

PUESTA A PUNTO DE UN EQUIPO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA BASICIDAD DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS, MEDIANTE LA DESCOMPOSICIÓN DE ISOPROPANOL.

Reale, Natalia R., Yarza, Florencia, Cano, Leonardo A. y Cagnoli, María Virginia

CINDECA, CONICET, CICPBA, UNLP, Fac. Ciencias Exactas, Calle 47, N°. 257, 1900, La Plata, Argentina. Tel. +54 221 4210711; Fax. +54 221 4211353; mavic@quimica.unlp.edu.ar.

INTRODUCCIÓN

La Síntesis de Fischer–Tropsch (SFT) es un proceso industrial usado para producir hidrocarburos a partir de gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO) [1]. Diferentes metales son activos como catalizadores en la SFT, aunque el Co y el Fe son los más usados comercialmente para este proceso [2]. Los catalizadores de Fe precipitados o fundidos se prefieren frente a los de Co , ya que, entre otras cosas, resultan más selectivos hacia alquenos. Por otro lado, el uso de catalizadores metálicos soportados en la SFT ha sido profundamente estudiado en los últimos años [3, 4]. Sin embargo un catalizador soportado, selectivo a olefinas livianas y con una aceptable actividad, es un tema aún no resuelto. Dichos catalizadores deberán tener una estrecha distribución de tamaños de cristal, condición esencial para incrementar la selectividad del catalizador [5] y una adecuada basicidad, la cual no solamente favorece la selectividad a la producción de olefinas, sino también aumenta la actividad del catalizador [6]. Una manera de obtener una distribución estrecha de tamaño de cristal de Fe consiste en localizar los cristales de Fe dentro de los canales del sólido mesoporoso. El sólido mesoporoso SBA-15 parece cumplir con todas esas condiciones ya que tiene una distribución estrecha de tamaño de cristal, con arreglo hexagonal [7], propiedades estructurales que indican que la SBA-15 es un sólido apropiado para llevar adelante los requerimientos del soporte, dado que si el hierro entra en el interior de los canales, se obtendrá una distribución estrecha de tamaños de cristal en el rango deseado. Por otro lado, el elevado espesor de pared que presenta este sólido, le confiere una alta estabilidad térmica e hidrotérmica que permite llevar adelante todos los pasos preparativos. Los metales alcalinos han sido ampliamente estudiados como promotores para aumentar la actividad y selectividad en la hidrogenación de CO , además en contacto con un metal de transición puede alterar las energías de enlace y la capacidad de adsorción de las moléculas [8]. De acuerdo con Lee y col. [9] la velocidad de disociación de CO y la dispersión del metal activo sobre el soporte se ven incrementados por la presencia de un promotor alcalino. Metales alcalinos del primer grupo de la tabla periódica, tales como: Li , Na , K , Rb y Cs son los más usados como promotores en la SFT [10]. Tres cationes alcalinos, Li , K

y Cs, fueron elegidos con el propósito de dar diferente efecto promotor al catalizador de hierro. Por lo tanto se presenta la síntesis y caracterización de tres soportes mesoporosos modificados Li/SBA 15, K/SBA 15, Cs/SBA 15, los cuales serán potencialmente usados en la SFT.

El objetivo del presente trabajo consiste en preparar y caracterizar nuevos soportes de catalizadores de hierro usando promotores alcalinos, con el propósito de incrementar la actividad y selectividad en la Síntesis de Fischer-Tropsch.

EXPERIMENTAL

Preparación de la muestra

El soporte SBA-15 fue sintetizado de acuerdo a la metodología de Zhao y col. [7] usando copolímero tribloque Pluronic P123 (EO20-PO70-EO20) como agente director de la estructura y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio. La SBA-15 modificada con metales alcalinos fue preparada usando la misma metodología que se describió antes. La única diferencia fue que el CsNO₃ o KNO₃ o LiNO₃ fueron agregados con el P123 y el sólido final no fue recuperado por filtración y lavado. El agua remanente en el gel de síntesis fue eliminada por evaporación a 333K en vacío. La cantidad de metal alcalino en cada caso fue calculada en función de mantener una relación atómica M / Si = 0.0125. Los sólidos fueron denominados Li-SBA-15, K-SBA-15 y Cs-SBA-15.

Caracterización de las muestras

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos (DRX) a bajos ángulos, adsorción de N₂ (BET), espectroscopia de absorción atómica, desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD) y test de isopropanol.

La difracción de rayos X fue realizada en un equipo Shimadzu, modelo XD3A, usando radiación de Cu K α generada a 40 kV y 40 mA en el rango de $2\theta = 0.5-90^\circ$ con pasos de 0.02° .

Las propiedades texturales, área superficial específica (Sg), volumen específico de poro (Vp) y diámetro de poro (Dp), fueron medidos en un equipo Micromeritics ASAP 2020 V1.02 E.

El contenido de metal alcalino de los sólidos fue determinado por absorción en un equipo AA/AE Spectrophotometer 457 de Laboratorio Instrumentación Inc. Las muestras fueron atacadas con mezcla de HCl y HF hasta completa disolución y luego fueron tratadas de acuerdo a métodos convencionales para esta técnica.

El análisis TPD-CO₂ fue llevado a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (2.54 cm d.e.). Las muestras fueron activadas en corriente de Ar (20 cm³/min) a 973K durante 2 h. Luego una corriente de CO₂/Ar (8:100) se hizo pasar por la muestra durante 5 minutos y fue purgada

con Ar puro para eliminar el CO₂. Luego de esto, el sólido fue calentado en corriente de Ar con una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta 973K con el propósito de desorber el CO₂. Esta corriente de gas fue mezclada con una corriente de H₂ (20 cm³/min) y pasada a través de un catalizador de Ni/SiO₂ a 673 K para convertir el CO₂ en CH₄ el cual fue cuantificado usando detector FID. De esta manera se determinó la cantidad de CO₂ absorbido.

Dentro de las reacciones más estudiadas, la descomposición de isopropanol parece ser una de las más útiles para investigar las propiedades ácido-base de los sitios catalíticos de óxidos metálicos. Así, los catalizadores pueden clasificarse según sea su tendencia a producir deshidratación ó deshidrogenación de isopropanol a propeno o acetona respectivamente. Así, se utilizó la reacción de descomposición del Isopropanol para la evaluación de los sitios ácidos débiles y/o básicos de los sólidos promovidos soportados sobre SBA-15, para lo cual se puso a punto un equipo experimental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

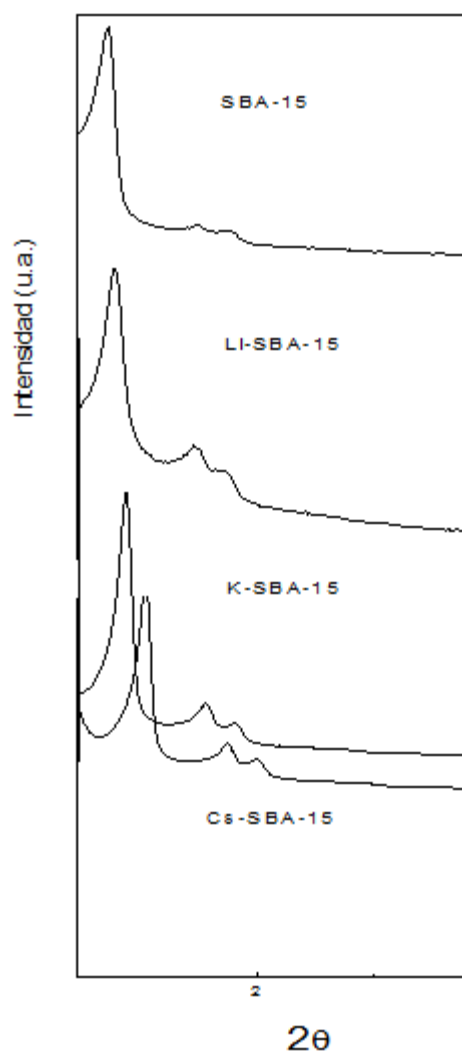
La estructura hexagonal porosa del sólido SBA-15 tiene un diagrama característico de DRX a bajos ángulos. De acuerdo con la literatura, hay tres líneas de difracción a $2\theta = 0.9, 1.6$ y 1.8° correspondiendo a los planos (100), (110) y (200), asociados con la simetría hexagonal de la SBA-15 [7]. Los diagramas de rayos X a bajos ángulos de la SBA-15 y los soportes impregnados Li-SBA-15, K-SBA-15 y Cs-SBA-15 se muestran en la Figura 1. Las tres líneas descritas antes se pueden diferenciar claramente en el difractograma. La intensidad de la primera línea (plano 100) da idea de la alta simetría de los sólidos obtenidos, y la presencia de dos picos a altos ángulos muestra una alta frecuencia en la estructura. La posición de los picos en el difractograma es prácticamente coincidente, con aquellos publicados en la literatura, los cuales muestran que no hay mayores cambios en la estructura del sólido luego de incorporar los metales alcalinos. Solamente en los sólidos SBA-15 dopados, la posición del pico más intenso muestra un ligero corrimiento hacia ángulos más grandes comparado con el sólido sin dopar. Teniendo en cuenta que la posición del pico en el plano 100 está inversamente relacionado a la distancia interplanar, se concluye que la introducción de los metales alcalinos produce la contracción de la estructura. Otros autores han reportado resultados similares [11].

Los resultados de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos sintetizados, denotan isothermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos con una distribución estrecha de diámetro de poros. Además todos los sólidos exhiben histéresis tipo H1, que es característica de materiales mesoporosos con forma y tamaño de poro uniformes. El fuerte aumento en la adsorción de N₂ hasta aproximadamente la saturación y la ligera distorsión en los valores del "loop" de histéresis (más notable para el caso de Li-SBA-15) presumirían una ligera tendencia del tipo de histéresis H1 hacia el tipo H3 [12]. Sin embargo, en los tres sólidos dopados no se observaron diferencias significativas con respecto a los sólidos no dopados, así se puede concluir que la adición de metales alcalinos no trae consecuencias sobre la forma de los poros y su distribución estrecha de tamaños. A partir de las isothermas BET, se calcularon los valores del área superficial específica (S_g), volumen de poro (V_p), radio de poro (r_p) y espesor de pared (t) de los canales.

En la Tabla 1, se muestran los valores de la superficie específica entre 400 y 700 m²/g, volúmenes de poro entre 0.6 y 1 cm³ y radios de poro próximos a 40 Å, valores tópicos para este tipo de sólido mesoporoso. Comparando los valores obtenidos para el sólido SBA-15 no dopado respecto del dopado, se puede observar que las

Muestra	S _g (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	r _p (Å)	t (Å)
SBA-15	893	1.09	41	68
Li-SBA-15	653	0.98	40	23
K-SBA-15	529	0.75	41	21
Cs-SBA-15	435	0.61	35	28

Tabla 1



diferencias no son muy grandes y están en el rango de los valores esperados para estos sólidos. La disminución más importante en valores de S_g y V_p se observan para Cs-SBA-15, tal vez debido al mayor tamaño del catión alcalino. Además, en la Tabla 1, se muestra que los valores de radio de poro no han disminuido de la misma manera que el volumen específico y el área superficial

específica. Esto indicaría que cuando se adicionan metales alcalinos, se produce un llenado parcial de los canales. Por otro lado, el espesor de pared estimado para el soporte es sustancialmente menor que el computado para la SBA-15 no dopada. Esto es debido a la contracción de los parámetros de la red acompañado por un cambio despreciable en el radio de poro. Es posible especular que la incorporación del metal alcalino contrae las paredes de los canales. Resultados similares fueron reportados por Zhang y col. [11]. La figura 2 muestra las curvas de desorción a temperatura programada para cada soporte dopado con la deconvolución apropiada usando un ajuste no lineal por cuadrados mínimos con dos picos Gaussianos. Se puede observar que el termograma del sólido SBA-15 no dopado no presenta picos de desorción de CO₂ y su línea de base fue usada para deducir de cada diagrama de los soportes dopados. Esto denota la ausencia de sitios básicos de Lewis en los sólidos no dopados, como fue reportado en la literatura [13].

Los termogramas de los tres soportes dopados presentan dos picos correspondientes a la desorción de CO₂ a relativamente bajas temperaturas en el rango 340-380 y 380-460 K. Estos

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

Tabla 2

$(-q_0)$: Carga parcial negativa de oxígeno en los óxidos de metales alcalinos.

T: Temperatura máxima del pico de desorción.

W: Ancho del pico de desorción a la mitad de su altura.

A₂/A₁: Relación de áreas del Segundo al primer pico de desorción.

$\mu\text{moles}_{\text{tot}}/\text{g}_{\text{MA}}$: Micromoles totales de CO₂ absorbidos por gramo de metal alcalino.

D_M(%): Dispersión del metal alcalino.

picos corresponden a CO₂ adsorbido en sitios básicos con diferente fuerza de adsorción que serán llamados sitios de fuerza débil e intermedia. Mientras que, como fue mencionada la SBA-15 no dopada no posee ninguno de esos sitios, ellos deben ser atribuidos a la presencia de metales alcalinos del Grupo 1 de la tabla periódica localizados en la superficie del soporte, en coincidencia con reportes previos [14].

En la Tabla 2 se puede observar que el soporte con mayor cantidad de sitios básicos superficiales totales por gramo de metal alcalino es Li-SBA-15, esta cantidad es aproximadamente 20 veces mayor que en K-SBA-15 y 170 veces mayor que en Cs-SBA-15.

Estos resultados no pueden ser explicados a partir del contenido másico de metal alcalino, ya que los contenidos de K y Cs son aproximadamente 4 y 20 veces mayores que el de Li respectivamente. La adsorción de CO_2 sobre metales alcalinos o alcalino térreos tiene lugar bajo diferentes especies: bicarbonato, carbonatos unidentados y carbonatos bidentados [7-10].

Los diferentes tipos de adsorción revelan la diferente naturaleza química de los átomos oxigenados. Así, para la formación de los carbonatos unidentados es necesaria la presencia de O^{2-} aislados, los que suelen estar presentes en bordes y vértices de pequeños cristales. Los carbonatos bidentados se forman sobre sitios pares de ácido de Lewis/ base de Brönsted ($\text{M}^{+n}\text{-O}^{2-}$). Finalmente, las especies

bicarbonato se relacionan con las especies hidroxilo superficiales, las que resultan ser las más lábiles de las tres especies. En general, el siguiente orden por fuerza es propuesto para los sitios básicos superficiales: aislados O^{2-} > pares $\text{M}^{+n}\text{-O}^{2-}$ > grupos OH. Aunque en el presente trabajo estas especies no han sido identificadas, es sabido que una molécula de CO_2 se adsorbe sobre un átomo de metal alcalino. De esta manera, si la cantidad total de moléculas de CO_2 adsorbidas por gramo de sólido está relacionada al número total de metal alcalino por gramo de sólido, un valor equivalente a la dispersión podría obtenerse. Este valor sería independiente de la cantidad de metal alcalino agregado a la muestra. En Tabla 2 se observa que la muestra Li-SBA-15 tiene un valor de dispersión tres veces mayor que el de K-SBA-15 y 7 veces mayor que el de la muestra de Cs-SBA-15. Estas diferencias pueden ser atribuidas al mayor grado de aglomeración de las especies cuando el tamaño de los cationes alcalinos es mayor y/o al incremento de la cantidad de iones alcalinos localizados dentro de las paredes de la SBA-15 (las cuales son inaccesibles a las moléculas de CO_2). La localización de una fracción

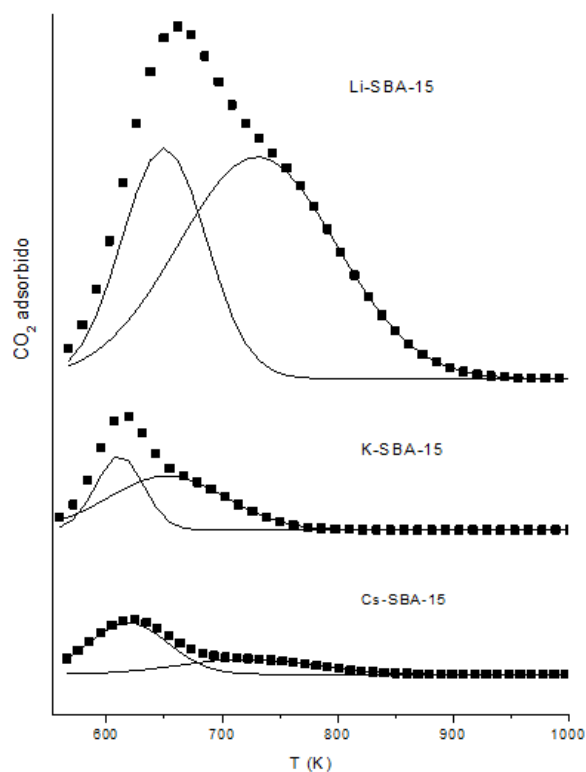


Figura 2

de metal alcalino dentro de las paredes de la SBA-15 es coherente con los parámetros de red y con la mayor densidad de la SBA-15 dopada.

La temperatura máxima y el ancho del pico a mitad de altura se utilizaron para obtener el calor de desorción de CO₂. Un aumento en esos valores indica un mayor calor de desorción y por lo tanto una mayor fuerza básica de los sitios donde el CO₂ se ha adsorbido [11].

La basicidad de los óxidos superficiales está generalmente relacionada con las propiedades electrodonoras de los aniones oxígeno combinados, así, cuando la carga parcial negativa de estos aniones oxígeno combinados aumenta, el óxido resultante será más básico. En este sentido, la carga parcial negativa del oxígeno ($-q_0$ en Tabla 2) indicaría las propiedades electrodonoras, en óxidos con un solo componente. Estos valores $-q_0$ fueron calculados utilizando el principio de ecuación de electronegatividades [12], se puede observar una disminución de $-q_0$ cuando la masa atómica aumenta. Sin embargo, comparando los tres soportes obtenidos en este trabajo, contrariamente a lo esperado se puede observar que el sólido dopado con Li presenta la mayor fuerza básica para ambos sitios débiles y medios. Muchos autores [23, 30] han encontrado que el Li genera más sitios básicos y de mayor fuerza que lo esperado, cuando es usado como dopante de un sólido.

La muestra K-SBA-15 ha adsorbido 8 veces mayor cantidad de CO₂ por gramo de carga metálica que Cs-SBA-15; sin embargo, tiene un contenido de metal 5.4 veces menor. Además, ambos tipos de sitios generados por el K son más débiles que los producidos por Cs, ya que sus picos de desorción son agudos y aparecen a menores temperaturas que aquellos correspondientes a Cs-SBA-15. Estos resultados han sido reportados por otros autores [31].

Otro resultado es que las muestras Li-SBA-15 y K-SBA-15 tienen una población de sitios de fuerza media que es dos veces la población de sitios débiles (A_2/A_1 en Tabla 2), mientras que en Cs-SBA-15 esta situación se invierte.

En el presente trabajo se puede observar que si bien generamos sitios básicos superficiales en la SBA-15 a partir del agregado de metales alcalinos, las propiedades estructurales del soporte se mantienen.

El orden establecido a partir del test de isopropanol corroboraron los resultados obtenidos hasta ahora resultando, por el número total de sitios: $Li \gg K \cong Cs$ y el orden por fuerza básica de ambos tipos de sitios: $Li > Cs > K$.

CONCLUSIONES

Se sintetizó SBA-15 dopada con diferentes metales alcalinos preservando las características estructurales del sólido mesoporoso.

La introducción del metal alcalino dentro de los canales del sólido no produce cambios significativos en las propiedades estructurales y texturales de la SBA-15, solamente se evidencia una densificación en las paredes de los canales.

La incorporación de metales alcalinos en el soporte genera sitios básicos de fuerza débil y media que no están presentes en la SBA 15 no dopada.

De acuerdo al metal alcalino usado, el orden establecido por el número total de sitios es: $\text{Li} \gg \text{K} \cong \text{Cs}$, mientras que el orden por fuerza para ambos tipos de sitios (débil e intermedia) es: $\text{Li} > \text{Cs} > \text{K}$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Steynberg, M. Dry (Eds.), Fischer–Tropsch Technology, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [2] M. Luo, H. Hamdeh, B.H. Davis, Fischer-Trpsch Synthesis: Catalyst activation of low alpha iron catalyst, Catal. Today 140 (2009) 127-134.
- [3] M.A. Vannice, The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals, J. Catal. 37 (1975) 449-461.
- [4] C.H. Bartholomew, Recent Developments in Fischer-Tropsch Catalysis, in: L. Guzzi (Ed.), New trends in CO activation, Studies in Surface Science and Catalysts, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 158-224.
- [5] M.A. Mc Donald, D.A. Storm, M. Boudart, Hydrocarbon Synthesis from carbon monoxide-hydrogen on supported iron: Effect of particle size and interstitials, J. Catal. 102 (1986) 386-400.
- [6] M. Luo, R.J. O'Brien, S. Bao, B.H. Davis, Fischer-Tropsch synthesis: Induction and steady-state activity of high-alpha potassium promoted iron catalysts, Appl. Catal. 239 (2003) 111-120.
- [7] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024-6036.
- [8] C. Wang, L. Xu, Q. Wang, Review of Directly Producing Light Olefins via CO Hydrogenation, Journal of Natural Gas Chemistry 12(2003)10-16.
- [9] G. van der Lee, V. Ponec, On some problems of selectivity in syngas reactions on the group of VIII metals, Catal Rev, Sci Eng, 29 (1987) 183-218.
- [10] W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R.J. O'Brien, M. Luo, B.H. Davis, Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts, Applied Catalysis 236(2002) 77-89.
- [11] T. Zhang, R. Wang, W. Geng, X. Li, Q. Qi, Y. He, S. Wang, Study on humidity sensing properties based on composite materials of Li-doped mesoporous silica A-SBA-15, Sens. Actuators B Chem. 128 (2008) 482-487.
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [13] S. Yang, W. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, Iron-catalyzed propylene epoxidation by nitrous oxide: Effect of boron on structure and catalytic behavior of alkali metal ion-modified FeOx/SBA-15, Journal of Catalysis 254 (2008) 251-262.
- [14] J.H. Zhu, Y. Chun, Y. Wang, Q.H. Xu, New unusually strong solid basic material derived from KL zeolite impregnated with KNO₃, Materials Letters 33 (1997) 207-210.