3</sup>, Sergio Gustavo Marchetti<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)- Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 47 Nro. 257, CP 1900, La Plata, Argentina

<sup>2</sup> Dpto. de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción (UdeC), Calle Edmundo Larenas 129, CP 4030000, Concepción, Chile.

<sup>3</sup> Comisión de Investigaciones Científicas Buenos Aires (CICBA), Calle 526 entre 10 y 11, CP 1900, La Plata, Argentina

\*E-mail: florencia.ry@hotmail.com.ar

**Palabras Claves:** Síntesis de Fischer-Tropsch; Nanopartículas de Ferrita de cobalto; SBA-15.

---

### Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto promotor del Co sobre el Fe en la Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) con un catalizador “semi-modelo” de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (de  $6,3 \pm 1,3$  nm) soportadas sobre SBA-15 modificada (de  $11,7 \pm 2,3$  nm de diámetro de poro), controlando el tamaño medio y el ancho de la distribución de la fase activa, de forma que estas variables no afecten la actividad y selectividad en la SFT.

Para ello se impregnó el soporte con las nanopartículas, se lo activó y utilizó como catalizador en la SFT a 603 K y 21 atm de presión total. Los resultados catalíticos fueron luego comparados con aquellos alcanzados con un catalizador sin promover. Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas de adsorción de  $\text{N}_2$ , TEM, DLS-QELS y espectroscopía Mössbauer, entre otras. El sistema resultó activo en la reacción presentando una elevada producción de hidrocarburos, un valor de conversión del 55 % que se mantiene en el tiempo con una baja producción de metano ( $\sim 10$  %). Los presentes resultados indican que esta metodología de síntesis permite obtener catalizadores “semi-modelo” para estudiar la influencia del Co en ausencia de efectos de “sensibilidad a la estructura”.

---

### Abstract

The promoter effect of Co on Fe in the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) with a "semi-model" catalyst based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles ( $6.3 \pm 1.3$  nm) supported on modified SBA-15 ( $11.7 \pm 2.3$  nm pore diameter) is studied in this work, controlling the average size and the width distribution of the active phase. In this way these variables do not affect the activity and selectivity in the FTS.

For this purpose, the support was impregnated with nanoparticles, then activated and used as catalyst in the FTS at 603 K and 21 atm. The catalytic results were compared with those achieved with a catalyst without promoting. The samples were characterized by several techniques like  $\text{N}_2$  adsorption, TEM, DLS-QELS, and Mössbauer spectroscopy. The system was active in the reaction showing high hydrocarbon production, a conversion of 55 %, which remains constant in the reaction time with low methane production ( $\sim 10$  %). These results indicate that the synthesis methodology used allowed us to obtain "semi-model" catalysts in order to study the Co influence in the absence of "sensitivity to structure" effects.

---

---

## Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) es un proceso utilizado para producir hidrocarburos a partir de gas de síntesis (una mezcla de  $H_2$  y  $CO$ ) [1]. Cuando el Fe se utiliza como catalizador, conjuntamente con la SFT, ocurre la reacción de “Water-Gas Shift”, que consume  $CO$  y agua (producida en la SFT) y genera  $H_2$  adicional y  $CO_2$ . Dentro de los promotores más utilizados, el Co aumenta la actividad global del catalizador y mejora la selectividad hacia hidrocarburos en el rango del diesel. Este fenómeno depende de una gran cantidad de variables tales como las metodologías preparativas, el proceso de activación empleado y las variables operativas aplicadas durante la reacción catalítica, entre otras. Por otro lado, resultados recientes evidencian que la SFT, utilizando catalizadores soportados de Fe y Co, es una reacción catalítica heterogénea donde la actividad del sólido es función del tamaño de cristal de la fase activa [2-5], generalmente en el rango de 1 a 10 nm. Por ello, si se pretende evaluar el efecto promotor del Co sobre el Fe resulta de fundamental importancia conocer cómo estos deben interaccionar entre sí, controlando al mismo tiempo el tamaño de cristal para que las conclusiones no se encuentren distorsionadas por efectos de “sensibilidad a la estructura”. Una alternativa para abordar esta tarea consiste en utilizar catalizadores modelo compuestos de nanopartículas (NPs) de un determinado tamaño con una distribución muy estrecha. Por lo tanto, si se lograran depositar estas NPs presintetizadas sobre un soporte mesoporoso adecuado, conservando sus características estructurales durante las etapas de preparación y activación, se podría disponer de catalizadores que permitieran determinar con certeza qué tipo de interacción debe conseguirse entre el Fe y los promotores para que estos cumplan de una manera óptima con su función. Es por esto que se plantea como objetivo estudiar el efecto promotor del Co sobre el Fe en la SFT utilizando un catalizador “semi-modelo” obtenido por deposición de NPs de  $CoFe_2O_4$  presintetizadas sobre un soporte mesoporoso de SBA-15 (denominado  $CoFe_2O_4/SBA-15$ ) y comparar los resultados con un catalizador sin promover ( $\gamma-Fe_2O_3/SBA-15$ ) [6].

## Experimental

### *Síntesis de las NPs de $CoFe_2O_4$ .*

La síntesis se llevó a cabo a partir de la descomposición térmica de acetilacetonatos de Fe(III) y Co(II) en una relación molar 2:1 [7]. En un balón de 3 bocas, una mezcla de  $Co(acac)_2$ , 1,2-hexadecanodiol, ácido oleico, oleilamina y fenil éter se calentó, con agitación magnética constante, hasta 413 K. Una vez alcanzado este valor, desde una ampolla de compensación se dejó gotear una solución de  $Fe(acac)_3$  en fenil éter. Se mantuvo a 413 K durante 80 min y luego se elevó rápidamente la temperatura hasta llegar a ebullición, para mantenerse a reflujo durante 35 min. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se agregó etanol, para aislar por centrifugación (6000 rpm durante 10 min) el precipitado negro oleoso resultante. Estas NPs fueron purificadas mediante sucesivos lavados. Primero se las resuspendió en hexano, centrifugando restos sólidos incapaces de suspenderse. Luego se precipitaron con etanol nuevamente, centrifugando en las mismas condiciones que se mencionaron y finalmente se las redispersó en hexano. Se conservaron refrigeradas en heladera para evitar pérdidas de solvente por evaporación.

### *Síntesis del soporte mesoporoso SBA-15.*

La SBA-15 fue sintetizada usando el co-polímero Pluronic P123 como agente directriz de la estructura y triisopropilbenceno (TIPB) para expandir la micela [8]. En primer lugar se disolvió Pluronic P123 y  $NH_4F$  en  $HCl$  1,30 M, y se llevó a un baño termostático. Se mantuvo a 287 K con agitación mecánica durante 1 hora. A continuación se agregó una mezcla de TEOS (tetraetilortosilicato) y TIPB. La reacción se conservó a 287 K con agitación mecánica por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, se trasvasó a un autoclave y se llevó a 373 K por un período de 48 h. Luego se filtró y se lavó con etanol/ $H_2O$ . Se secó a 333 K en vacío durante 24 h. Finalmente se calcinó en

corriente de aire desde temperatura ambiente hasta 823 K (2 K/min;  $Q_{\text{aire}} = 150 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) permaneciendo a esta temperatura durante 5 h.

#### *Preparación del catalizador “semi-modelo” $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SBA-15}$ .*

El esquema de preparación del catalizador fue el siguiente: se embebió al soporte seco con un exceso de hexano durante unos minutos para llenar sus poros de solvente. Luego se le agregó un volumen de suspensión de NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  suficiente para lograr una concentración de Fe de un 10 % p/p. Esta mezcla se llevó a rotavapor y se eliminó el hexano de manera gradual, de modo tal de lograr que la concentración de la mezcla aumente lentamente y las NPs ingresen en los canales de la SBA-15. El sólido obtenido se secó en vacío a 333 K. Para la SFT, el precursor fue activado “in situ” calentándolo bajo flujo de  $\text{N}_2$  desde temperatura ambiente hasta 553 K (8 K/min;  $Q_{\text{N}_2} = 150 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) permaneciendo 45 min a esta temperatura, para eliminar el ácido oleico que recubre a las NPs. Luego se enfrió y se calentó hasta 683 K en flujo de  $\text{H}_2$  puro (10 K/min;  $Q_{\text{H}_2} = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ).

#### *2.4 Caracterización de los sólidos.*

Las muestras fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Dispersión de Luz Dinámica/Dispersión de Luz Quasi Elástica (DLS-QELS), Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS), Análisis Termogravimétrico (TGA), Reducción a Temperatura Programada (TPR), adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K y Espectroscopía Mössbauer. Además se cuantificó mediante espectrofotometría UV-VISIBLE al Co y al Fe (en NPs en suspensión y en precursores) a través de la formación de los complejos  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  y  $\text{Fe}(\text{o-fenantrolina})_3^{+2}$ , respectivamente.

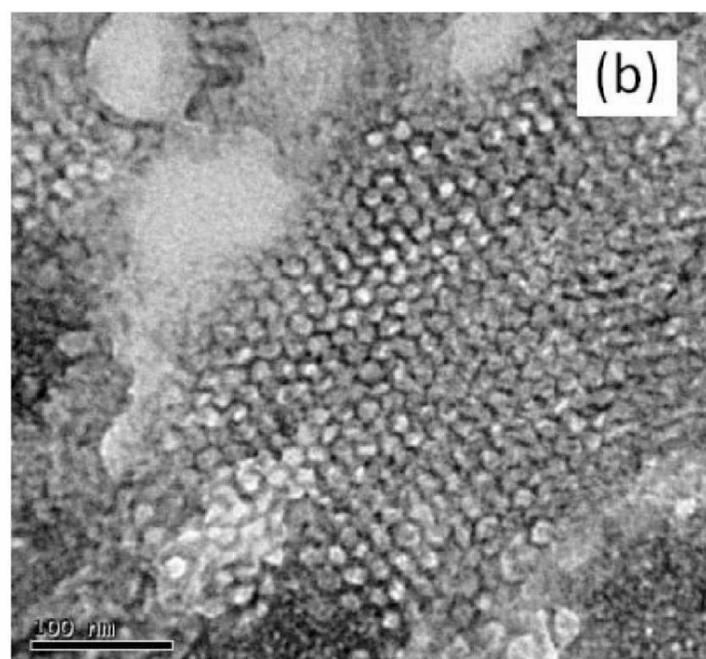
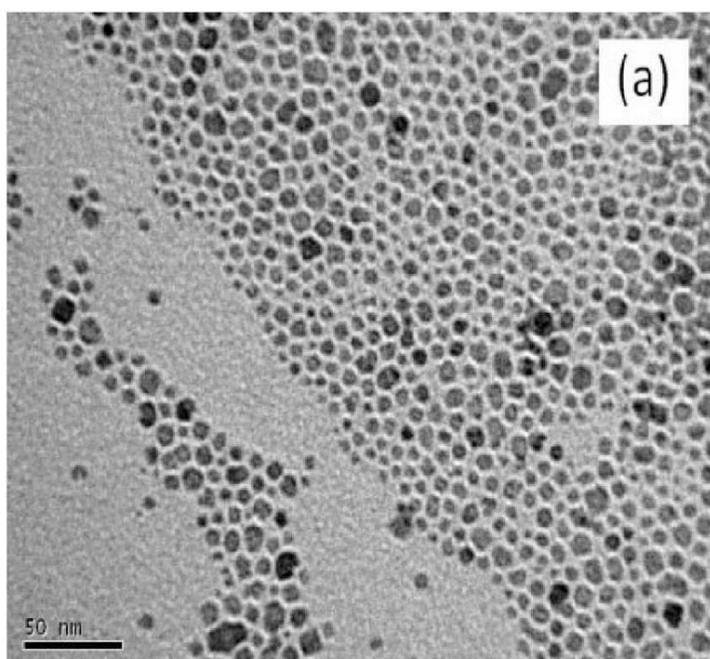
#### *2.5 Medidas de actividad y selectividad.*

El test catalítico se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable a 603 K y a una presión total de 21 atm durante 48 h. Se alimentó con una mezcla de  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ . Los productos de reacción fueron analizados “on line” con un cromatógrafo gaseoso CG-Konik (con FID y columna GS-gaspro 30 m x 0,32 mm). Se trabajó con una velocidad espacial de  $300 \text{ h}^{-1}$  (400 mg y  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Con fines comparativos, los resultados se contrastaron con un sistema idéntico de NPs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de igual tamaño (5,7 nm) sin promover [6].

## **Resultados y discusión**

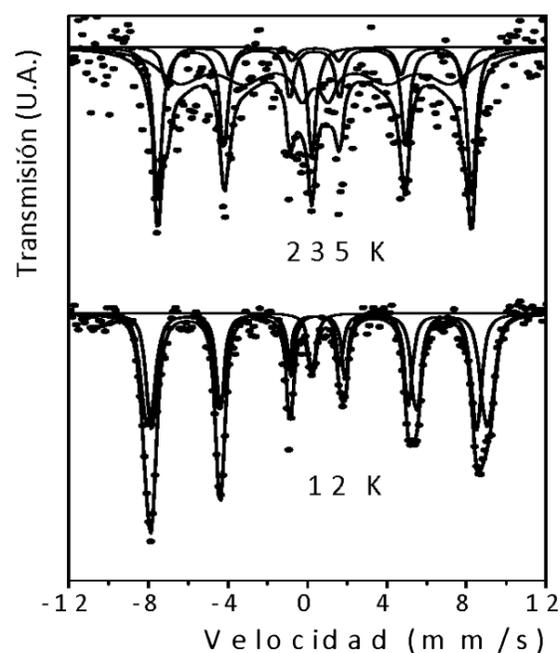
Tanto el tamaño de las NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  como el diámetro de poro del soporte fueron determinados por microscopía TEM (Figura 1), siendo el diámetro medio de las NPs de  $6,3 \pm 1,3 \text{ nm}$  mientras que el tamaño de poro del soporte resultó ser de  $11,7 \pm 2,3 \text{ nm}$ . El tamaño de partícula reportado fue producto del conteo estadístico de 500 partículas y este valor encontrado fue confirmado por DLS-QELS.

En la imagen TEM del soporte puede apreciarse la estructura hexagonal de los poros de la SBA-15. Además, a partir de los resultados de las técnicas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K y SAXS (no mostrados), pudo confirmarse una estructura mesoporosa ordenada. Las isotermas de adsorción-desorción obtenidas son típicas de una SBA-15 (de tipo IV con histéresis H1) permitiendo determinar un área superficial específica BET de  $599 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro total de  $1,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



**Figura 1:** Micrografía TEM de las NPs (a) y del soporte (b).

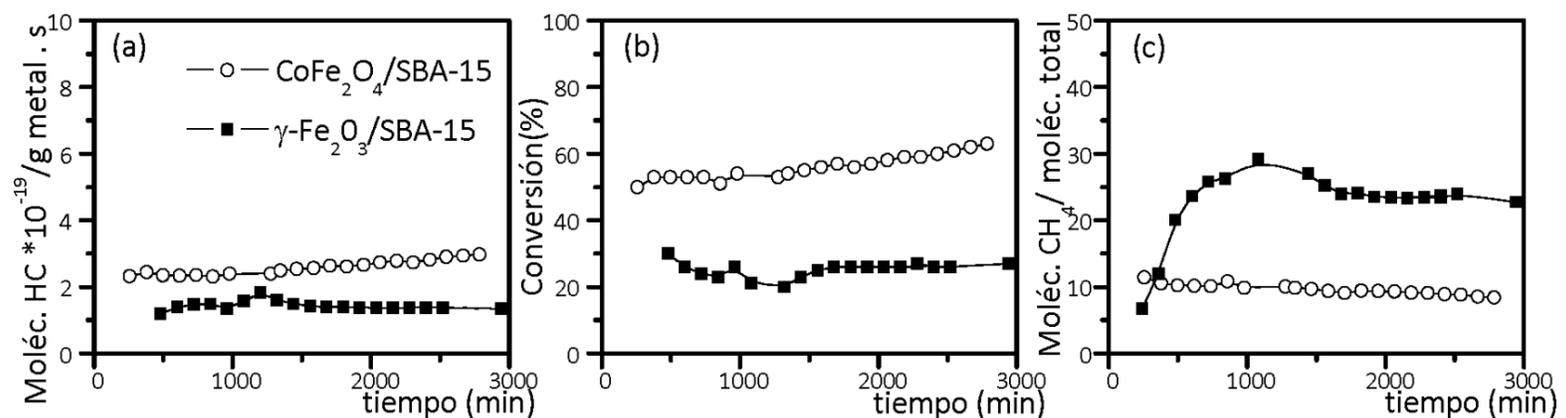
Con el propósito de establecer las especies de Fe presentes en las NPs presintetizadas, se midieron los espectros Mössbauer a 12 y 235 K. Del análisis de los parámetros hiperfinos producidos por los ajustes de ambos espectros, se pudo evidenciar la presencia de iones  $\text{Fe}^{3+}$  ubicados en los sitios tetraédricos y octaédricos de una espinela cúbica de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de pequeño tamaño de partícula más alguna impureza paramagnética de  $\text{Fe}^{3+}$  o a estos iones superficiales coordinados con el ácido oleico. La aparición del fondo curvado en el espectro a 235 K es típica de una muestra cuyo régimen magnético dinámico se encuentra parcialmente bloqueado (propio de muestras de pequeño tamaño de partícula).



**Figura 2:** Espectros Mössbauer de NPs.

La temperatura de activación del precursor se estableció a partir de un ensayo de TPR del mismo con  $\text{H}_2$  puro, mientras que la temperatura de eliminación de la capa de ácido oleico se determinó mediante un TGA de las NPs en atmósfera de aire/He (no mostrados).

La Figura 3 muestra los resultados de los tests catalíticos obtenidos con ambos catalizadores “modelo”. En la Figura 3(a) se observa que la producción de hidrocarburos con  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SBA-15}$  fue mayor a la obtenida con el sistema de NPs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en las mismas condiciones de reacción, siendo este valor aproximadamente constante a lo largo del tiempo de reacción. La Figura 3(b) muestra que la conversión de CO del sistema con Co fue elevada, de alrededor del 55 %, estable con el tiempo de reacción y mayor al alcanzado con el sistema de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ . Finalmente, en la Figura 3(c) se ve una selectividad a metano del orden del 10 % (considerada baja para la SFT) y menor al valor obtenido sin el Co. La relación olefinas/parafinas (no mostrada) es considerablemente menor que con el sistema sin promover.



**Figura 3:** Moléculas de hidrocarburos producidos por gramo de metal por segundo (a), conversión de CO (%) (b) y selectividad a CH<sub>4</sub> (%) (c) vs. tiempo de reacción (T= 603 K, P= 21 atm).

## Conclusiones

En el presente trabajo se logró sintetizar y caracterizar un catalizador de Fe promovido con Co soportado sobre un sólido mesoporoso de SBA-15. A partir de la espectroscopía Mössbauer se observó la presencia de la especie Fe<sup>3+</sup> en las NPs de ferrita de Co. Las micrografías TEM permitieron determinar un diámetro medio de  $6,3 \pm 1,3$  nm, que fue corroborado por DLS-QELS. El catalizador promovido resultó activo en la SFT a 603 K y 21 atm de presión total, obteniéndose elevadas producciones a hidrocarburos, altas conversiones de CO (del orden del 55 %) y bajo porcentaje de metano (producto indeseado). Todos estos resultados, demostraron las bondades de la presencia del Co como promotor del Fe en La SFT.

A partir de los resultados obtenidos, se puede demostrar que es posible sintetizar catalizadores “semi-modelo” para ser utilizados en estudios básicos del efecto promotor del Co sobre el Fe en ausencia de efectos de “sensibilidad a la estructura”.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero de UNLP (Proyecto X-571) que permitió el desarrollo de este trabajo.

## Referencias

- [1] B. H. Davis, M. L. Occelli, (Eds.), Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis., Elsevier (2007).
- [2] E. I. Mabaso, E. van Steen, M. Claeys; DGMK Tagungsbericht 4 (2006) 93-100.
- [3] L. A. Cano, M. V. Cagnoli, N. A. Fellenz, J. F. Bengoa, N. G. Gallegos, A. M. Alvarez, S. G. Marchetti; Applied Catalysis. A 379 (2010) 105-110.
- [4] P. B. Radstake, J. P. den Breejen, G. L. Bezemer, J. H. Bitter, K. P. de Jong, V. Frøseth, A. Holmen; Stud. Surf. Sci. Catal. 167 (2007) 85-90.
- [5] G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. J. van Dillen, K. P. de Jong; Journal of the American Chemical Society 128 (12) (2006) 3956-3964.
- [6] I.O. Pérez De Berti, Preparación y caracterización de catalizadores semi-modelo de Fischer-Tropsch utilizando nanopartículas presintetizadas, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2013).
- [7] Q. Song, Z. J. Zhang; Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 6164-6168.
- [8] L. Cao, T. Man, M. Kruk; Chemistry of Materials 21 (2009) 1144-1153.