



Facultad de Química
Departamento de Química Inorgánica



Instituto de Ciencia de
Materiales de Sevilla

**Optimización de Sistemas Catalíticos de Co Activos
para la Síntesis de Fischer-Tropsch:
Efecto de la Adición de un Segundo Metal, la
Estructuración del Soporte y el Anclaje del Metal a la
Superficie**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Sevilla.

Fdo. Francisco Jesús Platero Moreno

DIRECTORES

Fdo: Alfonso Caballero Martínez

Fdo: Gerardo Colón Ibáñez

Sevilla, 2023

De bien nacido es ser agradecido, y por eso lo primero que quiero hacer es expresar mi gratitud a todas las personas que me han acompañado y apoyado durante este viaje.

Gracias a mis directores, Alfonso y Gerardo, por su apoyo, confianza e inestimable ayuda durante esta etapa.

Gracias al resto de componentes del grupo de investigación, Juan Pedro y Rosa, y al resto de compañeros y técnicos del centro por vuestro cariño y apoyo.

Gracias a Jean-Luc y Bénédicte, y al resto de componentes de sus grupos de investigación por acogerme durante mi periodo de estancia en vuestros centros de investigación. En especial, quiero agradecer a Almudena, por su hospitalidad y ayuda para hacer más fácil mi adaptación, muchas gracias.

Gracias a todos los PhD, Postdocs y todos aquellos que, aunque sea de forma temporal, compartieron conmigo algún momento en el laboratorio. En especial quiero agradecer a Alberto, por ser quien me enseñó a desenvolverse en el laboratorio cuando empezaba, por todos sus consejos y por su cariño. Y como no, por encima de todo gracias a Ángeles, la que fue mi compañera inseparable durante casi todos estos años, ya para siempre mi hermana mayor, y sin la que esto no hubiera sido lo mismo. Siempre haremos uno entre los dos cabe. Muchas gracias por todo.

Gracias a todos mis amigos que tuvieron que aguantarme durante estos años cuando caía en la desmotivación y siguieron ahí apoyándome.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia. A mis padres, porque sin duda gracias ellos estoy hoy aquí escribiendo esto. Por su apoyo y amor infinito e incondicional, su ayuda en los momentos difíciles, por ser los referentes en mi vida. A mis dos hermanos, Iván y Ángel, por todo, porque ni esta etapa, ni la vida en general tendría los mismos alicientes sin ellos. Muchas gracias.

¿De qué sirve conseguir algo si no tienes con quien compartirlo?

Muchas gracias a todos de corazón.

Índice

1. Introducción	9
1.1 Contexto energético actual	13
1.2 Procesos XTL	16
1.3 Síntesis de Fischer-Tropsch.....	20
1.3.1 Marco histórico.....	20
1.3.2 Mecanismo de reacción y reacciones secundarias	23
1.3.3 Distribución de productos	28
1.3.4 Catalizadores.....	30
1.3.4.1 Catalizadores basados en Co.....	31
1.3.4.2 Catalizadores de Co soportados en Al ₂ O ₃	33
1.3.4.3 Catalizadores de Co soportados en TiO ₂	34
1.3.4.4 Soportes mesoporosos de TiO ₂	36
1.3.4.5 Efecto del uso de promotores	37
1.4 Objetivos propuestos y organización de la Tesis.....	39
1.5 Referencias Bibliográficas.....	40
2. Experimental	55
2.1 Preparación de los sistemas catalíticos	59
2.1.1 Síntesis de los soportes mesoporosos de TiO ₂	59
2.1.2 Adición de la fase metálica	61
2.1.3.1 Impregnación hasta humedad incipiente	61
2.1.3.2 Intercambio iónico	62
2.2 Técnicas de caracterización	64
2.2.1 Difracción de Rayos-X.....	64
2.2.2 Difracción de Rayos-X a Bajo Ángulo	66
2.2.3 Fisisorción de Nitrógeno.....	68
2.2.4 Quimisorción de Hidrógeno.....	71
2.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	72
2.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido (STEM)	74
2.2.7 Espectroscopía Raman	77
2.2.8 Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).....	78
2.2.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	79
2.2.10 Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el Infrarrojo (DRIFTS)	82

2.3 Estudio de la actividad catalítica	84
2.4 Referencias Bibliográficas.....	86
3. Estudio de sistemas monometálicos de Co/Al₂O₃ y Co/TiO₂ para la síntesis de Fischer-Topsch.....	89
3.1 Introducción.....	93
3.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos.....	94
3.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales.....	94
3.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos	98
3.2.3 Estudio de la dispersión metálica.....	103
3.3 Estudio de la actividad catalítica	108
3.4 Conclusiones.....	113
3.5 Referencias Bibliográficas.....	115
4. Estudio de sistemas de cobalto soportados en TiO₂ mesoporoso de alta superficie	121
4.1 Introducción.....	125
4.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos.....	126
4.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales.....	126
4.2.2 Estudio de la reducibilidad y las propiedades superficiales	134
4.3 Estudio de la actividad catalítica	138
4.4 Conclusiones.....	144
4.5 Referencias Bibliográficas.....	145
5. Estudio de sistemas catalíticos de Co/TiO₂ funcionalizados para la síntesis de Fischer-Tropsch	149
5.1 Introducción.....	153
5.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos.....	154
5.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales.....	154
5.2.2 Estudio de la reducibilidad y tamaño de partícula de cobalto	158
5.2.3 Propiedades superficiales y dispersión metálica.....	161
5.3 Estudio de la actividad catalítica	166
5.4 Caracterización <i>in situ/operando</i> y post reacción.....	170
5.5 Conclusiones.....	174
5.5 Referencias Bibliográfica	176
6. Estudio del efecto promotor del rutenio en sistemas bimetálicos CoRu/TiO₂..	183
6.1 Introducción.....	187
6.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos.....	188
6.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales.....	188

6.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos	190
6.2.3 Estudio de la dispersión metálica.....	194
6.3 Estudio de la actividad catalítica	200
6.4 Caracterización <i>in situ/operando</i> y post reacción.....	203
6.5 Conclusiones.....	210
6.6 Referencias Bibliográficas.....	212
7. Estudio del efecto promotor del rutenio en sistemas bimetálicos CoRu/Al₂O₃	217
7.1 Introducción.....	221
7.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos.....	222
7.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales.....	222
7.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos	226
7.2.3 Estudio de la dispersión metálica.....	230
7.3 Estudio de la actividad catalítica	237
7.4 Caracterización <i>in situ/operando</i> y post reacción.....	241
7.5 Conclusiones.....	245
7.6 Referencias Bibliográficas.....	246
8. Conclusiones generales.....	251
8.1 Conclusiones Generales.....	253

1. Introducción

Capítulo 1. Introducción

1.1 Contexto energético actual

1.2 Procesos XTL

1.3 Síntesis de Fischer-Tropsch

1.3.1 Marco histórico

1.3.2 Mecanismo de reacción y reacciones secundarias

1.3.3 Distribución de productos

1.3.4 Catalizadores

1.3.4.1 Catalizadores basados en Co

1.3.4.2 Catalizadores de Co soportados en Al_2O_3

1.3.4.3 Catalizadores de Co soportados en TiO_2

1.3.4.4 Soportes mesoestructurados de TiO_2

1.3.4.5 Efecto del uso de promotores

1.4 Objetivos propuestos y organización de la tesis

1.5 Referencias bibliográficas

1. Introducción

En este primer capítulo introductorio de la Tesis Doctoral se pretende hacer un repaso de la situación energética global actual, centrándonos especialmente en la importancia de los procesos XTL (*Coal-To-Liquids*, CTL; *Gas-To-Liquids*, GTL; y *Biomass-To-Liquid*, BTL) como una alternativa al petróleo para la producción de combustibles líquidos, hidrocarburos y demás productos químicos de alto valor añadido. A continuación, se describirán las principales características de la etapa determinante de estos procesos, que es la transformación de gas síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) en hidrocarburos pesados, conocido como síntesis de Fischer-Tropsch, sobre el estudio de la cual se centra la presente Tesis. Finalmente, se llevará a cabo una exhaustiva revisión bibliográfica de los estudios realizados sobre el uso de soportes, metales como fase activa, promotores, condiciones de reacción y desactivación de los sistemas catalíticos para la Síntesis de Fischer-Tropsch (FTS).

1.1 Contexto energético actual

La actual situación energética mundial se encuentra en una clara etapa de transición. En las últimas décadas, la producción de energía se ha convertido en un tema que suscita cierta preocupación a los expertos. El rápido crecimiento de la población mundial, que alcanzó los 8.000 millones de personas en noviembre de 2022, y cuya estimación tasa en un total de 9.700 millones en 2050¹, unido al cada vez mayor desarrollo industrial y tecnológico, hace que la demanda energética aumente notablemente cada año. Este nivel de desarrollo de la sociedad implicará un incremento en el uso de los recursos energéticos en las próximas décadas.

Durante la primera mitad siglo XX, el desarrollo de tecnologías para la explotación de los combustibles fósiles, ha establecido un marco energético basado mayoritariamente en el aprovechamiento de los mismos. Actualmente, el petróleo sigue siendo la principal fuente de obtención de combustibles y productos químicos de valor añadido,

representando aproximadamente el 32 % del consumo de energías primarias en el mundo² (**Figura 1.1**). Sin embargo, el petróleo es un recurso natural limitado. Para algunos expertos, ya se ha alcanzado el límite o pico del consumo de petróleo, por lo que nos encontraríamos en un período en el que este debe empezar a escasear. Según el *International Energy Outlook 2021* (IEO2021) de la *Energy Information Administration* (EIA) de EE. UU., se espera que el suministro global de crudo de petróleo, sea adecuado para satisfacer la demanda mundial de combustibles líquidos hasta 2050.³ Una medida frecuentemente citada de la disponibilidad futura de recursos es la relación reservas-producción, que se calcula dividiendo el volumen de las reservas probadas totales por el volumen del consumo anual actual. Sin embargo, esta medida es engañosa. Las reservas probadas son un concepto contable que se basa en proyectos conocidos y no es una medida adecuada para juzgar la disponibilidad total de recursos a largo plazo. Con el tiempo, las reservas globales probablemente aumentarán a medida que las nuevas tecnologías aumenten la producción en los campos existentes y se desarrollen nuevos proyectos.

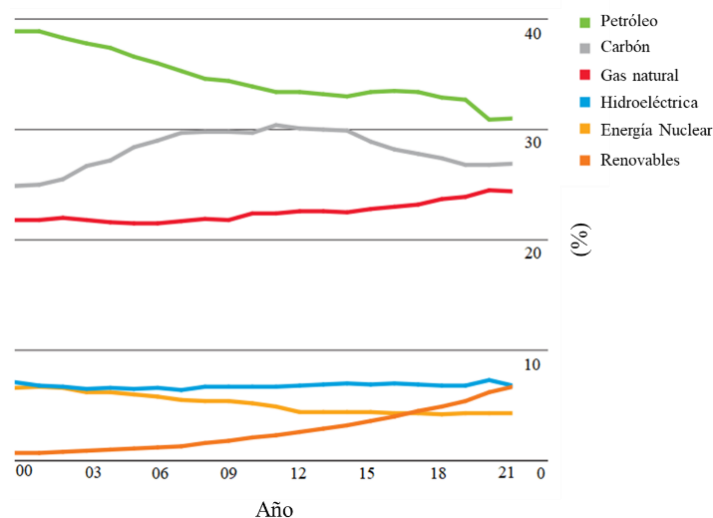


Figura 1.1 Evolución del consumo de energías primarias a nivel mundial.²

De cualquier forma, existe un aspecto común en cualquier predicción y es que el petróleo es un recurso limitado, lo que unido a los problemas medioambientales que suscita su explotación, y el aumento de su precio en los últimos años (**Figura 1.2**), hace que las economías de los diferentes países deban adaptarse al desarrollo de consumos energéticos más diversos, eficientes y verdes, como ponen de manifiesto las cada vez más exigentes legislaciones medioambientales.

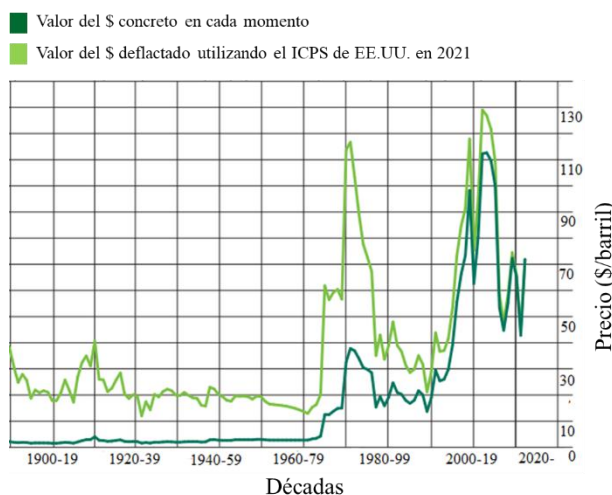


Figura 1.2 Evolución histórica del precio del crudo.²

Dentro de este contexto, los principales esfuerzos se centran en el desarrollo del H₂ como vector energético en el futuro.^{4,5,6,7} El hidrógeno es un combustible versátil y de combustión limpia que tiene el potencial de desempeñar un papel importante en la transición hacia un futuro energético sostenible. A medida que el mundo busca reducir las emisiones de carbono y combatir el cambio climático, el hidrógeno emerge como una alternativa prometedora a los combustibles fósiles tradicionales. Sin embargo, el lento desarrollo de esta tecnología, unido a una red de infraestructuras diseñada para la explotación de combustibles fósiles, las cuales deberían ser renovadas para la producción, transporte y almacenamiento de hidrógeno, hace necesario el desarrollo de otras vías que satisfagan la demanda de combustibles. De forma paralela, se está realizando un importante esfuerzo por la implantación de las diferentes tecnologías renovables, cuyo uso ha crecido exponencialmente en la última década (**Figura 1.1**). Aun así, estas tecnologías exigen de recursos naturales: agua, viento, luz solar, etc., que no permiten siempre una producción energética constante, por lo que se recurre a la aplicación complementaria de las fuentes de obtención de energía tradicionales.

En este sentido, la producción de combustibles líquidos sintéticos a partir de materias primas carbonosas, denominados como procesos XTL, se presenta como una vía prometedora en la transición energética del petróleo al H₂ y las energías renovables.

1.2 Procesos XTL

Los procesos XTL agrupan un conjunto de reacciones y operaciones químicas avanzadas, que transforman una fuente de materia prima carbonosa en diferentes tipos de combustibles líquidos y productos químicos de alto valor añadido con interés industrial.^{8,9,10} La X, hace referencia a la fuente de materia prima utilizada en el proceso, siendo estas el carbón (CTL, *Coal-To-Liquid*), el gas natural (GTL, *Gas-To-Liquid*) o la biomasa (BTL, *Biomass-To-Liquid*). A diferencia del procesado del crudo del petróleo, a través de estos procesos se obtiene una mezcla limpia de hidrocarburos, libre de azufre, aromáticos y compuestos nitrogenados.

Actualmente solo se utilizan el carbón y el gas natural como materias primas en plantas industriales que operan con esta tecnología. El estudio del uso de biomasa como materia prima es más reciente y aún se encuentra en una fase más primitiva de desarrollo. El uso de biomasa presenta la ventaja de su origen renovable, además de presentar un balance de producción de CO₂ casi nulo al final del proceso, siendo por tanto la materia prima menos contaminante de las tres. Sin embargo, el proceso está limitado por la cantidad de biomasa que puede ser almacenada en un lugar concreto. Además, tiene el inconveniente de un tratamiento complejo, que deriva en que las plantas BTL sólo puedan transformar una tercera parte del carbón contenido en la biomasa en combustibles líquidos.^{11,12} Por otro lado, el uso del carbón como materia prima continúa en la actualidad debido a su elevada disponibilidad local en algunos países. Sin embargo, esta es sin duda la materia prima más contaminante de las tres, ya que produce compuestos como CO₂, metano, benceno, fenoles y alquitrán en el primer paso de gasificación del proceso.

En la actualidad, la producción de combustibles líquidos a partir de gas natural es el proceso que mayor interés está suscitando, y se espera que adquiera una gran importancia en el sector energético, convirtiéndose la tecnología GTL en un proceso esencial.^{13,14,15,16} Así, el gas natural, compuesto por una mezcla de hidrocarburos ligeros, principalmente metano, está adquiriendo un gran interés como materia prima para estos procesos debido a su carácter menos contaminante que el carbón y al descubrimiento de

numerosas reservas del mismo a finales del siglo pasado. Estas reservas se denominan no convencionales, ya que el gas no se encuentra en bolsas bajo la superficie, bien junto a yacimientos de petróleo (gas asociado), bien solo (gas libre). Este gas no convencional, denominado *shale gas*, se encuentra atrapado en yacimiento de rocas sedimentarias de grano muy fino que se encuentran a profundidades de 1000 a 5000 metros. Siendo así, no puede usarse la tecnología tradicional para su extracción ya que el gas se encuentra impregnado en rocas sedimentarias poco permeables como la lutita, la pizarra y el esquisto.^{17,18}

A principio de siglo, la empresa estadounidense *Mitchell Energy*, patentó un nuevo método para la extracción de este gas, denominado *Fracking* Hidráulico. Esta técnica consiste en la perforación de un pozo vertical la cual, una vez alcanzada la profundidad deseada, viene acompañada de una perforación horizontal que puede extenderse entre 1 y 1.5 kilómetros. Esta perforación se repite en diferentes direcciones, partiendo del mismo pozo de perforación vertical inicial. Una vez hechas las perforaciones, y debido a la baja permeabilidad de la roca, es necesario fracturar la roca con la inyección de una mezcla a alta presión de agua, arena y aditivos químicos, para permitir el flujo y salida del gas (**Figura 1.3, a**).^{19,20,21} El comienzo de la explotación de este tipo de reservas a principios de siglo, ha provocado un notable incremento en el consumo de gas natural como energía primaria (**Figura 1.1**). En concreto, Estados Unidos ha pasado de ser un país demandante a uno de los mayores exportadores de gas natural del mundo. Actualmente se estima que existen unos 7300 trillones de pies cúbicos de este gas en el mundo según la *Energy Information Administration* (EIA) de EE. UU (**Figura 1.3, b**).³

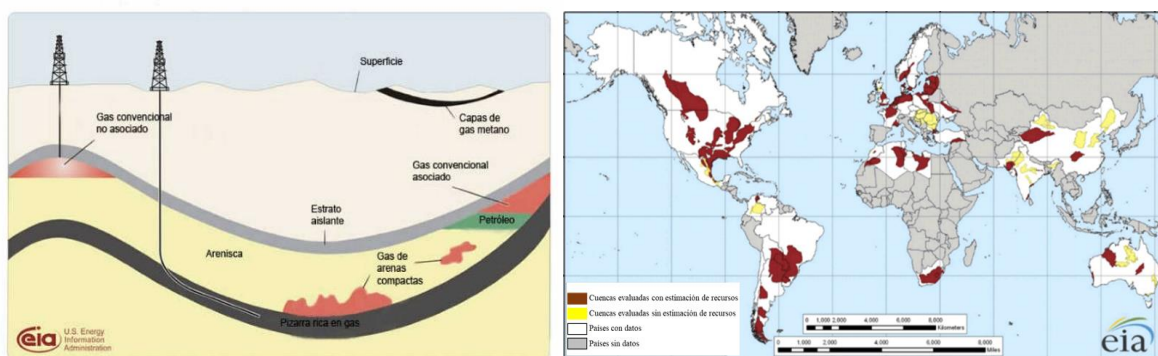


Figura 1.3 (a) Esquema del proceso de extracción mediante *fracking* hidráulico y (b) mapa de estimación de reservas de *shale gas* a nivel mundial.³

Como se indicó anteriormente, los procesos XTL transforman una fuente de materia prima carbonosa en hidrocarburos líquidos. Esta transformación se lleva a cabo a través de 3 etapas, que son la producción de gas de síntesis, la transformación de este en hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch, y el refinado de estos hidrocarburos para obtener finalmente los productos deseados (**Figura 1.4**).

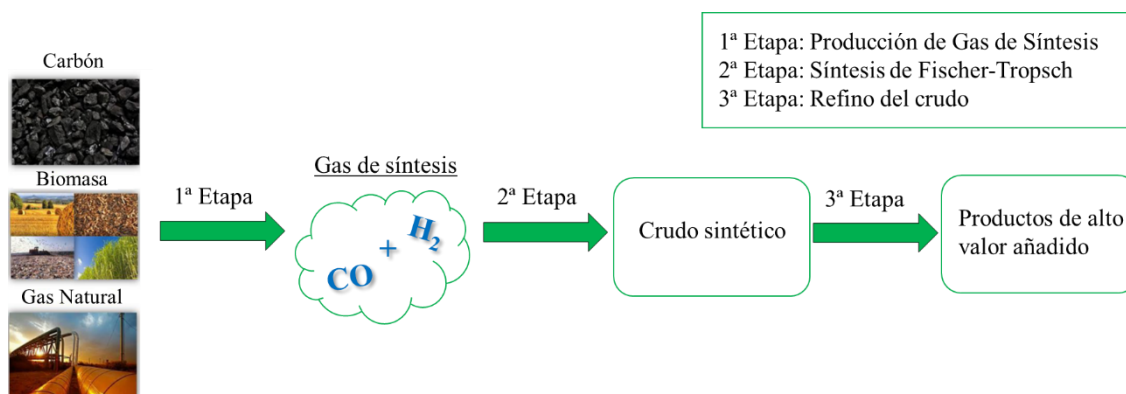
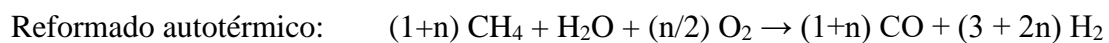
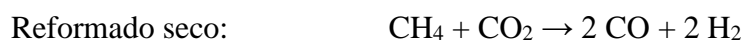


Figura 1.4 Esquema general del proceso XTL.

La primera de estas etapas consiste en la transformación de la fuente de carbono, procedente de la materia prima, en gas de síntesis o *syngas* (*synthesis gas*), el cual consiste en una mezcla de CO e H₂. Esta mezcla de CO e H₂ son los reactivos de partida para la producción de hidrocarburos a través de la reacción de Fischer-Tropsch, siendo la relación estequiométrica H₂/CO = 2, la más óptima para este proceso. Sin embargo, la relación H₂/CO obtenida en esta primera etapa, depende de la materia prima de la que se obtiene el gas de síntesis y del proceso llevado a cabo para su obtención. Se distinguen dos tipos de procesos para la obtención de gas de síntesis según la naturaleza de la materia prima: gasificación y reformado.

La gasificación es el proceso de obtención de gas de síntesis a partir de un material sólido (carbón o biomasa). A través de la gasificación del carbón se obtiene una relación H₂/CO de aproximadamente 1. Esta relación es insuficiente para la reacción de Fischer-Tropsch, por lo que habría que corregirla agregando a la corriente de reacción más H₂ obtenido por otras fuentes. Además, se producen otras especies secundarias contaminantes como se comentó anteriormente.

Los procesos de reformado producen gas de síntesis a partir de materiales líquidos o gaseosos (gas natural). La ventaja del gas natural con respecto al carbón es que se producen muchos menos productos secundarios durante el proceso y, además, se obtiene una concentración de H₂ elevada, aunque esta depende de la tecnología empleada. Existen 4 síntesis diferentes para el reformado de metano: reformado húmedo con vapor de agua, reformado seco con CO₂, oxidación parcial de metano y reformado autotérmico.



A través del reformado húmedo se obtiene una relación H₂/CO de 3, por reformado seco la relación es igual a 1 y por oxidación parcial la relación es igual a 2, siendo esta la relación óptima para la reacción de Fischer-Tropsch.

Una vez obtenido el gas de síntesis, la siguiente etapa en el proceso global XTL es la síntesis de Fischer-Tropsch, la cual se considera la etapa clave, y sobre la que se basa el desarrollo de esta Tesis Doctoral, por lo que se hace una descripción más exhaustiva de la misma en la siguiente sección.

1.3 Síntesis de Fischer-Tropsch

Como se ha comentado anteriormente, la síntesis de Fischer-Tropsch es un proceso industrial en el que se lleva a cabo la conversión del gas síntesis (CO e H_2) en hidrocarburos superiores para su uso como combustibles líquidos y productos químicos de valor añadido. Es un proceso complejo en el que, además de los productos mencionados, pueden obtenerse hidrocarburos gaseosos en forma de parafinas y olefinas ligeras, compuestos oxigenados y otros subproductos mediante reacciones secundarias que pueden darse durante el proceso, principalmente CO_2 . Es por ello que la elección del sistema catalítico (tipo de soporte, carga metálica, etc.) y las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación H_2/CO , etc.), se vuelven fundamentales para la maximización del rendimiento del proceso a los productos deseados.

1.3.1 Marco histórico

Los primeros datos de la producción de algún tipo de hidrocarburo a partir de gas de síntesis datan de 1902, cuando Paul Sabatier y Jean Baptiste Senderens descubrieron la formación catalítica de metano a partir de CO e H_2 , utilizando catalizadores de Co y Ni a presión atmosférica y $250\text{ }^\circ\text{C}$.²² Años más tarde, en el Instituto Alemán del Carbón (*Kaiser Wilhelm Institute*, KWI), los científicos Franz Fischer y Hans Tropsch, centraban sus investigaciones, durante el desarrollo de la primera guerra mundial, en la transformación de las grandes reservas de carbón alemanas en crudo de petróleo. Basándose en una patente de BASF de 1913, que indicaba un proceso para la producción de hidrocarburos diferentes al metano a partir de la hidrogenación de CO , Fischer y Tropsch comenzaron a investigar un proceso nuevo para la hidrogenación catalítica de CO . En 1923, publican un nuevo proceso en el que, utilizando catalizadores basados en Fe que operan a $400\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ y $100\text{-}150\text{ atm}$, se consigue la transformación del gas de síntesis en un conjunto de compuestos orgánicos (alcoholes, cetonas, aldehídos, etc.). Este proceso se denominó *synthol*. En 1925, consiguen mejorar este proceso utilizando catalizadores de Fe-Co a $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica, obteniendo mayoritariamente hidrocarburos desde etano hasta parafinas de alto peso molecular. Finalmente, en 1928, Fischer y Tropsch consiguen eliminar por completo los compuestos oxigenados, produciendo únicamente hidrocarburos gaseosos y líquidos con el uso de catalizadores de

Fe-Cu a 200 °C y 1 atm. En este momento el proceso pasa a conocerse como síntesis de Fischer-Tropsch (FTS).

Esta tecnología fue rápidamente implantada a nivel industrial. Así, en 1932 se construye la primera planta piloto en Alemania que opera con este proceso. En 1934, una empresa del carbón alemana, *Ruhrchemie* AG, compra los derechos de la patente de Fischer y Tropsch, y construye la primera gran planta industrial con capacidad para 7.240 barriles al año de gasolina, diésel y lubricantes. Esta empresa dirige las investigaciones hacia el uso de cobalto como fase activa en los sistemas catalíticos debido a la rápida desactivación del catalizador inicial. De esta forma comienza a patentar procesos basados en catalizadores de Co y a construir más plantas comerciales, aumentando por 100 su producción en poco más de un año.

Durante la segunda guerra mundial, esta tecnología adquirió especial relevancia en Alemania. El corte de suministro desde el exterior, por parte del ejército aliado, de combustible para los vehículos y maquinaria de guerra, hizo de la síntesis de combustibles líquidos a partir de este proceso, la principal fuente de abastecimiento de la Alemania nazi. De esta forma, a finales de la guerra ya había varias plantas FTS, las cuales operaban con una producción anual de 4.1 millones de barriles en 1944. Con el fin de la guerra, muchas de estas plantas de producción de combustibles líquidos son bombardeadas por el ejército aliado, y muchos de los científicos alemanes involucrados en el desarrollo de esta tecnología son llevados a Estados Unidos para desarrollar un intenso trabajo científico sobre este proceso. En EE.UU. se empieza de esta forma a operar con esta tecnología, utilizando el gas natural como materia prima. Sin embargo, pocos años después el proyecto se abandona debido a la falta de competitividad del proceso con respecto al refinado del petróleo, debido al descubrimiento de numerosos yacimientos que hacen que el precio de esta materia prima sea mucho menor que el del gas natural. A pesar de esto, durante la década de los 50, el proceso FT despierta un gran interés en Sudáfrica, debido a las numerosas reservas de carbón que poseía el país, al igual que en el caso de Alemania. De esta forma, en 1955 comienza a funcionar la primera planta de FTS en este país, en la ciudad de Sasolburg, construida por la compañía Sasol.

En la década de los 70, debido a la crisis del petróleo, vuelven a cobrar importancia las investigaciones hacia la FTS en EE.UU. y Alemania, pero los proyectos vuelven a abandonarse con la posterior bajada de precio del crudo. Sin embargo, en Sudáfrica las investigaciones sobre este proceso se intensifican debido al embargo internacional de petróleo llevado a cabo por parte de la Organización de los Países Exportadores de Petróleo (OPEP) en la década de los 70, como consecuencia de la implantación del Apartheid. Esto lleva a incentivar la FTS como tecnología para alcanzar una cierta independencia energética, construyendo Sasol dos nuevas plantas en 1980 y 1982. En la actualidad esta tecnología ha vuelto de nuevo a tener relevancia debido a la subida del precio del petróleo. El desarrollo de varias plantas nuevas ha aumentado notablemente la producción de combustibles líquidos a través de esta vía (**Tabla 1.1**).

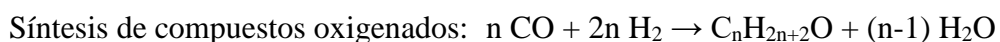
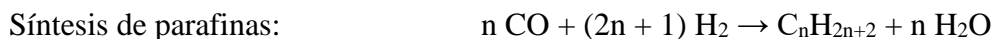
Tabla 1.1 Principales plantas de síntesis de Fischer-Tropsch actualmente en funcionamiento.^{23,24}

Compañía	Ubicación	Capacidad (bpd)*	Materia prima	Puesta en servicio
<i>Sasol</i>	Sasolburg (Sudáfrica)	2500	Carbón	1955
<i>Sasol</i>	Secunda (Sudáfrica)	85000	Carbón	1980
<i>Sasol</i>	Secunda (Sudáfrica)	85000	Carbón	1982
<i>Mossgas</i>	Mossel Bay (Sudáfrica)	30000	Gas natural	1992
<i>Shell</i>	Bintulu (Malasia)	12500	Gas natural	1993
<i>Sasol/Qatar Petroleum</i>	Ras Laffan (Qatar)	34000	Gas natural	2006
<i>Sasol/Chevron</i>	Escravos (Nigeria)	34000	Gas natural	2007
<i>Shell</i>	Ras Laffan (Qatar)	140000	Gas natural	2011
<i>Yitali Coal Company</i>	China	40000	Gas natural	2015
<i>Shenhua Group Corporation</i>	China	80000	Carbón	2016
<i>Clean Carbon Industries</i>	Mozambique	65000	Carbón	2020

*Barriles por día.

1.3.2 Mecanismo de reacción y reacciones secundarias

La síntesis de Fischer-Tropsch se puede entender como un proceso en el que se llevan a cabo un conjunto de reacciones en serie y en paralelo. Las principales reacciones que ocurren en FTS son la síntesis de parafinas, olefinas y compuestos oxigenados.



Las reacciones deseadas son las de formación de parafinas y olefinas de elevado peso molecular, intentando minimizar la producción de metano y compuestos oxigenados. Además de estas, pueden darse otras reacciones secundarias no deseadas como la *Water-Gas-Shift reaction* (WGSR)²⁵ y la desproporción del CO, conocida como reacción de Boudouard.



Ambas reacciones producen CO₂, el cual es un producto no deseado. Además, la reacción de Boudouard produce igualmente carbón, el cual se deposita sobre la superficie del catalizador, provocando la desactivación del mismo.^{26,27} El alcance de estas reacciones secundarias depende del tipo de catalizador utilizado, así como de las condiciones de reacción.

El complejo entramado de posibles reacciones que tienen lugar en el proceso de Fischer-Tropsch y que dan lugar a una gran variedad de productos, hace que aún no exista

un consenso en la comunidad científica con respecto al mecanismo de reacción que tiene lugar. De forma general, el proceso está considerado como una reacción de polimerización que comienza con la adsorción y disociación del CO y el H₂ en los centros activos, y se divide en 3 pasos: iniciación, propagación y terminación de cadena con desorción del producto final.^{28,29} A día de hoy, son 3 los principales mecanismos propuestos que presentan evidencias y que han sido aceptado en mayor o menor medida: mecanismo del carburo, del hidroxicarbeno y de inserción del carbonilo.

El mecanismo de la inserción de carburo (**Figura 1.5**) se basa en la inserción de CO en los centros activos y su posterior disociación, seguido de la hidrogenación del carbono (C* + H*) para formar monómeros CH₂* (el asterisco se utiliza para designar una especie superficial adsorbida en un centro activo). Por tanto, el iniciador sería una especie CH₃*, sobre el que polimerizarían los monómeros CH₂* dando lugar al crecimiento de la cadena de hidrocarburo. Por otro lado, el oxígeno adsorbido en la superficie podría reaccionar con H* o C* para formar H₂O o CO₂ respectivamente, liberando así de oxígeno los centros activos. La presencia de estos grupos metilenos que actúan como monómeros de reacción fue identificada mediante técnicas de tránsito isotópico con catalizadores de Ru/Al₂O₃, Fe/ Al₂O₃, Ru/SiO₂, Ni/SiO₂.^{30,31,32,33} La terminación del crecimiento de la cadena se produce por la eliminación de hidrógeno, obteniendo de esta forma olefinas, o adición, obteniendo parafinas.³⁴

Este mecanismo de reacción fue el primero en ser propuesto para esta síntesis en 1926, por los propios descubridores del proceso Fischer y Tropsch. Aunque este mecanismo no explica la formación de compuestos oxigenados, a día de hoy sigue siendo el más aceptado en cuanto a la formación de hidrocarburos a partir de gas de síntesis, habiendo sido avalado por numerosos científicos, muchos de los cuales han incorporado ligeras modificaciones.^{35,36,37,38,39} Posibles reacciones secundarias como la readsorción de olefina son consistentes con este modelo.⁴⁰

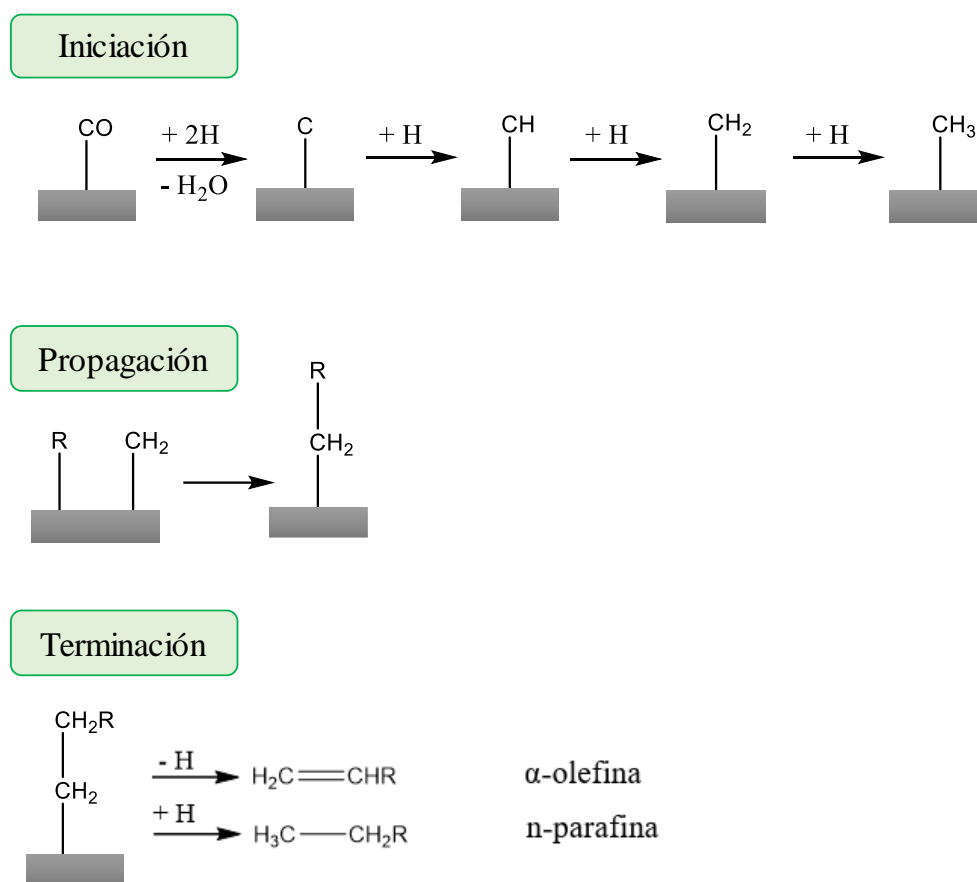


Figura 1.5 Esquema del mecanismo del carburo para la FTS.

El mecanismo del hidroxycarbenu (Figura 1.6) propone la hidrogenación de la molécula de CO^* antes de ser disociada, formándose de esta forma un hidroxycarbenu (CHOH^*) que actúa como monómero de partida para el inicio de crecimiento de la cadena. La condensación de dos unidades de hidroxycarbenos con la consiguiente eliminación de H_2O da lugar a la formación de enlaces C-C. Este modelo fue propuesto por Stroch *et al.* y explica tanto la formación de hidrocarburos como de compuestos oxigenados.⁴¹

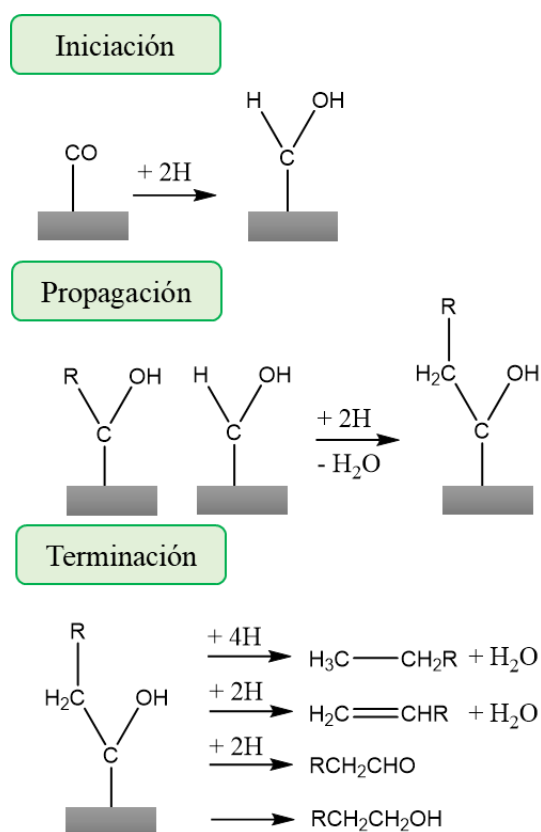


Figura 1.6 Esquema del mecanismo del hidroxycarbena para la FTS.

Por último, el mecanismo de la inserción del carbonilo (**Figura 1.7**), propone la inserción de un carbonilo adsorbido en el enlace metal-alquilo. En este caso el propio CO^* sería el monómero de reacción, mientras que el iniciador de la cadena sería una especie alquilo adsorbida. Posteriormente, las especies formadas sufren diversas reacciones para formar hidrocarburos, ácidos, aldehídos y alcoholes. Aunque fue propuesto inicialmente por otros autores, este modelo fue desarrollado completamente por Pichler y Schulz.⁴²

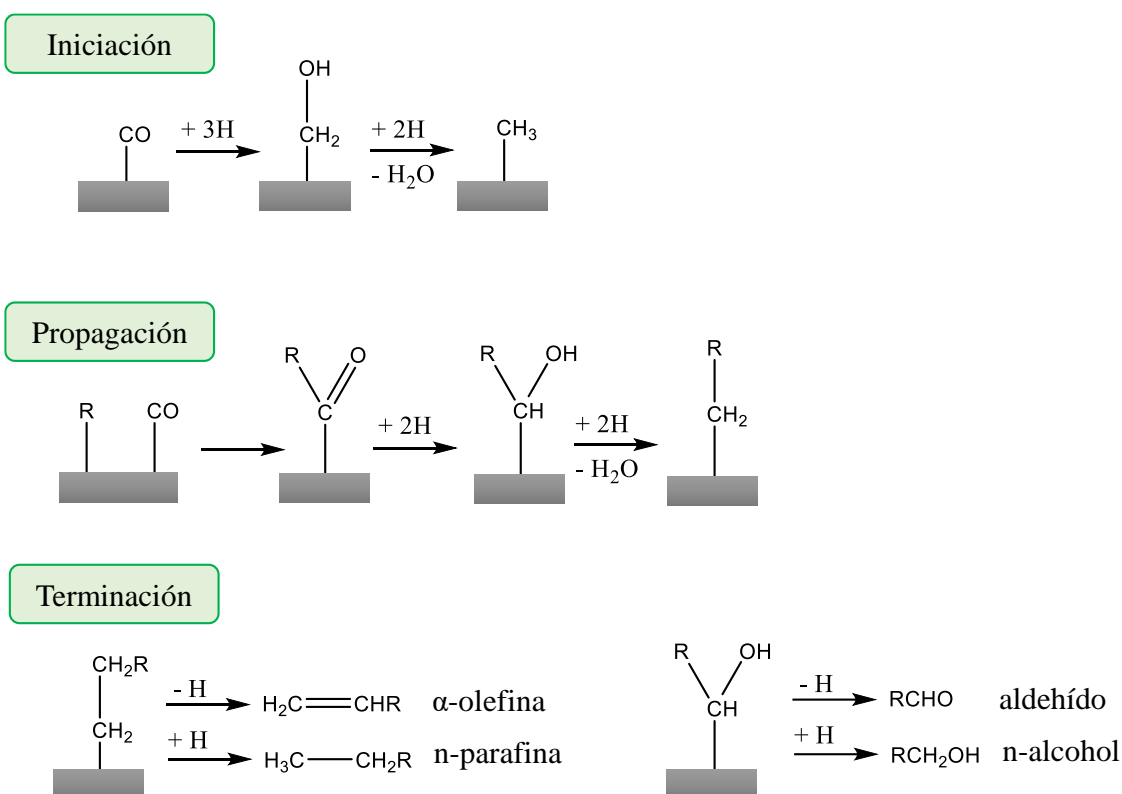


Figura 1.7 Esquema del mecanismo de la inserción del carbonilo para la FTS.

A pesar de los diferentes modelos propuestos, ninguno explica por sí solo la gran diversidad de productos que se forman en la FTS. Es por ello que algunos autores señalan que no debe existir un solo mecanismo, sino que todos ellos ocurren en paralelo. Así, algunos autores han propuesto recientemente mecanismos en los que se superponen varios de estos mecanismos propuestos. Según Dry⁴³, la inserción de unidades $-\text{CH}_2-$ sería la responsable de la formación de los hidrocarburos, mientras que al mismo tiempo, los compuestos oxigenados se formarían por la inserción del carbonilo. Biloen y Sachtler propusieron también mecanismos similares.⁴⁴ Por otro lado, Inderwildi *et al.*⁴⁵ propusieron un mecanismo en el que los monómeros CH_2^* se formarían a través de la disociación del CO^* , no de forma directa como en el mecanismo tradicional, sino asistida por H^* . En este sentido, Ojeda *et al.* demostraron a través de estudios teóricos, cinéticos e isotópicos que la disociación de CO^* asistida por H^* es el paso cinéticamente relevante en la reacción de FT.^{46,47}

En todo caso, la complejidad del elevado número de reacciones probables que se dan dentro del proceso de Fischer-Tropsch, hace que a día de hoy sigue sin haber un consenso unánime sobre el mecanismo de esta síntesis.

1.3.3 Distribución de productos

Como se ha comentado, la síntesis de FT se entiende como un proceso de polimerización, con lo cual, la distribución de productos se describe mediante ecuaciones cinéticas de polimerización. De esta forma, los productos siguen un modelo estadístico de distribución de hidrocarburos conocido como distribución Anderson-Schul-Flory (ASF) (**Figura 1.8**).^{48,49,50} Según este modelo, la selectividad de la FTS se puede representar mediante un solo parámetro, la probabilidad de crecimiento de cadena, que depende de la velocidad de crecimiento de la cadena (r_p) y la terminación de la misma (r_t), como se expresa en la ecuación 1.1:

$$\text{(Ecuación 1.1)} \quad \alpha = r_p / (r_p + r_t)$$

Este modelo ideal, supone que la probabilidad de crecimiento de la cadena es independiente de la longitud de la cadena, lo que da como resultado una distribución de productos que se puede obtener como se describe la ecuación 1.2:

$$\text{(Ecuación 1.2)} \quad W_n/n = \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2$$

Donde n es el número de carbonos de cada cadena de hidrocarburos, W_n es la fracción en peso de cada producto con n carbonos y α la probabilidad de crecimiento de la cadena.

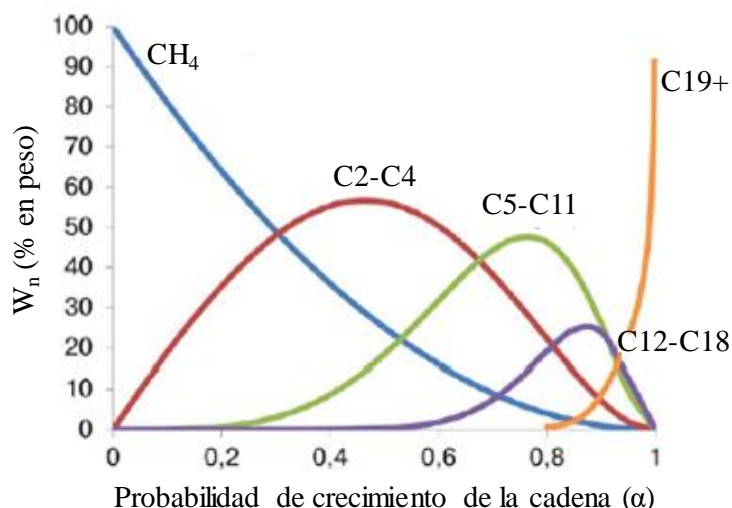


Figura 1.8 Distribución de productos para la síntesis de Fischer-Tropsch estimada por el modelo Anderson-Schulz-Flory.

Como puede verse, el mecanismo de polimerización de la FTS implica una restricción en el porcentaje máximo de cada fracción de hidrocarburos que puede obtenerse. Por lo tanto, las condiciones de operación del proceso deben elegirse para conseguir el valor α adecuado para la fracción de producto deseada. Además, existe la posibilidad, dentro de ciertos límites, de controlar la selectividad obtenida modificando las condiciones de reacción o el catalizador. Normalmente, el valor de α disminuye al aumentar la temperatura, reducir la presión y aumentar la relación H_2/CO .

Aunque la síntesis de Fischer-Tropsch esté considerada como una reacción de polimerización, no es correcto considerarla estrictamente como tal. Existen algunos aspectos, como la dependencia del tamaño de la cadena para hidrocarburos ligeros o las reacciones secundarias que pueden sufrir los productos, que influyen en la distribución final de los mismos. Estos fenómenos provocan en la práctica desviaciones en la distribución ASF. Existen 3 desviaciones típicamente observadas.

En primer lugar, se observa normalmente una selectividad hacia metano mayor de la esperada.⁵¹ Una de las teorías más aceptadas para explicar este fenómeno habla de la existencia de dos centros activos, en los que uno de ellos favorecería la metanación

directa.⁵² Otra de las desviaciones típicamente observadas, con respecto al modelo ideal, es una menor selectividad a hidrocarburos ligeros de la esperada.^{53,54,55} Este efecto parece estar relacionado con alta reactividad de las α -olefinas, las cuales pueden readsorberse en los centros activos, sirviendo de unidad inicial para el crecimiento de cadena. De esta forma la selectividad esperada a hidrocarburos ligeros disminuiría, aumentando la selectividad a hidrocarburos de cadena larga. Por último, experimentalmente se observa que la probabilidad de crecimiento de la cadena si es dependiente del tamaño de la mima, originando una mayor selectividad a la esperada para los hidrocarburos pesados.⁵⁶

Debido al complejo mecanismo que presenta la síntesis de Fischer-Tropsch y la complicada distribución de productos, la cual depende fuertemente de las condiciones de reacción y el catalizador utilizado, la complejidad del diseño de los sistemas catalíticos para la reactividad es muy elevada.

1.3.4 Catalizadores

El rendimiento catalítico en la síntesis de Fischer-Tropsch está directamente afectado por la composición química del catalizador. Para que la fase metálica sea activa en la reacción de FT, debe poder adsorber y disociar el enlace C-O del carbonilo, y al mismo tiempo, debe mostrar una buena capacidad de adsorción de H₂. Debido a su excelente capacidad de adsorción y disociación de CO e H₂, los elementos de los grupos VIII a X de la tabla periódica son los que presentan mejores condiciones para ser utilizados en este proceso. De todos ellos, solo Fe, Co, Ni y Ru tienen suficiente actividad en la FTS para su uso comercial.⁵⁷ El níquel se caracteriza por ser un catalizador de metanación, además de que puede formar carbonilos de níquel volátiles dependiendo de las condiciones de reacción, con la consecuente pérdida de catalizador en el reactor,⁵⁸ por lo que se descarta su uso. Por otro lado, el rutenio es el metal que presenta una mayor actividad, además de una alta selectividad a hidrocarburos pesados,⁵⁹ sin embargo, su elevado precio y su baja disponibilidad lo hacen inviable para aplicaciones comerciales.

Siendo así, el hierro y el cobalto son los únicos metales utilizados en la síntesis de catalizadores para uso comercial.

Los catalizadores de Fe son más baratos que los basados en Co. Sin embargo, los sistemas basados en Fe suelen presentar una mayor selectividad a olefinas y compuestos oxigenados. Otro de los principales problemas que presentan estos sistemas es que el Fe es muy activo para la WGS, alcanzando selectividades a CO₂ muy elevadas.^{60,61,62} Por otro lado, los catalizadores de cobalto son más activos y presentan una mayor selectividad a hidrocarburos de cadena larga, lo que unido a su baja actividad en WGS, los convierte en la opción preferida para la producción de combustibles líquidos de alta calidad.^{62,63}

1.3.4.1 Catalizadores basados en Co

Los catalizadores de Co producen fundamentalmente cadenas largas de alcanos lineales.⁶⁴ La fase activa para la hidrogenación de CO en este caso es el cobalto metálico, por lo que se requiere un tratamiento de reducción previo a la reactividad para obtenerla.

El cobalto es un metal con un costo relativamente elevado, por lo que se hace necesario una buena dispersión sobre la superficie del soporte para aumentar la cantidad de sitios activos expuestos. Se ha hecho un gran esfuerzo por conseguir preparar catalizadores con una adecuada dispersión de Co, llevándose a cabo numerosos estudios sobre la influencia del tamaño de partícula metálica en el rendimiento de los sistemas catalíticos. En general, la reducción del tamaño medio de las partículas de Co aumenta la dispersión de las especies de cobalto y, en consecuencia, aumenta la actividad del sistema. Sin embargo, se ha demostrado que la reactividad de estos sistemas en FTS también disminuye si el tamaño de partícula de Co disminuye a un cierto tamaño.^{65,66} Bezemer *et al.* estudiaron una serie de catalizadores de cobalto con un rango de tamaño de partícula que variaba de 2.6 a 27 nm, y obtuvieron que para tamaños superiores a 6-8 nm, el rendimiento catalítico del sistema es independiente del tamaño de las partículas de Co.

Sin embargo, la actividad por centro activo, conocida como *turnover frequency* (TOF), y la selectividad a C5+, disminuía significativamente cuando el tamaño de partícula se reduce por debajo de 6 nm. Este descenso en la actividad se relacionó con un aumento significativo del tiempo de residencia de las especies CH_x en los centros activos, atribuyendo la alta selectividad a metano e hidrocarburos ligeros de las partículas de Co pequeñas, principalmente a la alta cobertura de H* en los centros activos.⁶⁷ Otros autores atribuyen este descenso en la reactividad, a la reoxidación de pequeñas partículas de cobalto durante el proceso de reacción.⁶⁸ También hay algunos estudios que sugieren que esta pérdida de actividad puede deberse al efecto combinado de la sinterización de las partículas metálicas y la formación de especies Co₂C.⁶⁹ Por lo tanto, la razón del bajo rendimiento de las partículas de cobalto de pequeño tamaño sigue siendo objeto de debate.

De forma general, los clústeres de cobalto de mayor tamaño aumentan el crecimiento de la cadena, produciendo hidrocarburos más pesados, aunque se ha evidenciado que una distribución de tamaño de partícula de Co estrecha es esencial para la máxima actividad en los catalizadores soportados.⁷⁰

Además de la actividad y la selectividad, la desactivación mediante sinterización y oxidación de los catalizadores basados en Co también se ve afectada por el tamaño de partícula.^{71,72} Las partículas de cobalto más pequeñas generalmente tienen una mayor tendencia a sinterizarse y oxidarse en comparación con las partículas de Co⁰ de mayor tamaño.⁷³ Cuando se utilizan catalizadores de cobalto soportados en γ -Al₂O₃ o SiO₂ el tamaño de partícula debe ser superior a 5.7 nm para evitar la oxidación de las especies activas durante las condiciones de reacción.^{74,75,76} Así, se ha demostrado que la relación entre el tamaño de partícula de cobalto y la actividad y selectividad a los productos, dependen significativamente de las propiedades superficiales del soporte.⁷⁷

En este sentido, la elección y el diseño del soporte son fundamental en la búsqueda de la optimización del rendimiento del catalizador. Aunque los materiales utilizados como soportes generalmente se consideran inactivos, afectan a los centros catalíticos activos de diversas formas. Diferentes tipos de soportes poseen diferentes propiedades físico-

químicas, texturales y morfológicas, que afectan a la interacción metal-soporte (*Metal Support Interaction*, MSI), influyendo así en la dispersión y la reducibilidad de la fase metálica, la resistencia mecánica o la estabilidad térmica del sistema catalítico. Se han estudiado numerosos soportes en la síntesis de catalizadores para la reacción de Fischer-Tropsch. Para fines industriales, los soportes preferidos son los de tipo oxídico con un área superficial alta, como Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 .

1.3.4.2 Catalizadores de Co soportados en Al_2O_3

La alúmina (Al_2O_3), es uno de los soportes más ampliamente estudiado y más utilizado comercialmente para catalizadores de FT. Este material se usa ampliamente como soporte para catalizadores basados en cobalto debido a que muestra varias características atractivas, como una elevada área superficial, excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y una fuerza de interacción Co-soporte intermedia.^{78,79}

Una interacción metal-soporte (MSI) adecuada es un aspecto importante en los catalizadores soportados, ya que afecta a la reducibilidad, dispersión y estabilidad de los centros metálicos activos. Así, la alúmina al ser un óxido no reducible, puede formar compuestos mixtos con la fase metálica difícilmente reducibles, como el aluminato de cobalto (CoAl_2O_4), dando como resultado la pérdida de sitios activos en el catalizador.^{80,81} Estas especies, que pueden producirse durante la síntesis del catalizador o durante el proceso de reacción, dan como resultado una baja reducibilidad del catalizador y una baja conversión de Co.

La morfología del soporte también influye en el comportamiento catalítico del sistema. Se ha destacado la importancia de controlar las propiedades texturales y morfológicas para mejorar la dispersión de las partículas de Co en el soporte de Al_2O_3 .^{82,83,84} Borg *et al.* reportaron que el aumento en el diámetro de los poros del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conduce a clústeres de cobalto de mayor tamaño.⁸² Esta correlación positiva entre el diámetro de poro del soporte y el tamaño de las partículas metálicas se aplica

generalmente a los soportes con morfología convencional en 3D y con poros intrapartícula. Sin embargo, al comparar con otros materiales que abarcan una amplia gama de tamaño de poros y áreas superficiales, se demuestra que la dispersión final de la fase de Co está dictada principalmente por la superficie específica del soporte.

Además de la morfología, la fase cristalina del soporte también puede influir en las propiedades del catalizador. Por ejemplo, Rane *et al.* mostraron una mayor selectividad a C5+ para sistemas de Co con un tamaño de partícula similar, soportados en α -Al₂O₃ respecto a γ -Al₂O₃ y δ -Al₂O₃.⁸⁵ Otros autores obtuvieron resultados en esta misma línea.⁸⁶

1.3.4.3 Catalizadores de Co soportados en TiO₂

La titania (TiO₂), es otro de los soportes más empleados en la síntesis de catalizadores basados en Co para la FTS. Además de un bajo costo y una alta estabilidad térmica, los catalizadores Co/TiO₂ exhiben una alta actividad y selectividad a la fracción de hidrocarburos pesados (C5+).⁸⁷ A pesar de esto, la cantidad de estudios realizados con el TiO₂ como soporte es notablemente más baja que con otros soportes como el SiO₂ o el Al₂O₃. Este hecho puede estar relacionado con las características estructurales particulares de la titania con diferentes polimorfos cristalográficos (anatasa, rutilo, brookita), con un área superficial baja, en comparación con los otros soportes, o con el volumen del tamaño de poro, el cual limita la cantidad máxima de cobalto que se puede depositar en estos soportes con una dispersión adecuada.

La fuerza de interacción de las nanopartículas de Co y los soportes de titania es menor que la observada con la sílice y mayor a la que presenta la alúmina,⁸⁸ con lo cual, el uso de TiO₂ como soporte puede proporcionar un buen compromiso entre la dispersión y la reducibilidad del cobalto.

Una de las características particulares del sistema Co/TiO₂ es la posible existencia del conocido como efecto SMSI (*Strong Metal Support Interaction*). Este término fue utilizado por primera vez por Tauster *et al.*⁸⁹ para caracterizar la supresión de la capacidad de quimisorber H₂ y CO de metales soportados en TiO₂ cuando se someten a tratamientos a alta temperatura en ambientes reductores. Durante la reducción a altas temperaturas (por encima de 300 °C), el óxido de titanio se reduce parcialmente formando especies TiO_x que migran y cubren parcialmente la superficie de las partículas metálicas soportadas, inhibiendo de esta forma su capacidad de quimisorción de los reactivos, e influyendo de forma directa en el rendimiento del catalizador (**Figura 1.9**).⁹⁰

Se han propuesto dos mecanismos para explicar la supresión de la capacidad de adsorción de la fase metálica bajo el efecto SMSI. Por un lado, el cubrimiento de las partículas metálicas soportadas por fracciones de TiO₂ parcialmente reducido (efecto geométrico), y por otro, un cambio en la estructura electrónica del metal debido a la transferencia de carga desde el soporte a las partículas soportadas (efecto electrónico).⁹¹ En algunos casos el cubrimiento de las partículas metálicas como resultado de este efecto, se ha observado por microscopia electrónica.^{92,93,94}

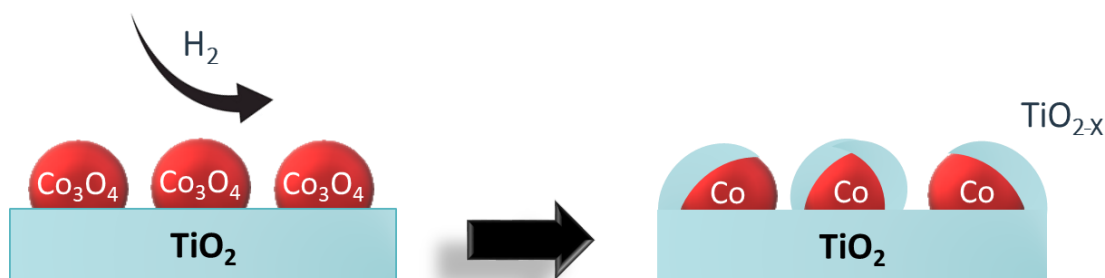


Figura 1.9 Representación esquemática del efecto SMSI en un sistema Co/TiO₂.

En la bibliografía encontramos que la intensidad del efecto SMSI depende de la fase de TiO₂, así como de sus propiedades texturales. Shimura *et al.* han sugerido un efecto SMSI más pronunciado en catalizadores soportados en anatasa con respecto a los de rutilo.⁹⁵ Por otro lado, Abdeel-Mageed *et al.* observaron una disminución en el TOF (*Turn Over Frequency*) al aumentar el área superficial al pasar de sistemas soportados en

rutilo a sistemas soportados en anatasa.⁹⁶ Además, el efecto SMSI puede dificultar la determinación del grado de dispersión de las partículas de Co, medido a través de quimisorción de H₂, o el grado de reducción del cobalto determinado por H₂-TPR.

1.3.4.4 Soportes mesoporosos de TiO₂

El uso de soportes mesoporosos estructurados en la síntesis de catalizadores para la reacción de Fischer-Tropsch se ha reportado también en la bibliografía como una posible estrategia para modular la actividad de los sistemas catalíticos en esta reacción.⁹⁷ Este tipo de soportes presenta ciertas ventajas frente a los soportes particulados. La presencia de una estructura porosa, en forma de canales, bien definida, consigue aumentar notablemente la superficie específica del sistema. Además, la presencia de una distribución y tamaño de poros ajustables, condiciona la interacción con la fase metálica, influenciando en la reducibilidad de la misma.

Los soportes de este tipo más ampliamente utilizados se basan en SiO₂, como la SBA15,^{98,99,100} o en materiales tipo zeolitas.^{101,102,103} La mayoría de estudios de preparación de materiales con estructura mesoporosa se centran en el SiO₂, sin embargo, no está muy extendido para la síntesis de materiales de TiO₂. Este menor impacto en la bibliografía, de materiales mesoporosos de TiO₂, es debido a que, a través del método de precipitación sol-gel por el mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*), que se suele emplear para la síntesis de materiales de SiO₂ mesoporoso, es difícil obtener TiO₂ con una estructura estable. Este método generalmente conduce a la formación de paredes amorfas, y el tratamiento térmico realizado para activar la cristalización de la titania en fase anatasa, a menudo da como resultado el colapso de la estructura ordenada.

Recientemente, se ha desarrollado un método de síntesis para el TiO₂ mesoestructurado denominado Autoensamblaje Inducido por Evaporación (EISA), que combina la química supramolecular de surfactantes como agentes directores de la

estructura con la síntesis sol-gel para la obtención de materiales mesoporosos.^{104,105,106} Con este método se consigue la cristalización de las paredes de titania amorfa sin que se produzca el colapso de la estructura. De esta forma se obtiene un TiO₂ en fase anatasa con una estructura mesoporosa bien definida, aumentando notablemente la superficie específica con respecto a los óxidos de titanio tradicionales, y una distribución de tamaño de poro ajustable dependiendo del surfactante utilizado de partida.

Los sistemas catalíticos preparados a partir de estos sólidos han sido estudiados principalmente en procesos de fotocatalisis,^{107,108} obteniendo resultados interesantes, por lo que se presenta como opción prometedora en el estudio de otros procesos catalíticos.

1.3.4.5 Efecto del uso de promotores

La adición de promotores al catalizador a menudo promueve una mejora en la actividad catalítica y selectividad del sistema. De forma general, los promotores se dividen en 3 categorías; promotores estructurales, que influyen en la interacción metal-soporte,¹⁰⁹ promotores electrónicos, que afectan a la densidad electrónica en la superficie del catalizador,¹¹⁰ y promotores de metales nobles, que inciden en la reducibilidad y dispersión de los metales que actuarán como centro activo.¹¹¹

Así, la adición de Pt, Pd, Ru y Re, sobre catalizadores de Co, generalmente promueve un aumento en la reducibilidad del cobalto,^{112,113} aumento en la dispersión metálica,^{114,115,116} disminución de la cantidad de especies difícilmente reducibles^{117,118} e inhibición parcial de la desactivación.¹¹⁹ Estos efectos se producen, de forma general, por algún tipo de interacción entre el metal noble y el cobalto, aunque también influye el tipo de soporte utilizado.¹²⁰ Una de las explicaciones que se ha sugerido es el efecto *spill over* de H₂ que producen los metales nobles. Este fenómeno consiste en la adsorción disociativa de las moléculas de hidrógeno en la superficie de las partículas metálicas, promoviendo así la difusión de los átomos de hidrógeno hacía las partículas

de óxidos de cobalto, favoreciendo la reducción de las mismas a Co^0 . De esta forma se consigue una reducción más fácil de la fase de cobalto.^{121,122} Otros autores señalan la posible formación de aleaciones M-Co que modifican la configuración electrónica de los centros activos y en consecuencia su reactividad.^{123,124,125}

De entre los metales nobles, se ha observado que el Ru, además de aumentar la reducibilidad del sistema catalítico, aumenta también la actividad y la selectividad hacia C_5+ .¹²⁵ Como se describió con anterioridad, el alta precio del rutenio lo hace inviable comercialmente como fase activa del sistema catalítico. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades como promotor en catalizadores de Co, resulta interesante en la búsqueda de la optimización del rendimiento del sistema catalítico, como apuntan los estudios realizados por otros autores.^{126,127,128}

1.4 Objetivos propuestos y organización de la Tesis

En la presente Tesis Doctoral se plantea como objetivo la optimización de sistemas catalíticos soportados, basados en cobalto, para la obtención de hidrocarburos pesados mediante la síntesis de Fischer-Tropsch. Mediante la caracterización físico-química de estos sistemas y el estudio de sus prestaciones catalíticas, se pretende ampliar el conocimiento de la influencia de la interacción metal-soporte, la temperatura de reducción y el efecto de la adición de promotores, en la selectividad y actividad catalítica de los sistemas. Para conseguirlo se proponen varios objetivos parciales.

1. Estudiar el efecto de las propiedades físico-químicas en el desempeño catalítico de sistemas basados en cobalto que servirán de referencia a lo largo de la presente tesis doctoral. Se pretende profundizar en el efecto de distintos soportes con el fin de optimizar los sistemas catalíticos para obtener un mejor rendimiento en la reacción estudiada (**Capítulo 3**).
2. Estudiar el efecto de la temperatura durante el tratamiento de reducción para comprender la influencia de la misma en el estado final de la fase metálica activa en la reacción (**Capítulos 3, 5, 6 y 7**).
3. Investigar los efectos de desactivación de los catalizadores derivados principalmente de la interacción con el soporte. De esta manera, se proponen diferentes estrategias centradas en la diferente estructuración del soporte (**Capítulos 4 y 5**).
4. Una comprensión profunda del efecto de la adición de rutenio como promotor en las propiedades físico-químicas y el rendimiento catalítico de los dos sistemas monometálicos de referencia estudiados (**Capítulos 6 y 7**).

1.5 Referencias Bibliográficas

1. Nations, U. Población | Naciones Unidas.
2. bp. Statistical Review of World Energy 2022.
3. Homepage - U.S. Energy Information Administration (EIA). Available at: <https://www.eia.gov/>.
4. Sazali, N. Emerging technologies by hydrogen: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 18753–18771 (2020).
5. Ishaq, H., Dincer, I. & Crawford, C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 26238–26264 (2022).
6. Lin, R. H., Zhao, Y. Y. & Wu, B. D. Toward a hydrogen society: Hydrogen and smart grid integration. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 20164–20175 (2020).
7. Abdin, Z., Zafaranloo A., Rafiee A., Mérida W., Lipinski W., Khalilpor K. R. Hydrogen as an energy vector. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **120**, 109620 (2020).
8. Gupta, P. K., Kumar, V., Maity, S. Renewable fuels from different carbonaceous feedstocks: a sustainable route through Fischer–Tropsch synthesis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **96**, 853–868 (2021).
9. Ridjan, I., Mathiesen, B. V., Connolly, D. Terminology used for renewable liquid and gaseous fuels based on the conversion of electricity: a review. *J. Clean. Prod.* **112**, 3709–3720 (2016).
10. Martinelli, M., Gnanamani, M. K., LeViness, S., Jacobs, G., Shafer, W. D. An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XtL processes, catalysts and reactors. *Appl. Catal. A Gen.* **608**, 117740 (2020).
11. Okabe, K., Li X., Wei M., Arakawa H. Fischer-tropsch synthesis over Ru catalysts by using syngas derived from woody biomass. *Catal. Letters* **128**, 171–176 (2009).
12. Liu, G., Larson, E. D., Williams, R. H., Kreutz, T. G., Guo, X. Making Fischer-Tropsch Fuels and Electricity from Coal and Biomass: Performance and Cost Analysis. *Energy Fuels* **25**, 415–437 (2011).

13. Samuel, P. GTL Technology - Challenges and Opportunities in Catalysis. (2003).
14. Wood, D. A., Nwaoha, C., Towler, B. F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **9**, 196–208 (2012).
15. Gabriel, K. J., Noureldin M., El-Halwagi M. M., Linke P., Jimenez-Gutierrez A., Martinez D. Y. Gas-to-liquid (GTL) technology: Targets for process design and water-energy nexus. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **5**, 49–54 (2014).
16. Alsudani, F. T., Saeed A. N., Ali N. S., Majdi H. Sh., Salih H. G., Abayati T. M., Saady N. M., Shakor Z. M. Fisher–Tropsch Synthesis for Conversion of Methane into Liquid Hydrocarbons through Gas-to-Liquids (GTL) Process: A Review. *Methane* **2**, 24–43 (2023).
17. Aguilera, R. Shale gas reservoirs: Theoretical, practical and research issues. *Pet. Res.* **1**, 10–26 (2016).
18. Cooper, J., Stamford, L. & Azapagic, A. Shale Gas: A Review of the Economic, Environmental, and Social Sustainability. *Energy Technol.* **4**, 772–792 (2016).
19. Montgomery, C. T., Smith, M. B. Hydraulic Fracturing: History of an Enduring Technology. *J. Pet. Technol.* **62**, 26–40 (2010).
20. Chen, B., Barboza B. R., Sun Y., Bai J., Thomas H. R., Dutko M., Cottrell M., Li C. A Review of Hydraulic Fracturing Simulation. *Arch. Comput. Methods Eng.* **2021 294** **29**, 1–58 (2021).
21. Osipov, A. A. Fluid Mechanics of Hydraulic Fracturing: a Review. *J. Pet. Sci. Eng.* **156**, 513–535 (2017).
22. Sabatier, P., Senderens, J. B. Direct Hydrogenation of Oxides of Carbon in Presence of Various Finely Divided Metals. *Journal of the Chemical Society*, 1902. 82 (II).
23. Gasification Plant Databases | netl.doe.gov. Available at: <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-plant-databases>.
24. Guettel R., Kunz U., Turek T. Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Eng.*

- Technol.* **2008**, *31*, No. 5, 746–754 (2008).
25. Bukur, D. B., Todic, B., Elbashir, N. Role of water-gas-shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts: A review. *Catal. Today* **275**, 66–75 (2016).
 26. Chen, W., Kimple T. F., Song Y., Chiang F., Zijlstra B., Pestman R., Wang P., Hensen E. J. M. Influence of Carbon Deposits on the Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Reaction: Evidence of a Two-Site Reaction Model. *ACS Catal.* **8**, 1580–1590 (2018).
 27. Chai, J., Pestman R., Chiang F., Men Z., Wang P., Hensen E. J. M. Influence of carbon deposits on Fe-carbide for the Fischer-Tropsch reaction. *J. Catal.* **416**, 289–300 (2022).
 28. Davis, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Current mechanism and futuristic needs. *Fuel Process. Technol.* **71**, 157–166 (2001).
 29. Van Der Laan, G. P., Beenackers, A. A. C. M. Catalysis Reviews Science and Engineering Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. *CATAL. REV.-SCI. ENG* **41**, 255–318 (1999).
 30. Kobori, Y., Onishi, Andkenzitam, A. R. U.; Mechanistic Study of Carbon Monoxide Hydrogenation over Ruthenium Catalysts. *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I* **78**, 1473–1490 (1982).
 31. Biloen, P., Helle, J. N., van den Berg, F. G. A., Sachtler, W. M. H. On the activity of Fischer-Tropsch and methanation catalysts: A study utilizing isotopic transients. *J. Catal.* **81**, 450–463 (1983).
 32. Biloen, P., Helle, J. N., Sachtler, W. M. H. Incorporation of surface carbon into hydrocarbons during Fischer-Tropsch synthesis: Mechanistic implications. *J. Catal.* **58**, 95–107 (1979).
 33. Bianchi, D., Tau, L. M., Borcar, S., Bennett, C. O. Nature of surface species on supported iron during COH₂ reaction. *J. Catal.* **84**, 358–374 (1983).
 34. Iglesia, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **161**, 59–78 (1997).
 35. Dry, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch

- process. *Appl. Catal. A Gen.* **138**, 319–344 (1996).
36. Ponec, V., Van Barneveld, W. A. The Role of Chemisorption in Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **18**, 268–271 (1979).
 37. Schulz, H., Erich, E., Gorre, H., van Steen, E. Regularities of selectivity as a key for discriminating FT-surface reactions and formation of the dynamic system. *Catal. Letters* **7**, 157–167 (1990).
 38. Quyoum, R., Berdini, V., Turner, M. L., Long, H. C., Maitlis, P. M. Mechanistic studies of methylene chain propagation in the Fischer-Tropsch synthesis. *J. Catal.* **173**, 355–365 (1998).
 39. van Dijk, H. A. J., Hoebink, J. H. B. J. & Schouten, J. C. A mechanistic study of the Fischer-Tropsch synthesis using transient isotopic tracing. Part-1: Model identification and discrimination. *Top. Catal.* **26**, 111–119 (2003).
 40. Iglesia, E., Soled, S. L., Fiato, R. A., Via, G. H. Bimetallic synergy in cobalt-Ruthenium fischer-tropsch synthesis catalysts. *J. Catal.* **143**, 345–368 (1993).
 41. Storch, H. H. The Fischer-Tropsch and Related Processes for Synthesis of Hydrocarbons by Hydrogenation of Carbon Monoxide. *Adv. Catal.* **1**, 115–156 (1948).
 42. Phil., D., Pichler, H., Schulz, H., Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂. *Chemie-Ing.-Techn.* **42**, 18 (1970)
 43. Dry, M. E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process – a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77**, 43–50 (2002).
 44. Biloen, P., Sachtler, W. M. H. Mechanism of Hydrocarbon Synthesis over Fischer-Tropsch Catalysts. *Adv. Catal.* **30**, 165–216 (1981).
 45. Inderwildi, O. R., Jenkins, S. J., King, D. A. Fischer-Tropsch mechanism revisited: Alternative pathways for the production of higher hydrocarbons from synthesis gas. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1305–1307 (2008).
 46. Ojeda, M., Pérez-Alonso F. J., Terreros P., Rojas S., Herranz T., López Granados M., Fierro J. L. G. Silylation of a Co/SiO₂ Catalyst. Characterization and Exploitation of the CO Hydrogenation Reaction. *Langmuir*, **22**, 3131–3137 (2006).

47. Ojeda, M., Nabar R., Nilekar A. U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis. *J. Catal.* **272**, 287–297 (2010).
48. Zhang, Q., Kang, J., Wang, Y. Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. *ChemCatChem* **2**, 1030–1058 (2010).
49. Van Der Laan, G. P., Beenackers, A. A. C. M. Catalysis Reviews Science and Engineering Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review. *CATAL. REV.-SCI. ENG* **41**, 255–318 (1999).
50. Anderson, R. B., Friedel, R. A., Storch, H. H. Fischer–Tropsch Reaction Mechanism Involving Stepwise Growth of Carbon Chain. *J. Chem. Phys.* **19**, 313–319 (1951).
51. Schulz, H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **186**, 3–12 (1999).
52. Ma, W., Jacobs G., Das T. K., Masuku C. M., Kang J., Pendyala V. R. R., Davis B. H.; Fischer–Tropsch Synthesis: Kinetics and Water Effect on Methane Formation over 25%Co/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 2157–2166 (2014).
53. Iglesia, E., Reyes, S. C., Madon, R. J. Transport-enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis. *J. Catal.* **129**, 238–256 (1991).
54. Kuipers, E. W., Vinkenburg, I. H., Oosterbeek, H. Chain Length Dependence of α -Olefin Readsorption in Fischer–Tropsch Synthesis. *J. Catal.* **152**, 137–146 (1995).
55. Kuipers, E. W., Scheper, C., Wilson, J. H., Vinkenburg, I. H., Oosterbeek, H. Non-ASF Product Distributions Due to Secondary Reactions during Fischer–Tropsch Synthesis. *J. Catal.* **158**, 288–300 (1996).
56. Dwyer, D. J., Somorjai, G. A. The role of readsorption in determining the product distribution during CO hydrogenation over Fe single crystals. *J. Catal.* **56**, 249–257 (1979).
57. Khodakov, A. Y., Chu, W., Fongarland, P. Advances in the development of novel

- cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem. Rev.* **107**, 1692–1744 (2007).
58. Gasteiger, H. A. G., Garcke, J. 3081 13.20.2. *Handb. Heterog. Catal.* 3081–3121 (2008).
59. Hosseini, S. A., Taeb, A., Feyzi, F., Yaripour, F. Fischer-Tropsch synthesis over Ru promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts in a CSTR. *Catal. Commun.* **5**, 137–143 (2004).
60. Liuzzi, D., Pérez-Alonso, F. J., Rojas, S. Ru-M (M = Fe or Co) Catalysts with high Ru surface concentration for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel* **293**, 120435 (2021).
61. Davis, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Comparison of Performances of Iron and Cobalt Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 26, 8938–8945 (2007).
62. Van de Loosdrecht, J., Botes F. J., Ciobica I. M., Ferreira A. C., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J. L., Weststrateb C. J., Niemantsverdriet J. W. Fischer-Tropsch synthesis: catalysts and chemistry. *Compr. Inorg. Chem. II (Second Ed. From Elem. to Appl.* **7**, 525–557 (2013).
63. Vogel, A. P., Van Dyk, B., Saib, A. M. GTL using efficient cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Catal. Today* **259**, 323–330 (2016).
64. Iglesia, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **161**, 59–78 (1997).
65. Bezemer, G. L., Bitter J. H., Kuipers H. P. C. E., Oosterbeek H., Holewijn J. E., Xu X., Kapteijn F., van Dillen A. J., de Jong, K. P. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3956–3964 (2006).
66. Prieto, G., Martínez, A., Concepción, P., Moreno-Tost, R. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. *J. Catal.* **266**, 129–144 (2009).
67. Den Breejen, J. P., Radstake P. B., Bezemer G. L., Bitter J. H., Froseth V., Holmen A., de Jong K. P. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7197–7203 (2009).

68. Van Steen, E., Claeys M., van de Loosdrecht J., Virljoen E. L., Visagie J. L. Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 109, 8, 3575–3577 (2005).
69. Li, X., Almkhelfe H., Bedford N. M., Back T. C., Hohn K. L., Amama P. B. Characterization and catalytic behavior of Fischer–Tropsch catalysts derived from different cobalt precursors. *Catal. Today* **338**, 40–51 (2019).
70. den Breejen, J. P., Sietsma, J. R. A., Friedrich, H., Bitter, J. H., de Jong, K. P. Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer–Tropsch synthesis. *J. Catal.* **270**, 146–152 (2010).
71. Wolf, M., Fischer, N., Claeys, M. Capturing the interconnectivity of water-induced oxidation and sintering of cobalt nanoparticles during the Fischer-Tropsch synthesis in situ. *J. Catal.* **374**, 199–207 (2019).
72. Wolf, M., Kotzé, H., Kotzé, K., Fischer, N., Claeys, M. Size dependent stability of cobalt nanoparticles on silica under high conversion Fischer-Tropsch environment † Faraday Discussions. **197**, 243–268 (2017).
73. Leendert Bezemer, G., Remans, T. J., van Bavel, A. P. & Iulian Dugulan, A. Direct Evidence of Water-Assisted Sintering of Cobalt on Carbon Nanofiber Catalysts during Simulated Fischer-Tropsch Conditions Revealed with in Situ Mo⁵⁷ ssbauer Spectroscopy **132**, 26 (2010).
74. Scalbert, J., Legens C., Clemencon I., Taleb A.-L., Sorbier L., Diehl F. Multiple and antagonistic effects of water on intrinsic physical properties of model Fischer–Tropsch cobalt catalysts evidenced by in situ X-ray diffraction. *Chem. Commun.* **50**, 7866–7869 (2014).
75. Fischer, N., Clapham B., Feltes T., van Steen E., Claeys M. Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active Nanoparticles Captured In Situ. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 1342–1345 (2014).
76. Tsakoumis, N. E., Ronning M., Borg O., Rytter E., Holmen A. Evaluation of Reoxidation Thresholds for γ -Al₂O₃-Supported Cobalt Catalysts under Fischer-Tropsch Synthesis Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3706–3715 (2017).

77. Khodakov, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. *Catal. Today* **144**, 251–257 (2009).
78. Liu, C., Hong J., Zhang Y., Zhao Y., Wang L., Wei L., Chen S., Wang G., Li J. Synthesis of γ -Al₂O₃ nanofibers stabilized Co₃O₄ nanoparticles as highly active and stable Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Fuel* **180**, 777–784 (2016).
79. Ma, W., Jacobs G., Sparks D. E., Gnanamani M. K., Pendyala V. R. R., Yen C. H., Klettlinger J. L. S., Tomsik T. M., Davis B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Support and cobalt cluster size effects on kinetics over Co/Al₂O₃ and Co/SiO₂ catalysts. *Fuel* **90**, 756–765 (2011).
80. Sirijaruphan, A., Horvath, A. H., Goodwin, J. G., Oukaci, R. Cobalt aluminate formation in alumina-supported cobalt catalysts: effects of cobalt reduction state and water vapor. *Catal. Today* **369**, 144–149 (2021)
81. Ma, W., Jacobs G., Das T. K., Masuku C. M., Kang J., Pendayla V. R. R., Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Kinetics and water effect study over 25%Co/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today* **228**, 158–166 (2014).
82. Borg, Ø. Eri S., Blekkan E. A., Storsaeter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *J. Catal.* **248**, 89–100 (2007).
83. Martínez, A., Prieto, G., Rollán, J. Nanofibrous γ -Al₂O₃ as support for Co-based Fischer–Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance. *J. Catal.* **263**, 292–305 (2009).
84. Liu, C., Zhang Y., Zhao Y., Wei L., Hong J., Wang L., Chen S., Wang G., Li J. The effect of the nanofibrous Al₂O₃ aspect ratio on Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts. *Nanoscale* **9**, 570–581 (2017).
85. Rane, S., Borg, Ø., Yang, J., Rytter, E., Holmen, A. Effect of alumina phases on hydrocarbon selectivity in Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **388**, 160–167 (2010).
86. Borg, Ø., Dietzel P. D. C., Spjelkavik A. I., Tveten E. Z., Walmsley J. C., Diplas S., Eri S., Holmen A., Rytter E. Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. *J. Catal.* **259**, 161–

- 164 (2008).
87. Reuel, R. C., Bartholomew, C. H. The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation. *J. Catal.* **85**, 63–77 (1984).
 88. Leendert Bezemer, G. Bitter J. H., Kuipers H. P. C. E., Oosterbeek H., Holewijn J., Xu X., Kapteijn F., van Dillen J., de Jng K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12, 3956–3964 (2006).
 89. Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, R. T. K., Horsley, J. A. Strong interactions in supported-metal catalysts. *Science* **211**, 1121–1125 (1981).
 90. Tauster, S. J. Strong Metal-Support Interactions. (1987).
 91. Ahmadi, M., Mistry, H., Roldan Cuenya, B.; *J. Phys. Chem. Lett* **7**, 3519–3533, 17 (2016).
 92. Victor, V., Álvarez M. C., Platero A. E., Campos-Martin J. M., Fierro J. L. G. Direct evidence of the SMSI decoration effect: the case of Co/TiO₂ catalyst. *Chem. Commun* **47**, 7131–7133 (2011).
 93. Herna, O., Arenas-Alatorre J. Díaz G., Bahena D., Yacamán M. J. High Resolution HAADF Characterization of Ir/TiO₂ Catalyst Reduced at 500 °C: Intensity Profile Analysis *J. Phys. Chem.*, **119**, 11672–11678., 31 (2015).
 94. Chen, H. Real-space observation of strong metal-support interaction: state-of-the-art and what's the next. *J. Microsc.* **262**, 203–215 (2016).
 95. Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T., Hirata, S. Fischer-Tropsch synthesis over TiO₂ supported cobalt catalyst: Effect of TiO₂ crystal phase and metal ion loading. *Appl. Catal. A Gen.* **460–461**, 8–14 (2013).
 96. Bonne, M., Samoila P., Ekou T., Especel C., Epron F., Marecot P., Royer S., Duprez D. Control of titania nanodomain size as a route to modulate SMSI effect in Pt/TiO₂ catalysts. *Catal. Commun.* **12**, 86–91 (2010).
 97. Uchejim Okonye, L., Yao, Y., Hildebrandt, D., Meijboom Fischer-, R. Contributing to energy sustainability: a review of mesoporous material supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Sustainable Energy Fuels* **5**, 79 (2021).

98. Lu, Y., Zhou, P., Han, J., Yu, F. Fischer–Tropsch synthesis of liquid hydrocarbons over mesoporous SBA-15 supported cobalt catalysts. *RSC Adv.* **5**, 59792–59803 (2015).
99. Xiong, H., Zhang, Y., Liew, K., Li, J. Fischer–Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **295**, 68–76 (2008).
100. Han, J., Xiong Z., Zhang Z., Zhang H., Zhou P., Yu F. The Influence of Texture on Co/SBA–15 Catalyst Performance for Fischer–Tropsch Synthesis. *Catal.* **2018**, Vol. 8, Page 661 **8**, 661 (2018).
101. Liu, C., Chen Y., Zhao Y., Lyu S., Wei L., Li X., Zhang Y., Li J. Nano-ZSM-5-supported cobalt for the production of liquid fuel in Fischer-Tropsch synthesis: Effect of preparation method and reaction temperature. *Fuel* **263**, 116619 (2020).
102. Wang, C., Fang W., Liu Z., Wang L., Liao Z., Yang Y., Li H., Zhou H., Qin X., Xu S., Chu X., Wang Y., Zheng A., Xiao F.S. Fischer–Tropsch synthesis to olefins boosted by MFI zeolite nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **2022** 177 **17**, 714–720 (2022).
103. Sineva, L. V., Gorokhova, E. O., Gryaznov, K. O., Ermolaev, I. S., Mordkovich, V. Z. Zeolites as a tool for intensification of mass transfer on the surface of a cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Catal. Today* **378**, 140–148 (2021).
104. Zimny, K., Roques-Carmes T., Carteret C., Stébé M. J., Blin J. L. Synthesis and Photoactivity of Ordered Mesoporous Titania with a Semicrystalline Framework. *J. Phys. Chem. C* **116**, **11**, 6585–6594 (2012).
105. Zimny, K., Ghanbaja, J., Carteret, Blin, J.-L. Highly ordered mesoporous titania with semi crystalline framework templated by large or small nonionic surfactants, *New J. Chem.*, **34**, 2113–2117 (2010).
106. Assaker, K., Benamor T., Michelin L., Lebeau B., Marichal C., Vidal L., Stébé M. J., Blin J.L. Mesoporous titania with anatase walls by flash induction calcination. *Microporous Mesoporous Mater.* **201**, 43–49 (2015).
107. Assaker, K., Lebeau B., Michelin L., Gaudin P., Carteret C., Vidal L., Bonne M., Blin J.L. Zn-TiO₂ mesoporous oxides prepared by mechanical milling. *J. Alloys Compd.* **649**, 1–10 (2015).

108. Assaker, K., Benamor T., Michelin L., Lebeau B., Marichal C., Vidal L., Stébé M. J., Blin J.L. Mesoporous titania with anatase walls by flash induction calcination. *Microporous Mesoporous Mater.* **201**, 43–49 (2015).
109. Gholami, Z., Tišler, Z., Rubáš, V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors. *Chem. Rev.* **63**, 3, 512–595 (2021).
110. Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T., Hirata, S. Fischer–Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of promoter addition. *Appl. Catal. A Gen.* **494**, 1–11 (2015).
111. Xu, R., Hou C., Xia G., Sun X., Li M., Nie H., Li D. Effects of Ag promotion for Co/Al₂O₃ catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today* **342**, 111–114 (2020).
112. Jacobs, G., Das T. K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **233**, 263–281 (2002).
113. Reinikainen, M., Niemelä, M. K., Kakuta, N., Suhonen, S. Characterisation and activity evaluation of silica supported cobalt and ruthenium catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **174**, 61–75 (1998).
114. Girardon, J. S., Constant-Griboval, A., Gengembre, L., Chernavskii, P. A., Khodakov, A. Y. Optimization of the pretreatment procedure in the design of cobalt silica supported Fischer-Tropsch catalysts. *Catal. Today* **106**, 161–165 (2005).
115. Okabe, K., Li, X., Wei, M., Arakawa, H. Fischer–Tropsch synthesis over Co–SiO₂ catalysts prepared by the sol–gel method. *Catal. Today* **89**, 431–438 (2004).
116. Cook, K. M., Poudyal, S., Miller, J. T., Bartholomew, C. H., Hecker, W. C. Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size. *Appl. Catal. A Gen.* **449**, 69–80 (2012).
117. Borg, Ø., Hammer N., Eri S., Lindvag O. A., Myrstad R., Blekkan E. A., Ronning M., Rytter E., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over un-promoted and Re-

- promoted γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts with different pore sizes. *Catal. Today* **142**, 70–77 (2009).
118. Jacobs, G., Chaney, J. A., Patterson, P. M., Das, T. K., Davis, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: study of the promotion of Re on the reduction property of Co/Al₂O₃ catalysts by in situ EXAFS/XANES of Co K and Re LIII edges and XPS. *Appl. Catal. A Gen.* **264**, 203–212 (2004).
 119. Iglesia, E., Soled, S. L., Fiato, R. A., Via, G. H. Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *J. Catal.* **143**, 345–368 (1993).
 120. Khodakov, A. Y., Chu, W., Fongarland, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem. Rev.* **107**, 1692–1744 (2007).
 121. Ma, W., Jacobs, G., Keogh, R. A., Bukur, D. B., Davis, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **437–438**, 1–9 (2012).
 122. Nabaho, D., Niemantsverdriet, J. W., Claeys, M., Van Steen, E. Hydrogen spillover in the Fischer–Tropsch synthesis: An analysis of platinum as a promoter for cobalt–alumina catalysts. *Catal. Today* **261**, 17–27 (2016).
 123. Guzzi, L., Bazin D., Kovács I., Borkó L., Schay Z., Lynch J., Parent P., Lafon C., Stefler G., Koppány Z., Sajó I. Structure of Pt-Co=Al₂O₃ and Pt-Co/NaY bimetallic catalysts: characterization by in situ EXAFS, TPR, XPS and by activity in Co (carbon monoxide) hydrogenation. *Topics in Catalysis* **20**, 1–4, (20029
 124. Noronha, F. B., Schmal, M., Fréty, R., Bergeret, G., Moraweck, B. Evidence of Alloy Formation during the Activation of Graphite-Supported Palladium-Cobalt Catalysts. *J. Catal.* **186**, 20–30 (1999).
 125. Mierzwa, B., Kaszkur, Z., Moraweck, B., Pielaszek, J. In situ EXAFS study of the alloy catalyst Pd-Co (50%/50%)/SiO₂. *J. Alloys Compd.* **286**, 93–97 (1999).
 126. Song, S. H., Lee, S. B., Bae, J. W., Sai Prasad, P. S., Jun, K. W. Influence of Ru segregation on the activity of Ru–Co/ γ -Al₂O₃ during FT synthesis: A comparison with that of Ru–Co/SiO₂ catalysts. *Catal. Commun.* **9**, 2282–2286 (2008).
 127. Hosseini, S. A., Taeb, A., Feyzi, F., Yaripour, F. Fischer–Tropsch synthesis over

- Ru promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts in a CSTR. *Catal. Commun.* **5**, 137–143 (2004).
128. Storsæter, S., Tøtdal, B., Walmsley, J. C., Tanem, B. S., Holmen, A. Characterization of alumina-, silica-, and titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *J. Catal.* **236**, 139–152 (2005).

2. Experimental

Capítulo 2. Experimental

2.1 Preparación de los sistemas catalíticos

2.1.1 Síntesis de los soportes mesoporosos de TiO₂

2.1.2 Adición de la fase activa

2.1.2.1 Impregnación hasta humedad incipiente

2.1.2.2 Intercambio iónico

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos-X (XRD)

2.2.2 Difracción de Rayos-X de bajo ángulo (SAXS)

2.2.3 Fisisorción de Nitrógeno

2.2.4 Quimisorción de Hidrógeno

2.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

2.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido (STEM)

2.2.7 Espectroscopía Raman

2.2.8 Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

2.2.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

2.2.10 Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el Infrarrojo (DRIFTS)

2.3 Estudio de la actividad catalítica

2.4 Referencias bibliográficas

2. Experimental

En este capítulo se describe la metodología utilizada en la preparación de los sistemas catalíticos que se han estudiado en la presente Tesis Doctoral. Asimismo, se describen los fundamentos teóricos de las técnicas y los equipos empleados para la caracterización de estos sistemas. Además, se detalla el procedimiento utilizado para las medidas de actividad catalítica, así como los dispositivos experimentales empleados.

2.1 Preparación de los sistemas catalíticos

Todos los sistemas catalíticos estudiados en la presente Tesis consisten en nanopartículas metálicas soportadas en soportes de tipo oxídico. Concretamente, el estudio de la reacción de Fischer-Tropsch se ha llevado a cabo a partir de sistemas monometálicos de cobalto y bimetálicos de cobalto-rutenio soportados en diferentes óxidos metálicos. Como soportes se han utilizado una alúmina comercial (AEROXIDE Alu-130, Evonik), un óxido de titanio comercial (AEROXIDE P90, Evonik) y diferentes óxidos de titanio mesoporoso de alta superficie específica sintetizado mediante el método EISA.

2.1.1 Síntesis de los soportes mesoporosos de TiO₂

La síntesis de los sistemas mesoporosos de alta superficie específica de TiO₂ se llevó a cabo a través del método de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA), la cual es una de las rutas sintéticas más comunes en el área de investigación de materiales porosos asistidos por surfactantes, permitiendo la introducción de mesoporosidad controlada en el sólido.¹

El método de preparación consiste en tres etapas (**Figura 2.1**).² En primer lugar, se lleva a cabo la disolución de 1 g de P123 (Sigma-Aldrich), que actúa como agente de estructura (*template*) en 25 mL de etanol (VWR), en un matraz de fondo redondo con agitación continua. Tras la total disolución del sólido, el medio es acidificado añadiendo 2 g de HCl concentrado (Sigma-Aldrich). Una vez homogeneizada la mezcla, se añaden 3 g de isopropóxido de titanio (Sigma-Aldrich), que actúa como precursor del titanio y 2 ml de agua deionizada. La disolución se evapora en un rotavapor a 55 °C durante 90 minutos, empezando a una presión de 200 milibares y bajando progresivamente hasta 25 milibares, para asegurar la correcta evaporación de todos los disolventes presentes en la mezcla. Una vez evaporado el disolvente, se deja secando el sólido en estufa a 45 °C durante toda la noche.

En la segunda etapa, el sólido es recogido después de haber estado secándose en la estufa y se introduce en atmósfera de NH₃ durante 8 horas. Transcurrido este tiempo se recoge y se deja reposando al aire durante una noche. En la etapa definitiva se procede a la extracción y eliminación del agente de estructura orgánico (P123). Para ello se utiliza el método de extracción Soxhelt. El sólido es introducido en el cuerpo del sistema Soxhelt en un cartucho de extracción de celulosa, y se utiliza etanol como agente de extracción a una temperatura de 78 °C. Tras 6 horas de extracción en etanol se saca el sólido y se deja secando al aire durante toda la noche.

Por último, el sólido es calcinado al aire usando diferentes temperaturas para estudiar el efecto de esta en la actividad catalítica. Concretamente se calcinó a 300, 340 y 380 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y una etapa intermedia en isoterma a 150 °C durante 1 hora.

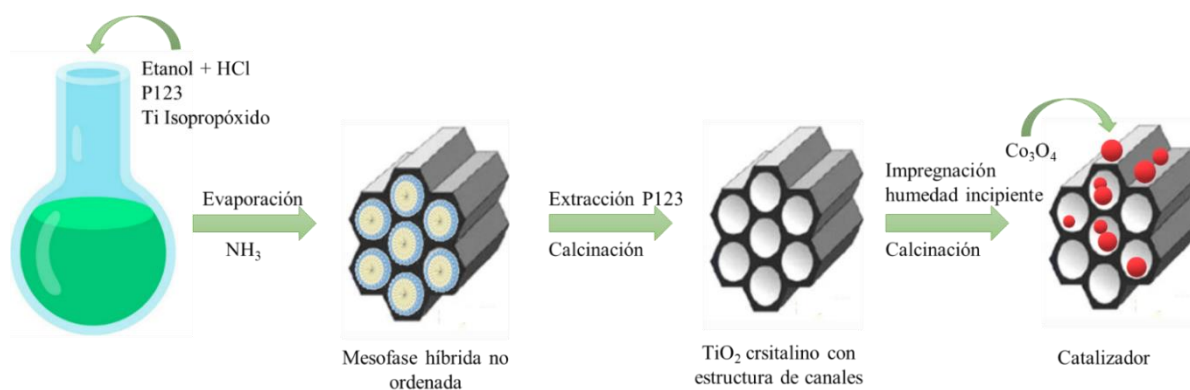


Figura 2.1 Ruta de síntesis de los soportes de TiO_2 mesoporosos a través del método de autoensamblaje inducido por evaporación.

2.1.2 Adición de la fase metálica

2.1.3.1 Impregnación hasta humedad incipiente

A todos los soportes, tanto comerciales como sintetizados, se les incorporó la fase metálica mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Este método es una técnica convencional en la síntesis de catalizadores que consiste en la adición de una disolución del precursor metálico de manera controlada hasta el punto de humectación del material, de forma que se consiga una dispersión homogénea de la fase activa por todo el soporte.

En primer lugar, para llevar a cabo la adición, se determina previamente el volumen de humectación de los soportes utilizados. A partir de este valor, se prepara una disolución acuosa con la cantidad de precursor metálico, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (Sigma-Aldrich), equivalente a la carga metálica final deseada. En el caso de los sistemas bimetalicos la disolución se preparó en etanol debido a la insolubilidad del acetilacetato de rutenio en agua. Una vez preparada la disolución se procede a la impregnación del soporte. El producto se seca a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y es calcinado en aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h y con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En todos los sistemas se añadió una

carga de 10 % en peso de cobalto, adicionando cargas de 0.5 y 1 % en peso de rutenio en el caso de los catalizadores bimetálicos.

2.1.3.2 Intercambio iónico

La preparación de sistemas catalíticos por intercambio iónico consiste en la impregnación del soporte con una disolución del precursor metálico produciéndose su inmovilización por interacción electrostática. Para ello, se requiere un soporte con propiedades ácido-base, de manera que sea capaz de desprotonarse/protonarse en disolución, permitiendo la asociación de iones del precursor metálico. Este método de preparación presenta la ventaja de permitir la formación de sitios activos específicos sobre el soporte al mismo tiempo que una alta dispersión de la fase activa.

Este método ha sido utilizado en la presente tesis para la preparación del sistema catalítico Co/P90-F, con el objeto de comparar su rendimiento con el mismo catalizador preparado por humectación incipiente Co/P90-WI.

La síntesis se realizó en dos etapas. En primer lugar, se llevó a cabo la funcionalización del soporte, usando como agente funcionalizante el (3-aminopropil)triétoxisilano [APTES] (Sigma-Aldrich). El procedimiento a seguir fue el siguiente: se coloca, en un matraz de fondo redondo, 1 g de soporte en suspensión en 200 mL de etanol (VWR) y se calienta a reflujo a 80 °C manteniendo agitación continua. Una vez se alcanza la temperatura indicada se añade cierta cantidad de APTES gota a gota mientras continúa en agitación. En nuestro caso la cantidad de agente funcionalizante fue calculada para obtener una relación molar en el sistema final de 2:1 con respecto a la fase metálica. Se deja la mezcla en reflujo a 80 °C durante 24 h. En este proceso se produce la reacción entre el agente funcionalizante y los grupos –OH de la superficie del óxido de titanio, fenómeno conocido como grafting (**Figura 2.2**). En una segunda etapa, tras las 24 h a reflujo se añade gota a gota una disolución del precursor metálico $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) en etanol, y se mantiene a 80 °C en reflujo y con agitación durante 1 h.

Transcurrido este tiempo, se filtra la disolución y se recoge el sólido que se seca a 80 °C durante 1 h. Posteriormente, el sólido obtenido se calcina en aire a 400 °C durante 2 h y con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

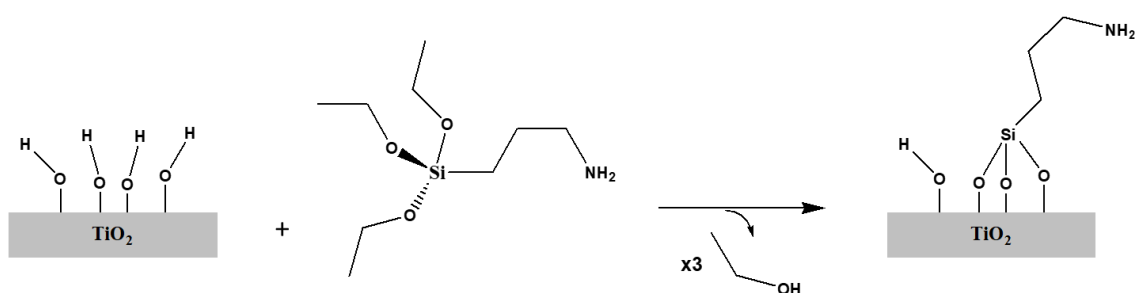


Figura 2.2 Reacción de grafting entre la superficie del TiO₂ y el agente funcionalizante APTES

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos-X es un fenómeno físico basado en las interferencias que se producen cuando una radiación monocromática, con longitudes de onda del orden de Angstroms, incide sobre una estructura cristalina. El haz de luz interacciona con los átomos ordenados de la estructura del sólido provocando una dispersión de la onda electromagnética, es decir, un cambio en su dirección de propagación. Esta dispersión se produce en todas direcciones provocando interferencias entre ondas de carácter tanto constructivo, cuando estas se encuentran en fase, como de carácter destructivo cuando lo están. Las interferencias de carácter constructivo dan lugar a rayos difractados⁵. Para que esto ocurra, la diferencia de camino recorrido de las dos ondas dispersadas tiene que ser necesariamente múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Esta es la condición para la difracción de un haz de rayos-X en un cristal y queda expresada matemáticamente por la Ley de Bragg (Ecuación 2.1):

$$(Ecuación 2.1) \quad n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde n es un número entero, λ la longitud de onda del haz incidente, d la distancia entre átomos dispersantes y θ el ángulo formado entre la fuente de radiación y la muestra. Así en un material cristalino, donde el valor de d define la distancia entre una familia de planos cristalográficos, a cierto ángulo 2θ se producirán máximos de difracción. Teniendo en cuenta que la distancia entre planos interatómicos es un parámetro característico de cada sustancia cristalina, se obtiene un difractograma único para cada sólido que permite su identificación de forma inequívoca. En el caso de que el sólido esté constituido por una mezcla de especies cristalinas, el difractograma obtenido será la suma de las difracciones individuales de cada una. Por otro lado, el análisis cuantitativo mediante difracción de rayos-X se fundamenta en el hecho de que las intensidades de las reflexiones de una fase cristalina contenida en un sólido, depende de la concentración relativa de dicha fase en el mismo.

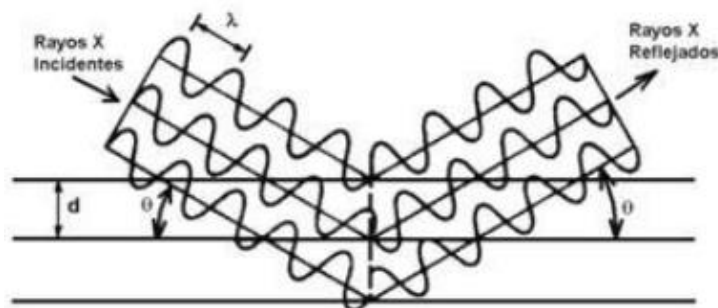


Figura 2.3 Representación gráfica de la Ley de Bragg.

En la caracterización de sistemas catalíticos, esta técnica se usa principalmente para la identificación de fases cristalinas, sin embargo, también se puede obtener información sobre el tamaño del dominio cristalino, que en muchos casos coincide con el tamaño de partícula. De forma cualitativa, la anchura de los picos obtenidos en el difractograma guarda relación con el tamaño de partícula, ya que los materiales nanoparticulados presentan un orden a largo alcance que puede llegar a ser pequeño, obteniéndose de esta forma picos de difracción muy anchos y poco resueltos. Por otro lado, la anchura de los picos proporciona información cuantitativa del tamaño de dominio cristalino a través de la fórmula de Scherrer⁶ (Ecuación 2.2):

$$(Ecuación 2.2) \quad d = k\lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$$

donde d es el tamaño cristalino medio, k el factor de forma (el cual es dependiente de la forma genérica de los cristales), λ la longitud de onda incidente, β la anchura del pico (por convenio se considera la mitad de la altura de este) y θ la posición angular del pico de difracción. Esta expresión es válida en cristales con un diámetro superior a 5 nm, por debajo de este valor el error puede llegar a ser considerable debido a la dificultad en la estimación de la anchura del pico.

Las diferentes medidas de difracción de rayos-X realizadas para la presente Tesis se han llevado a cabo en un equipo X'PERT PRO (PANalytical) con una configuración de Bragg-Brentano, con una fuente de rayos-X de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) y un detector

X'celerator, sobre muestras en polo en el rango $20-90^\circ$ de 2θ , con un paso de 0.05° y 160 s de registro por paso. Los picos obtenidos en los difractogramas fueron asignados usando la base de datos empírica ICDD.⁷

2.2.2 Difracción de Rayos-X a Bajo Ángulo

La Técnica SAXS se basa en el mismo fundamento explicado anteriormente para la difracción de Rayos X. La principal diferencia entre ambas técnicas reside en el uso de una longitud de onda de la radiación incidente que provoca una dispersión, la cual, forma un ángulo bajo con respecto a la luz incidente de hasta 5° . Esto permite medir distancias mayores que las distancias atómicas medibles en XRD, por lo que la difracción a bajo ángulo constituye un método preciso y no destructivo en la caracterización de nanoestructuras.

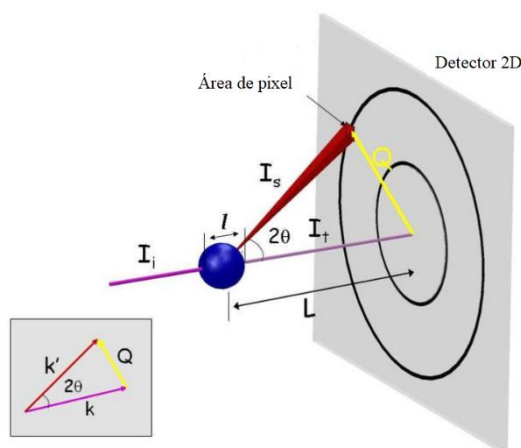


Figura 2.4 Representación esquemática de una medida de scattering en SAXS.

Una radiación incidente I_i incide en una muestra de longitud l . Parte de esta radiación atraviesa la muestra (I_t), mientras que otra parte es dispersada (I_s) formando un ángulo 2θ entre ambas. La distancia entre el punto registrado en el detector para la radiación transmitida y la dispersada se denomina Q . En los estudios de SAXS, se denota \vec{k} y \vec{k}' a los vectores de onda de la radiación incidente y dispersada respectivamente, tal que se puede definir el vector de scattering $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$, de módulo:

$$\text{(Ecuación 2.3)} \quad |\vec{q}| = \frac{4\pi \text{Sen}\theta}{\lambda}$$

Sustituyendo la longitud de onda en la Ley de Bragg obtenemos una relación directa entre la distancia de los dispersores y los valores del vector de scattering (Ecuación 2.4):

$$\text{(Ecuación 2.4)} \quad d = \frac{2\pi}{q}$$

De esta forma se obtienen las distancias presentes en los mesoporos a partir de los valores del vector de scattering.

Las medidas de SAXS para la presente Tesis se han llevado a cabo en un equipo SAXSess mc2 (Anton Paar) que se encuentra a un generador de rayos X ID 3003 (General Electric), equipado con un tubo de rayos X sellado (PANalytical, $\lambda_{\text{Cu}}(\text{K}\alpha) = 0,1542 \text{ nm}$) que funciona a 40 kV y 50 mA. Un espejo multicapa y un colimador de bloque proporcionan un haz primario monocromático. Un tope de haz translúcido permitió la medición de un haz primario atenuado en $q = 0$. Los materiales mesoporosos se introdujeron en una cámara de vacío equipada con una unidad portamuestras de temperatura controlada. Los tiempos de adquisición estuvieron típicamente en el rango de 1-5 min. La dispersión del haz de rayos X se registró con un detector CCD (Princeton Instruments, matriz de 2084 x 2084 píxeles con 24 x 24 μm^2 , tamaño de píxel) colocado a 309 mm del portamuestras en el rango q de 0,09 a 5 nm^{-1} . Todos los datos fueron corregidos por la dispersión de fondo de las celdas vacías.

2.2.3 Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales como el área superficial y la estructura de poros, son de vital importancia en la caracterización de los sistemas catalíticos. La técnica más utilizada para evaluar estas propiedades en un sólido es la adsorción de gases. En la fisisorción de nitrógeno, este gas interactúa con la superficie del sólido mediante fuerzas de Van der Waals. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas de gas adsorbidas y la fase gaseosa, que depende tanto de la temperatura como de la presión relativa del gas. A una temperatura dada, la relación entre la presión relativa de un gas y la cantidad de este adsorbido por masa de sólido depende de variables como la superficie específica, porosidad y estructura de poros del material. Representando gráficamente esta relación se obtiene una curva denominada isoterma de adsorción, la cual, atendiendo a su forma, nos proporciona información sobre el tipo del material en función de su porosidad. La IUPAC clasifica estas isotermas de adsorción en 6 tipos (**Figura 2.5**). La isoterma Tipo I es característica de sólidos microporosos, la Tipo II se corresponde con materiales macroporosos, la Tipo IV y VI con sólidos no porosos, y las isotermas Tipo IV y V se corresponden con sólidos mesoporosos, en los cuales el proceso de desorción del gas difiere del de adsorción, presentando así un ciclo de histéresis característico.

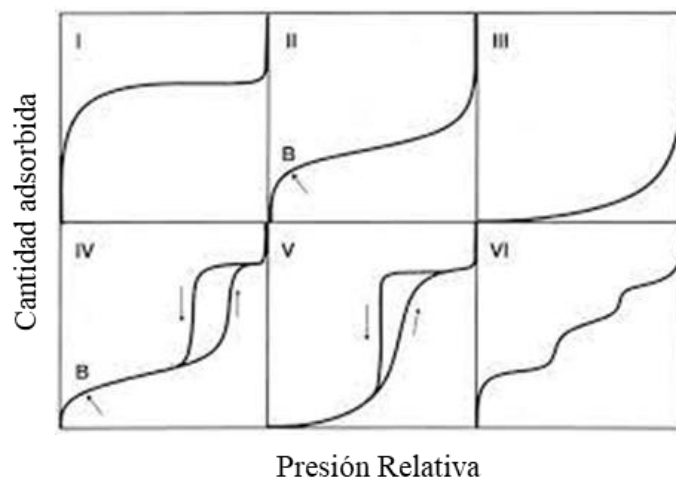


Figura 2.5 Clasificación IUPAC para isotermas de adsorción de un gas sobre un sólido.

Por otro lado, se puede obtener información cuantitativa acerca de la superficie específica del sólido, el tamaño y la distribución de poros, así como el volumen total de

los mismo, aplicando un análisis matemático. Varios modelos han sido desarrollados para describir la capacidad de adsorción en equilibrio de los adsorbentes. El más usado ha días de hoy es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) en 1938⁸, que se basa en el modelo de adsorción de monocapas en un sólido de Langmuir, sobre el que realizan una extensión a un modelo basado en la adsorción de multicapas, desarrollando la siguiente expresión (Ecuación 2.5):

$$(Ecuación 2.5) \quad \frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde P es la presión parcial del gas adsorbido, P_0 la presión de vapor del gas, V_{ads} el volumen de gas adsorbido a la presión P , V_m el volumen de gas adsorbido para la formación de una monocapa completa y C una constante termodinámica. Al representar $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ se obtiene una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permite cuantificar el valor de V_m y C . A partir del valor de V_m se puede calcular la superficie específica del sólido, S_{BET} , a través de la expresión (Ecuación 2.6), donde V_m es el volumen de gas adsorbido para la formación de una monocapa completa, M es el volumen molar del gas, g es la masa del sólido, N_A el número de Avogadro y σ es el área de la sección de la molécula que actúa como adsorbato ($\sigma_{nitrogeno} = 1.62 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$).

$$(Ecuación 2.6) \quad S_{BET} = \left[\frac{V_m}{M \cdot g} \right] \cdot N_A \cdot \sigma$$

La distribución de tamaño de poro queda determinada al expresar el volumen de poro frente al tamaño de poro al que se le atribuye. No es una medida directa, sino la consecuencia de aplicar un modelo matemático. El modelo con mayor aceptación es el desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH) en 1951⁹, que se basa en un análisis de los fenómenos de condensación y capilaridad de la fase condensada. Matemáticamente es una modificación de la ecuación de Kelvin (Ecuación 2.7) que predice la presión a la que el adsorbente se condensará espontáneamente y se evaporará en un poro cilíndrico de un tamaño determinado.

$$(Ecuación 2.7) \quad \ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos\theta}{RT r_m}\right)$$

donde P^* es la presión crítica de la condensación, P_0 la presión de vapor del gas, γ la tensión superficial, v el volumen molar del condensado, θ el ángulo de contacto entre el sólido y el condensado (considerado 0 para N_2 , por lo que $\cos\theta = 1$), y r_m el radio de la curvatura del condensado.

El valor de r será el radio de poro correspondiente en el que tiene lugar la condensación capilar para la presión relativa P/P_0 y se denomina radio de Kelvin. Dado que ya hay algo de líquido adsorbido en la pared del poro antes que tenga lugar la condensación capilar, el verdadero radio r debe ser r_m más τ , donde τ es el espesor del líquido adsorbido. Reemplazando r por $(r-\tau)$ (Ecuación 2.8) se obtiene el radio de poro.

$$(Ecuación 2.8) \quad r = \frac{2\gamma v}{RT \ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right)} + \tau$$

En la presente Tesis los ensayos de fisisorción realizados, para la determinación de la superficie específica y de la distribución de tamaño de poro de los soportes y sistemas catalíticos, se llevaron a cabo en equipo Micromeritics Tistar II 3020. En todos los casos, las medidas fueron realizadas a -196 °C de temperatura, desgasificando previamente la muestra a 150 °C en condiciones de vacío.

2.2.4 Quimisorción de Hidrógeno

La adsorción volumétrica de hidrógeno sobre los catalizadores reducidos es una técnica de vital importancia para determinar el grado de dispersión de la fase metálica presente en los sistemas catalíticos. Esta se puede calcular mediante la cantidad de gas adsorbida por la muestra, conociendo previamente la cantidad de metal reducido presente en el catalizador y la cantidad de muestra utilizada para la experiencia. En la **Figura 2.6** se puede observar un esquema simplificado del dispositivo experimental utilizado.

Los catalizadores fueron reducidos imitando las condiciones del tratamiento de reducción previo a las reactividades, para que el sistema se encuentre en el mismo estado que durante la actividad catalítica. Se hizo pasar una corriente de H₂/Ar al 50% con un flujo total de 28 mL/min, durante 13 h y a 260 °C o 400 °C, dependiendo de la experiencia. Una vez finalizado el tratamiento de reducción se cierra la válvula 4 y se hace vacío a alta temperatura durante 1 h, alcanzando una presión de 10⁻⁷ atm, permaneciendo la válvula 1 también cerrada mientras que la 2 y 3 están abiertas. Una vez se alcanza el vacío deseado se cierran las válvulas 2 y 3 permaneciendo el volumen 1 (V₁) y el volumen 2 (V₂) estanco a vacío. Se baja la temperatura hasta temperatura ambiente y se comienza con el proceso de adsorción, durante el cual, las válvulas 2 y 4 permanecerán siempre cerradas. Se introduce una cierta cantidad de H₂ en V₁ a través de la válvula 1. A continuación se abre la válvula 3 y se expande el gas contenido en V₁ a V₁+V₂. Mediante un simple cálculo utilizando la ley de los gases ideales ($PV = nRT$) y conociendo V₁, V₂ y P₁, es posible calcular la presión esperada en V₁+V₂. La diferencia entre la presión calculada y la medida proporcionará la presión de hidrógeno adsorbida por la fase metálica presente en la muestra. Este proceso se repite aumentando continuamente la presión de partida en V₁. Al representar el volumen de hidrógeno adsorbida por la fase metálica presente en la muestra. Este proceso se repite aumentando continuamente la presión de partida en V₁. Al representar el volumen de hidrógeno adsorbido frente a la presión se obtiene una isoterma de adsorción del tipo isoterma de Langmuir.

Una vez finalizado el proceso se desorbe esta vez a temperatura ambiente durante 1 h y se repite el proceso de adsorción. Se obtiene una segunda isoterma de adsorción, la

cual se corresponde con el hidrógeno fisisorbido en la muestra. La diferencia entre esta isoterma y la isoterma general obtenida en el primer proceso de adsorción, da como resultado una isoterma que se corresponde con el hidrógeno quimisorbido en el catalizador. El punto de corte de esta isoterma en su parte lineal con el eje de ordenadas revela la cantidad total de hidrógeno quimisorbido, mediante la cual, y conociendo la cantidad de muestra y de fase metálica reducida presente en la misma, se puede calcular la dispersión de las partículas metálicas en el sistema catalítico.

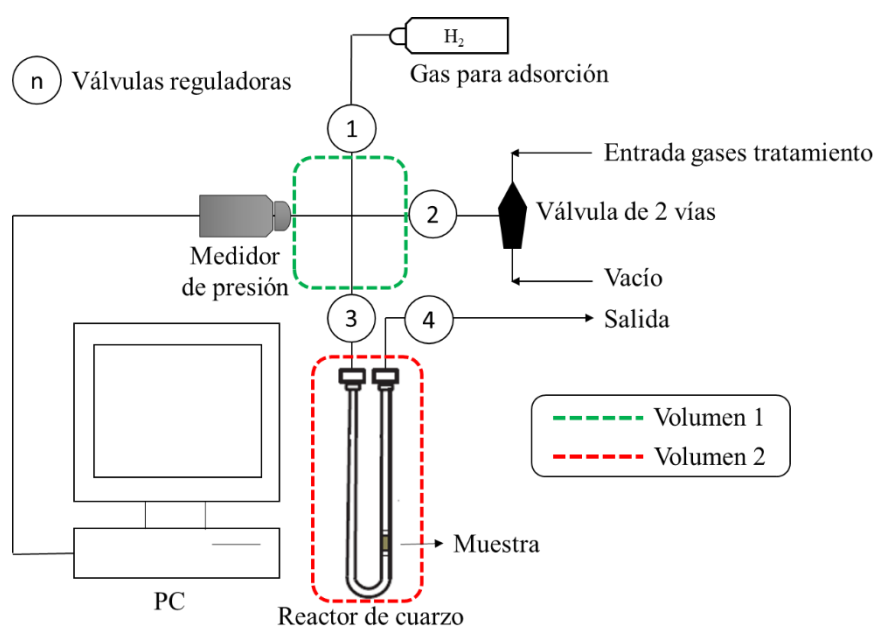


Figura 2.6 Esquema del dispositivo experimental utilizado para las medidas de adsorción volumétrica de hidrógeno.

2.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica que proporciona información cualitativa y cuantitativa de la cinética de reducción de un óxido, o mezcla de ellos, en función de la temperatura y mediante la presencia de un agente reductor, permitiendo de esta forma, determinar el número de especies reducibles en un sistema catalítico, así como la temperatura a la que esta se produce¹⁰.

El catalizador se coloca en un reactor en “U” de lecho fijo y se le hace pasar una mezcla de gases reductores (normalmente hidrógeno diluido en argón) mientras se aumenta la temperatura con una rampa lineal de calentamiento. La diferencia entre la concentración de entrada y salida de la corriente gaseosa se mide a través de un detector de conductividad térmica (TCD). Como resultado se obtiene un perfil de reducción donde cada pico se corresponde con un proceso de consumo de H₂, que se puede correlacionar con un proceso de reducción de algún óxido presente en la muestra. Por otro lado, el área bajo la curva de los picos proporciona una cuantificación del consumo total de hidrógeno durante la reducción. Para poder realizar los cálculos cuantitativos de consumo de H₂ es necesario conocer la estequiometría de la reacción de reducción, que en el caso de los óxidos metálicos se expresa de la siguiente forma (Ecuación 2.79):



Los experimentos de reducción a temperatura programa se realizaron en un dispositivo Quantachrome Chemstar Instruments como el que se esquematiza en la **figura 2.7**. Una cierta cantidad de muestras se introduce en el reactor una altura coincidente con el centro del horno tubular, donde se encuentra el termopar. Esta se calienta a una rampa de 10 °C/min hasta 900 °C mientras se hace pasar un flujo gaseoso de 10 mL/min de una mezcla H₂/Ar al 5%.

Se realizaron algunos experimentos complementarios llevando a cabo un pretratamiento de reducción en las mismas condiciones que el realizado previamente a la reactividad de los sistemas catalíticos, con el objeto de conocer la cantidad exacta de fase activa presente al inicio de la reactividad. En estos experimentos se redujo la muestra hasta 260 °C o 400 °C, dependiendo de la experiencia, en una mezcla H₂/Ar al 50% durante 13 h. Una vez finalizado el tratamiento de reducción se hizo pasar un flujo H₂/Ar al 5% y se registró el perfil de reducción desde la temperatura del tratamiento (260 o 400 °C) hasta 900 °C. La diferencia entre el área obtenida en este experimento y el área del perfil de reducción general proporciona el porcentaje de óxido metálico que se encuentra reducido en condiciones de reacción.

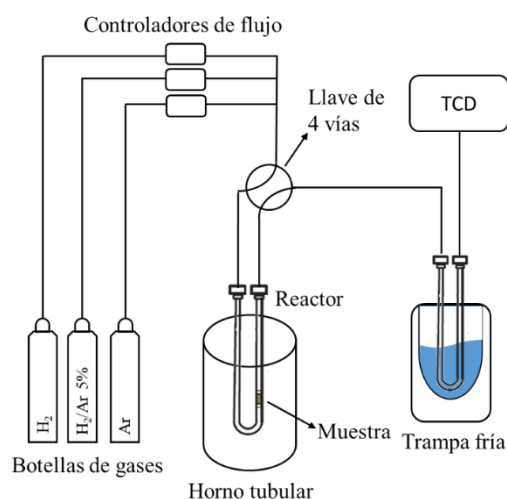


Figura 2.7 Esquema del dispositivo experimental utilizado para las medidas de reducción a temperatura programa.

Como referencia para la determinación cuantitativa de hidrógeno consumido y su correlación con el área obtenida bajo el perfil de reducción de las diferentes muestras, se realizó una calibración mediante reducción de un patrón de CuO comercial.

2.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido (STEM)

La microscopía electrónica es una técnica muy versátil que permite la combinación de dos modos de trabajo diferentes (transmisión y barrido), lo que nos permite obtener información tanto física como química de los sistemas catalíticos, como su morfología, estructura o composición química.

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM), el microscopio funciona con los mismos principios básicos que un microscopio óptico, pero usando un haz de electrones en lugar de luz, lo que proporciona una mejor resolución debido a la menor longitud de onda de los electrones. Este haz de electrones de alta energía es dirigido

mediante el uso de lentes electromagnéticas e incide sobre una muestra delgada. El haz atraviesa la muestra y la onda de salida se propaga de la lente objetivo al plano focal posterior, donde se obtiene el diagrama de difracción, y luego al plano imagen, donde se obtiene la imagen de la muestra. Los electrones pueden ser dispersados de forma elástica o inelástica a medida que penetran en la muestra. Se pueden obtener imágenes de los electrones dispersados o de los transmitidos, lo que se conoce como imagen de campo claro y campo oscuro respectivamente.

En la microscopía electrónica de barrido (SEM), el haz de electrones se enfoca en un punto muy pequeño mediante un sistema de lentes electromagnéticas. Una vez focalizado, un sistema de barrido hace recorrer el haz de electrones por la superficie de la muestra. Este haz es transmitido y recogido por un detector, formándose una imagen que es el mapa de distribución de la intensidad de la señal en el plano XY. Existen diferentes tipos de detectores cuya elección depende del rango angular de intensidad a recoger:

- Detector de campo claro (BF): ángulos pequeños ($<0-10$ mrad). Estas imágenes son similares a las imágenes de campo claro obtenidas en TEM.
- Detector anular de campo oscuro (ADF): ángulos medios (10-50 mrad)
- Detector anular de campo oscuro de ángulo alto (HAADF): ángulos altos (>50 mrad) Los electrones difractados en un ángulo alto provienen de del fenómeno de difracción de Rutherford y pasan muy cerca del núcleo. Su intensidad y el contraste generado en la imagen es sensible al número atómico Z.

El mapeo de resolución atómica de los elementos individuales de un material se puede lograr utilizando espectroscopía de pérdida de electrones (EELS) o espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX). Esta segunda técnica es la que ha sido usada en el presente trabajo, la cual se basa en la relajación de los átomos de la muestra tras una interacción previa con el haz incidente. Un electrón interno de un átomo es excitado dejando un hueco que es ocupado por otro electrón de mayor nivel energético,

emitiéndose un fotón de energías ΔE , que será característica del elemento en cuestión, permitiendo la identificación de este.

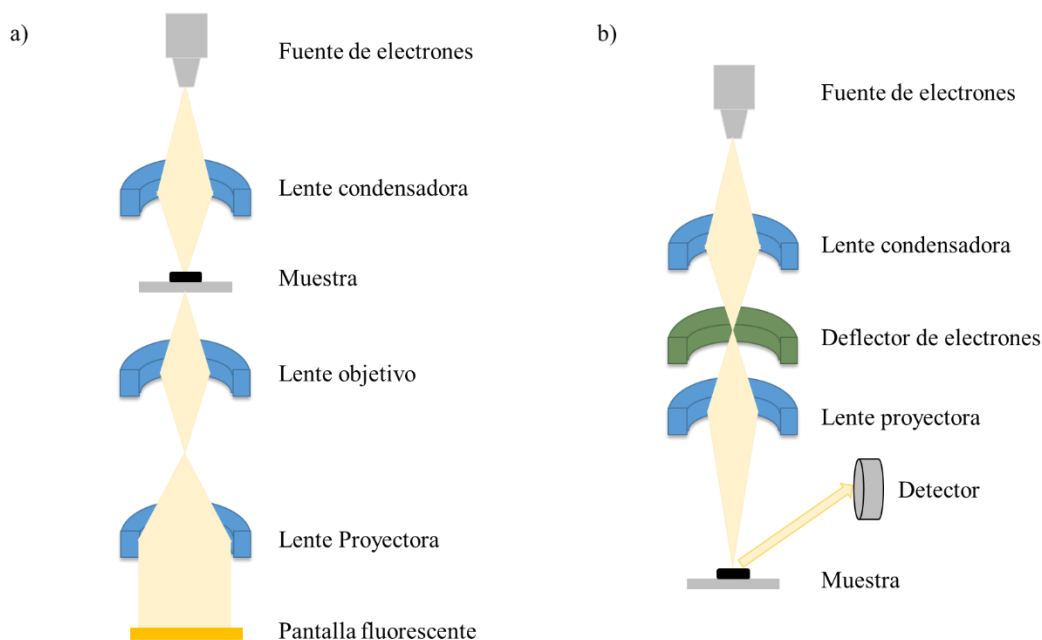


Figura 2.8 Esquema de (a) microscopio electrónico de transmisión y (b) microscopio electrónico de barrido.

Las experiencias realizadas en la presente Tesis se llevaron a cabo en un equipo TALOS (FEGTEM, 200 KV), que permite obtener imágenes en modo transmisión e imágenes de los electrones transmitidos en modo barrido. Además, permite visualizar información sobre la composición química de la muestra al estar equipado con un detector HAADF, y realizar análisis de composición elemental obteniendo mapas de composición al estar equipado con un detector de rayos X. Las muestras se prepararon sumergiendo una rejilla de carbono en el catalizador en polvo.

2.2.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica basada en la dispersión de la luz monocromática inelástica en el rango del visible, infrarrojo cercano y ultravioleta cercano, siendo una eficaz herramienta para la determinación de especies químicas¹¹.

Existen dos tipos de dispersión de fotones. La más común es la dispersión elástica, conocida como dispersión Rayleigh, donde los fotones conservan la misma energía de los fotones incidentes, pero una pequeña cantidad del haz incidente sufre una dispersión inelástica, donde los fotones dispersados obtienen una energía diferente a la inicial. Esto es debido a que un electrón es excitado por el haz incidente a un estado energético superior y para volver al estado fundamental emite un fotón con menor energía que los fotones iniciales, generando lo que se conoce como dispersión Raman Stokes. También es posible que, si el electrón excitado ya se encontraba en un estado energético vibracional superior al fundamental, al emitir el fotón, este sea de mayor energía que los iniciales, dando lugar a la dispersión Raman anti-Stokes (**Figura 2.9**). Esta diferencia energética entre los fotones dispersados e incidentes es característica de la naturaleza química y del estado físico del material.

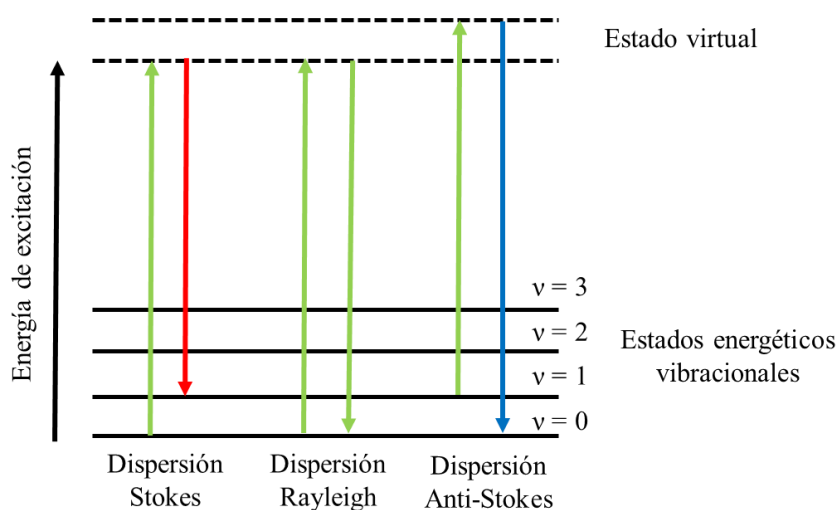


Figura 2.9 Representación de los tipos de dispersión sobre un diagrama de niveles energéticos vibracionales.

Las medidas de Micro-Raman en la presente Tesis Doctoral se llevaron a cabo en un espectrómetro LabRAM Jobin Yvon equipado con un microscopio óptico. Se utilizó una fuente de radiación láser ($\lambda = 532\text{nm}$) de 5 mW. Los espectros se registraron con un tiempo de integración de 2 s y un total de 30 acumulaciones usando para ello una magnificación de 100 aumentos.

2.2.8 Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente permite determinar cuantitativamente la composición elemental de los catalizadores a niveles de trazas y ultra trazas. Su funcionamiento se basa en la emisión de radiación de los átomos que se llevan a un estado excitado mediante el uso de plasma de alta energía.

En primer lugar, las muestras en polvo son digeridas en medio ácido hasta obtener una disolución homogénea. La muestra ya líquida es transportada al nebulizador mediante la acción de una bomba peristáltica, pasando a una cámara de pulverización, donde es convertida en fino aerosol. Una corriente de argón transporta este aerosol hasta la zona de ionización, que consiste en una antorcha de plasma que puede alcanzar temperaturas de hasta 7000 °C. Aquí el aerosol es disociado en átomos e iones libres que se excitan y emiten luz de longitudes de onda características de los elementos presentes. La luz emitida es difractada a través de un monocromador, quedando separada en diferentes haces de una longitud de onda. Estos haces llegan secuencialmente a un tubo fotomultiplicador que se encarga de convertir los fotones en una señal eléctrica, que es medida y registrada.

Los análisis de ICP se llevaron a cabo en un espectrómetro Icap 7200 ICP-OES Duo de ThermoFischer Scientific. Previamente las muestras fueron digeridas en un microondas ETHOS EASY de Milestone.

2.2.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X es una de las técnicas más específicas en el estudio de superficies en ciencia de materiales, proporcionando información sobre la composición elemental, el estado de oxidación y la dispersión de un elemento sobre un material, lo que lo convierte en uno de los métodos de caracterización de superficies más ampliamente utilizados hoy en día. El fundamento de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, el cual afirma que cuando un material es irradiado con un haz de rayos-X se produce una excitación de sus electrones, los cuales, si poseen una energía de enlace menor a la energía de los rayos-X incididos, son emitidos con una energía cinética que viene determinada por la siguiente ecuación (Ecuación 2.10):

$$(Ecuación 2.10) \quad E_K = h\nu - E_b - \varphi$$

donde E_K es la energía cinética del fotoelectrón (que va a depender de la fuente de rayos-X, $Mg K\alpha h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ o $Al K\alpha h\nu = 14886.3 \text{ eV}$), h la constante de Planck, ν la frecuencia de la radiación excitante, E_b la energía de enlace del fotoelectrón y φ es la función trabajo del espectrómetro. A partir de esta expresión se puede calcular E_b , que es característica del elemento excitado y del estado químico de este¹². Representando por tanto la energía de enlace frente a la intensidad se obtiene un espectro en la que la posición de los picos proporciona información sobre el estado químico de los elementos presentes en la muestra. Un cambio en la energía de enlace nos informa sobre un cambio en el estado de oxidación del elemento, sin embargo, en el caso de muestras eléctricamente aislantes, se puede generar un potencial positivo en superficie, lo que daría lugar a un desplazamiento general del espectro a mayores energías de enlace. Por tanto, para analizar un espectro de XPS es necesario calibrarlo en energía a través de alguna especie en la muestra con una energía de enlace exactamente conocida. En nuestro caso hemos usado el valor $E_b = 74.7 \text{ eV}$ para el Al_{2p} en el caso de los catalizadores basados en Al_2O_3 y el $E_b = 458. \text{ eV}$ para el Ti_{2p} en el caso de los basados en TiO_2 .

Paralelamente al proceso de emisión de fotoelectrones tiene lugar la emisión de otro tipo de electrones provocada por la conocida como relajación Auger (**Figura 2.10**). Cuando un fotoelectrón es emitido, un electrón de un nivel energético superior puede relajarse cayendo a la vacante generada en un nivel energético inferior, provocando un exceso de energía que da lugar a la emisión de un segundo electrón, conocido como electrón Auger. La energía cinética de este electrón es característica del elemento y nivel electrónico excitado, y no depende de la fuente de excitación.

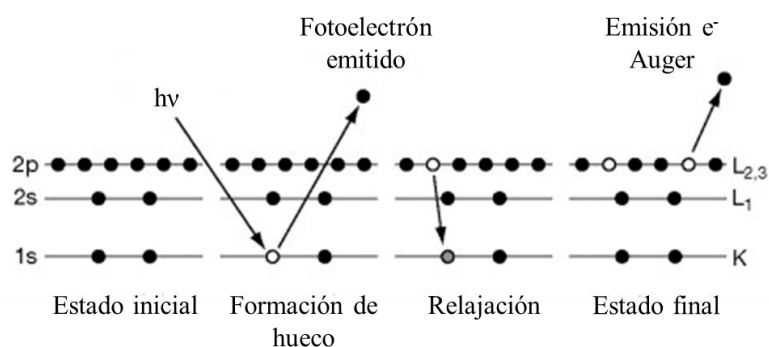


Figura 2.10 Esquema de los procesos de fotoemisión y emisión Auger.

El XPS es una técnica superficial ya que las interacciones de los fotoelectrones con los átomos del material producen dispersiones inelásticas, provocando que solo una pequeña parte de estos salga del material y pueda ser analizada. El número de fotoelectrones que alcanza la superficie viene determinado por la Ley de Beer-Lambert (Ecuación 2.11):

$$(Ecuación 2.11) \quad I_x = I_0 \cdot \exp(-x / \lambda \sin\theta)$$

donde I_x es la intensidad de los electrones emitidos a la profundidad x , I_0 intensidad de los átomos de la superficie, λ es el recorrido libre medio inelástico, x el espesor de la muestra y θ el ángulo de salida de los electrones medido desde la superficie. La profundidad de muestreo se define como la profundidad a la que el 95% de todos los fotoelectrones emitidos se dispersan al llegar a la superficie (**Figura 2.11**), lo que supone una profundidad de muestreo aproximada de entre 3 y 10 nm.

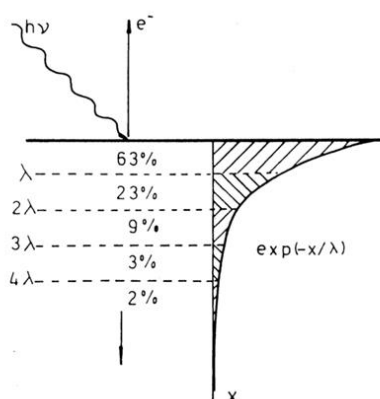


Figura 2.11 Probabilidad de que el electrón emitido llegue a la superficie y sea analizado.

La limitación del recorrido libre medio del fotoelectrón en el material provoca una alta sensibilidad en superficie, lo que hace a esta técnica interesante también en el estudio de la dispersión de fases metálicas soportadas. De forma que la relación de intensidad entre la señal de la fase metálica y de algún elemento presente en el soporte (I_M/I_S) puede ser indicativa de la dispersión del metal en la superficie del catalizador, siendo mayor esta relación cuanto más pequeñas sean las partículas metálicas.

Las medidas de XPS realizadas en la presente Tesis Doctoral se llevaron a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones SPECS compuesto de una cámara de análisis con vacío máximo residual de 10^{-9} torr, dotada de un analizador hemisférico multicanal PHOIBOS 100, manipulador de tres ejes y fuente de excitación de rayos-X (dual, Al $K\alpha$ y M $K\alpha$). Una cámara de inserción rápida que permite que permite evacuar las muestras a temperatura reducida (<150 °C) y con un vacío residual máximo de $<10^{-8}$ torr, y una cámara para tratamiento *in situ* con gases a alta presión y temperatura (10 atm y 800 °C). Las muestras en polvo fueron aglomeradas en forma de pastillas para su introducción en el equipo.

2.2.10 Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el Infrarrojo (DRIFTS)

La espectrometría de transformada de Fourier de reflectancia difusa en el infrarrojo es una forma eficaz de obtener directamente espectros infrarrojos a partir de muestras en polvo con una preparación muy reducida de las mismas¹³.

La reflectancia difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación interactúa con la superficie de un polvo finamente dividido. Esta radiación puede sufrir varios fenómenos, puede ser reflejada por la superficie sin penetrar en el material, absorbida en el interior del mismo, difractada por los bordes de grano o puede atravesar el material sin interactuar con él. Además de todo esto, la radiación puede penetrar el material y posteriormente ser dispersada en todas direcciones (**Figura 2.12**), esto es lo que se conoce como reflectancia difusa. A diferencia de la espectroscopía de absorción IR, en la que hay una relación lineal entre la intensidad y la concentración de la muestra (que viene dada por la Leyde Lambert-Beer), en espectroscopía de reflexión difusa esto no ocurre. Por lo tanto, el análisis cuantitativo por esta técnica no es sencillo, si bien puede emplearse una función empírica desarrollado por Kubelka y Munk¹⁴ que transforma los espectros de reflectancia en espectros semejantes a los de absorción clásicos en los que si aparece una relación lineal.

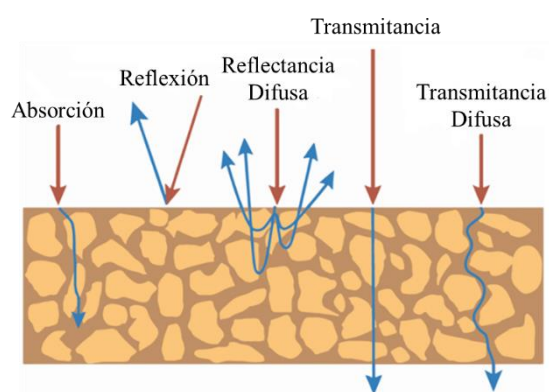


Figura 2.12 Fenómenos producidos por la interacción de la luz con la materia.

En la presente Tesis las medidas de reflectancia difusa realizaron con un equipo JASCO FT/IR 6300. Para poder realizar las medidas DRIFTS se utilizó un adaptador comercial de HARRICK, conocido como “Praying Mantis”. Además, se empleó una cámara acoplada a este adaptador que permite realizar tratamientos *in situ* con gases y a altas temperaturas (**Figura 2.13**). Esta cámara dispone de un sistema con cierre hermético con dos ventanas para la entrada y salida de la radiación infrarroja. Una tercera ventana permite visualizar la muestra que se coloca en forma de polvo en un depósito en el interior de la cámara. Además, la cámara presenta conducciones para la entrada y la salida de gases, así como un circuito para su refrigeración.

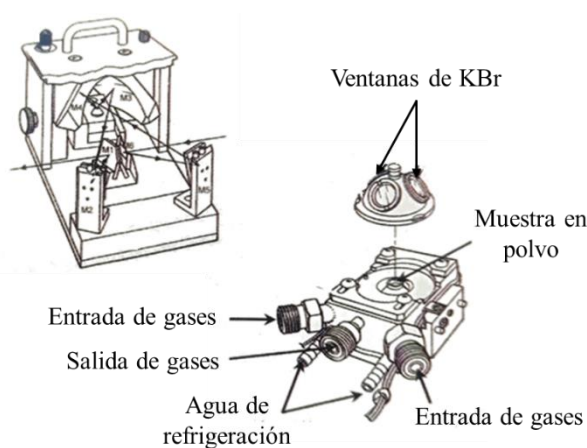


Figura 2.13 Esquema del dispositivo Praying Mantis de Harrick y cámara de reacción usados en las medidas DRIFT.

2.3 Estudio de la actividad catalítica

En la **Figura 2.14** se puede observar un esquema simplificado del dispositivo experimental utilizado durante las medidas de actividad catalítica. La corriente gaseosa proviene directamente de las botellas, las cuales llevan acoplado manorreductores de alta presión, proporcionando una presión en cabeza de 20 bares. El flujo es controlado mediante controladores de flujo másico (MFC, Bronkshort®). La muestra (0.25 g de catalizador + 0.25 g de SiC) se coloca en el interior de un reactor tubular de acero inoxidable, sujeta superior e inferiormente por lana de cuarzo, a la altura justa del termopar. La presión es controlada por una válvula reguladora de presión marca Swagelok. Los productos obtenidos se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent GC 7820A equipado con una columna DB1 y un detector FID para el análisis de los hidrocarburos, y una columna Plot Q+ y un detector TCD para el análisis de los gases de reacción y el CO₂. Todo el equipo se encuentra calefactado a 250 °C para evitar la condensación en la línea de las fracciones más pesadas de hidrocarburos, excepto un punto frío a la salida del reactor que actúa como trampa, recolectando estas fracciones para evitar su entrada en el cromatógrafo.

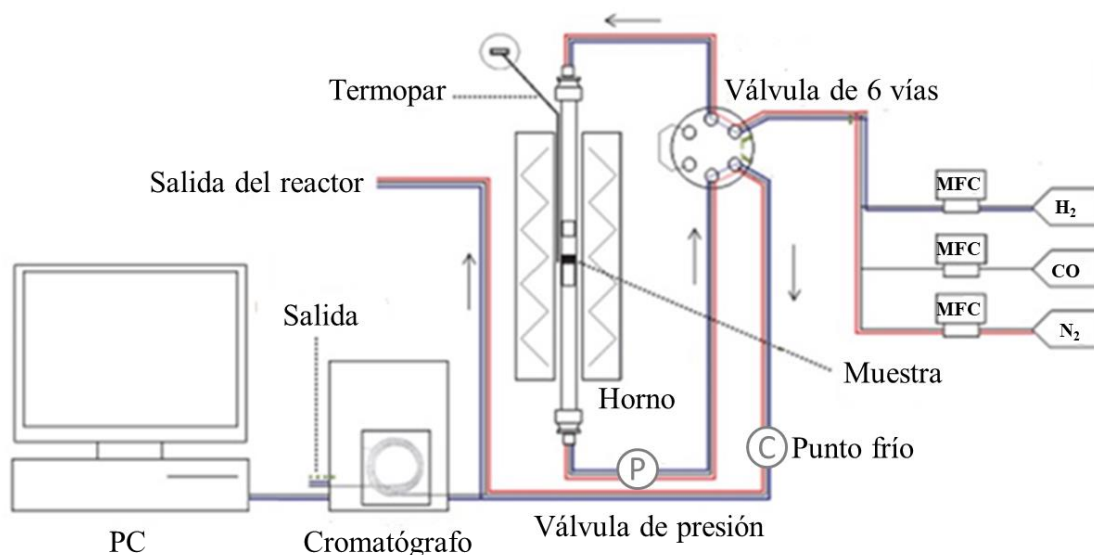


Figura 2.14 Esquema del dispositivo experimental utilizado para el estudio de la actividad catalítica.

En cuanto a las condiciones experimentales, en primer lugar, se realiza un tratamiento de reducción como fase de activación del catalizador. Este tratamiento se realizó a presión atmosférica bajo un flujo de H₂/N₂ al 50% y a 260 °C y 400 °C, dependiendo de la experiencia, para estudiar la influencia de la temperatura de reducción en la posterior reactividad. Las reactividades de llevaron a cabo a 260 °C de temperatura y 10 bares de presión bajo un flujo total de 35 mL/min compuesto de N₂/H₂/CO (2:2:1), en el que el nitrógeno actúa como estándar interno, y con una velocidad espacial (GHSV) de 4200 h⁻¹.

La conversión de CO y la selectividad fueron obtenidas mediante las siguientes ecuaciones (Ecuaciones 2.12 y 2.13):

$$\text{(Ecuación 2.12)} \quad \text{Conversión(\%)} = \frac{[\text{CO}]_t}{[\text{CO}]_i} \times 100$$

$$\text{(Ecuación 2.13)} \quad \text{Selectividad a producto } i(\%) = \frac{[\text{producto}_i]_t \times n_i}{\sum [\text{producto}_i]_t \times n_i} \times 100$$

2.4 Referencias Bibliográficas

1. Kimura, T. Evaporation-induced Self-assembly Process Controlled for Obtaining Highly Ordered Mesoporous Materials with Demanded Morphologies. *Chem. Rec.* **16**, 445–457 (2016).
2. Assaker, K. Zn-TiO₂ mesoporous oxides prepared by mechanical milling. *J. Alloys Compd.* **649**, 1–10 (2015).
3. Jonas, F., Lebeau B., Michelin L., Carteret C., Josien L., Vidal L., Rigolet S., Gaudin P., Blin J.L Thermal stability and phase transformation of semi-crystalline mesostructured TiO₂ in the presence of heteroelements. *Microporous Mesoporous Mater.* **315**, (2021).
4. Jonas, F., Lebeau B., Siffert S., Michelin L., Poupin C., Cousin R., Josien L., Vidal L., Mallet M., Gaudin P., Blin J.L. Nanoporous CeO₂–ZrO₂ Oxides for Oxidation of Volatile Organic Compounds. *Cite This ACS Appl. Nano Mater* **2021**, 1786–1797 (2021).
5. Diffraction Theory. *Introd. to X-ray Powder Diffractometry* 47–95 (2012).
6. Patterson, A. L. The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination. *REVIEW* **56**, (1939).
7. ICDD – International Centre for Diffraction Data. Available at: https://www.icdd.com/?gclid=Cj0KCQjwrs2XBhDjARIsAHVymmT7HXj0khSbaJBp4BNuxvg3P1mOgE5W74VZOjQvKQ6MySNqmcIhvX4aAhOmEALw_wcB.
8. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. (1938).
9. Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda Vol, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *The Volume and Area Distributions in Porous Substances* (1951)
10. Malet, P., Caballero, A. The Selection of Experimental Conditions in Temperature-programmed Reduction Experiments. *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I* **84**, 2369–2375 (1988).

11. Ferraro, J. R., Nakamoto, K., Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. (2003).
12. Briggs, D. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Handb. Adhes. Second Ed.* 621–622 (2005).
13. Eickhoff, T., Grosse, P., Theiss, W. Diffuse reflectance spectroscopy of powders. *Vib. Spectrosc.* **1**, 229–233 (1990).
14. Myrick, M. L., Simcock M. N., Baranowski M., Brooke H., Morgan S. L., McCutcheon J. N. The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited. *Appl. Spectrosc. Rev.* **46**, 140–165 (2011).

3. Estudio de sistemas
monometálicos de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y
 Co/TiO_2 para la síntesis de
Fischer-Tropsch

Capítulo 3. Estudio de sistemas monometálicos de Co/Al₂O₃ y Co/TiO₂ para la síntesis de Fischer-Tropsch

3.1 Introducción

3.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

3.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

3.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos

3.2.3 Estudio de la dispersión metálica

3.3 Estudio de la actividad catalítica

3.4 Conclusiones

3.5 Referencias bibliográficas

3.1 Introducción

Las propiedades físico-químicas, texturales y estructurales de los sistemas catalíticos están estrechamente relacionadas con su rendimiento. Desde el punto de vista de la catálisis heterogénea, y de manera especial en el uso de catalizadores soportados, es interesante estudiar estas propiedades a nivel superficial. De esta forma se puede conocer la disposición y el estado químico de la fase metálica dispersada en la superficie, así como su interacción con el soporte, la cual resulta clave a la hora de entender su comportamiento catalítico ya que puede influir en aspectos tan importantes como la reducibilidad o la dispersión de la fase activa. De esta manera, la elección del soporte utilizado en la síntesis del catalizador se convierte en un aspecto clave que influye de forma directa en el rendimiento posterior del sistema.

En el presente capítulo, se ha llevado a cabo la síntesis y el estudio de dos sistemas catalíticos de cobalto soportado, ambos con una carga nominal del 10 % en peso, en dos soportes oxídicos comerciales que presentan propiedades diferentes como son el Al₂O₃ y el TiO₂-P90. Los sistemas de Co/Al₂O₃ son los más ampliamente estudiados en la bibliografía para la síntesis de Fischer-Tropsch como ya se vio en el *capítulo 1*. Entre las principales características de estos sistemas se encuentra la formación de especies difícilmente reducibles (CoAl₃O₄) que necesitarían altas temperaturas para conseguir la reducción de la fase activa^{1,2,3}. Por otro lado, el TiO₂ favorece la formación de especies metálicas que reducen a menor temperatura. Sin embargo, al ser un soporte reducible, éste puede reducirse parcialmente también durante el proceso de reducción produciendo una fuerte interacción con la fase metálica conocida como efecto SMSI (*strong-metal-support-interaction*). El óxido de titanio parcialmente reducido recubre total o parcialmente las partículas metálicas en superficie, dificultando de esta forma la adsorción de los reactivos en los centros metálicos^{4,5,6}. Por tanto, con objeto de correlacionar las propiedades físico-químicas de estos sistemas con el comportamiento catalítico para la síntesis de Fischer-Tropsch, se ha realizado una caracterización exhaustiva de ambos sistemas.

3.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

Los dos sistemas catalíticos ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\text{P90}$) con un contenido en cobalto del 10 % en peso y calcinados a 400 °C, fueron caracterizados mediante fisorción de N_2 , quimisorción de H_2 , microscopía Raman, XRD, ICP, TPR, XPS y STEM. Los resultados obtenidos para ambos sistemas catalíticos se discuten a continuación.

3.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

Los resultados obtenidos mediante XRD para los diferentes soportes y los sistemas catalíticos $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\text{P90}$ calcinados se representan en la **Figura 3.1**. En primer lugar, atendiendo a los difractogramas obtenidos para los soportes, se observa la presencia de una estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbica con grupo espacial Fd3m (JCPDS: 29-0063) para la alúmina. En el soporte basado en titanía se observan picos característicos de fase anatasa (JCPDS: 1-073-1764), así como pequeños picos asociados con la fase rutilo (JCPDS: 34-0180), de acuerdo con las especificaciones de la composición del TiO_2 comercial P90 que consta de una relación 9:1 anatasa-rutilo. Tras la adición de la fase metálica de Co y la posterior etapa de calcinación no se observan cambios significativos en la estructura de ninguno de los soportes. En ambos sistemas catalíticos aparecen una serie de picos a 19, 31, 37, 45, 59 y 65° que pueden atribuirse a la fase espinela de cobalto (Co_3O_4)^{7,8} (JCPDS: 1-074-1657).

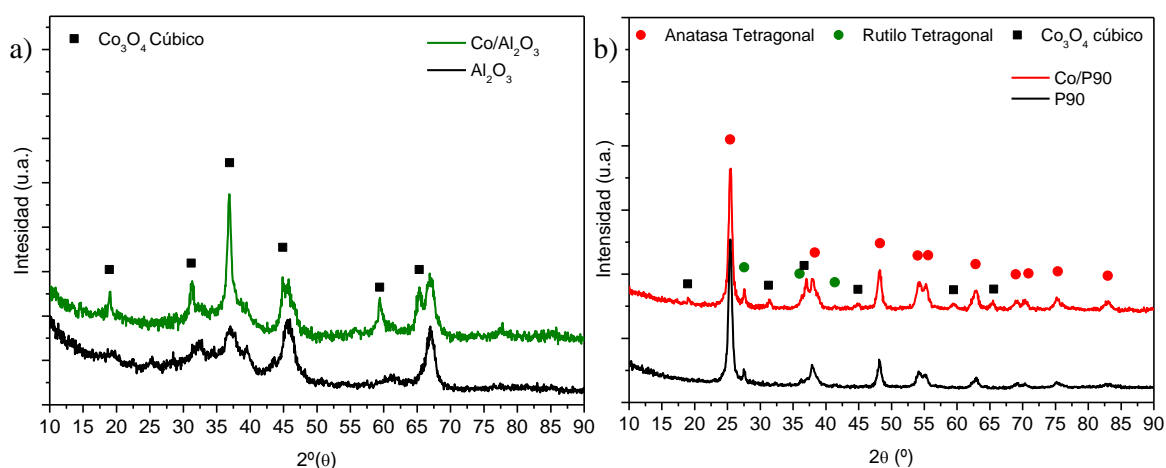


Figura 3.1 Diagramas de difracción de rayos-X obtenidos para (a) el soporte Al_2O_3 y el sistema $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y soporte P90 y (b) el sistema $\text{Co}/\text{P90}$ tras el tratamiento de calcinación.

En el caso del sistema basado en alúmina podría esperarse la formación de una fase de aluminato de cobalto (CoAl₂O₄), debido a la fuerte interacción que se da entre la fase metálica y la alúmina al calcinar a altas temperaturas. Los patrones de difracción de ambas fases de cobalto son muy similares por lo que resulta complicado discernir entre la presencia de una u otra. Sin embargo, la ausencia de un pequeño pico a 49.2° que se corresponde con el plano (331), característico de la fase de aluminato,⁹ hace pensar que el cobalto presente en el sistema se encuentra como Co₃O₄, al menos de forma mayoritaria.

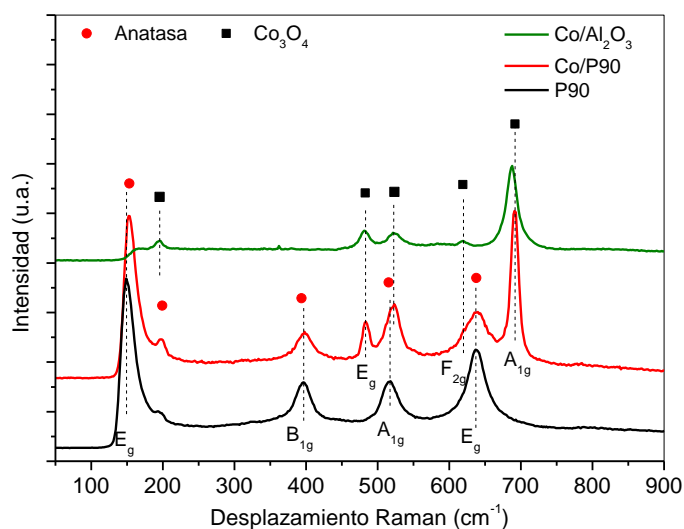


Figura 3.2 Espectros Raman obtenidos para el soporte P90 y los sistemas Co/P90 y Co/Al₂O₃ tras tratamiento de calcinación.

El estudio de caracterización estructural se ha completado mediante una serie de experimentos de espectroscopia Raman en el rango de 50-900 cm⁻¹ (**Figura 3.2**). Tanto en el soporte como en el sistema catalítico soportado en P90 se observan bandas a 144, 200, 400, 520 y 690 cm⁻¹ que se corresponden con los modos de vibración de la fase anatasa E_g(v₆), E_g(v₅), B_{1g}(v₄), A_{1g}(v₃)-B_{1g}(v₂) y E_g(v₁) respectivamente. El pico de anatasa E_g(v₆) centrado en torno a 144 cm⁻¹ es el más extensamente investigado y estudiado en la bibliografía. Así, numerosos trabajos se centran en la relación entre la variación de posición, anchura y forma de este pico, con la presencia de varios efectos estructurales como defectos en la estequiometría, confinamiento de fonones, dopaje extrínseco, presencia de fases minoritarias, etc.^{10,11,12,13} En nuestro caso, el desplazamiento hacia el azul observado en este pico al introducir la fase metálica, podría

estar asociado a la formación de nuevos enlaces debido a la presencia de cobalto, al perturbar los enlaces Ti-O-Ti en la red cristalina, provocando un aumento de la tensión estructural en la celda unitaria. De hecho, el desplazamiento de los picos y la disminución de las intensidades de los picos se ha relacionado con la presencia de deformaciones cristalinas y defectos no estequiométricos.¹⁴

Una vez añadida la fase metálica se observa, además de los ya mencionados, la presencia de una nueva serie de picos a 472, 612 y 680 cm^{-1} que se atribuyen en la literatura a los modos de vibración E_g , F_{2g} y A_{1g} respectivamente de la fase Co_3O_4 .¹⁵ En el caso del sistema basado en alúmina se observan también otros dos picos, que se corresponden con el cobalto en fase espinela, a 195 y 523 cm^{-1} . Estos dos picos se atribuyen a los modos de vibración F_{2g} , los cuales no son observables en el sistema soportado en titania por la superposición de picos correspondientes a la fase anatasa que se sitúan en la misma zona. El CoAl_2O_4 presenta dos picos característicos a 412 y 735 cm^{-1} que pueden usarse para detectar claramente la formación de aluminato de cobalto en superficie.^{16,17} Ninguno de estos dos picos se observan en nuestro sistema, por lo que se podría descartar la formación del aluminato, lo que apoyaría lo obtenido mediante XRD. La ausencia de esta fase podría deberse a la temperatura de calcinación relativamente baja (400 °C) para sistemas soportados en alúmina. Por último, el Al_2O_3 en sí no es activo en Raman por lo que no es posible observar su composición de fases a través de esta técnica.¹⁸

Las propiedades texturales de los soportes y los sistemas catalíticos se estudiaron mediante fisorción de nitrógeno y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 3.1**. Ambos soportes presentan una elevada superficie específica BET de 101 y 118 m^2g^{-1} para el P90 y el Al_2O_3 respectivamente. Tras la adición de la fase metálica y posterior calcinación, esta disminuye ligeramente en el sistema soportado en alúmina (10 % respecto a la superficie del Al_2O_3) mientras que sí se produce una mayor pérdida en el sistema soportado en titania (26 % respecto a la superficie del P90). Esta mayor pérdida podría estar relacionada con el depósito de las fases de óxidos metálicos en los poros del soporte.

Tabla 3.1 Composición química y propiedades texturales para los soportes P90 y Al₂O₃ y los sistemas Co/P90 y Co/Al₂O₃ tras el tratamiento de calcinación.

Muestra	Co wt% *	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Pore volumen (cm ³ g ⁻¹)	Pore Size (nm)
P90	-	101	0.23	3 + 30
Co/P90	9.5	72	0.23	10
Al ₂ O ₃	-	118	0.24	25
Co/Al ₂ O ₃	10.2	107	0.58	24

*Obtenido mediante ICP.

Si observamos la distribución de tamaño de poros (**Figura 3.3**) se puede ver claramente como la adición del cobalto en el sistema basado en titania induce modificaciones claras en las características del mismo, evidenciando la pérdida de la distribución inicial de poros del soporte original, surgiendo una nueva familia de tamaño de poros aproximadamente en torno a 10 nm. Esta nueva característica de poro se puede asociar a la cobertura de la superficie del P90 por clústeres de cobalto. Por otro lado, el catalizador soportado en alúmina mantiene la misma distribución de tamaños de poro del soporte original por lo que, a diferencia del sistema anterior, la síntesis no provoca modificaciones en este aspecto. Sin embargo, si se produce un notable aumento en el volumen de poro.

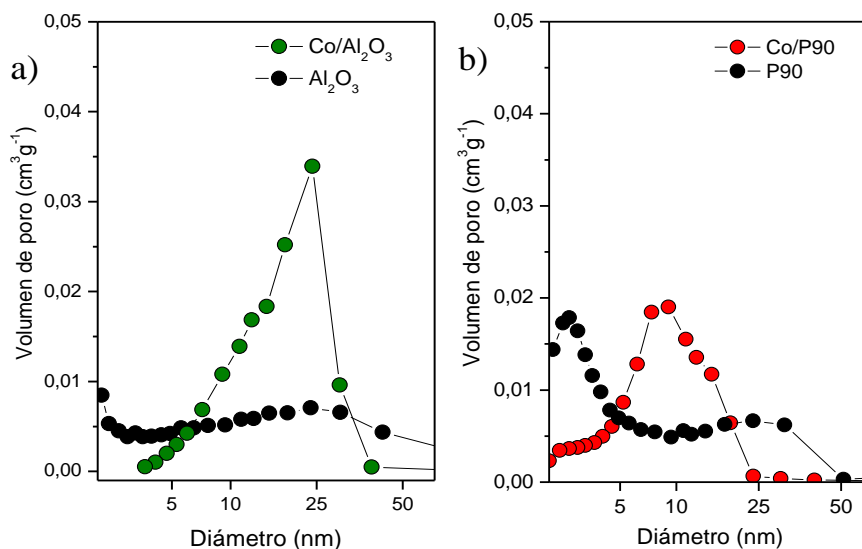


Figura 3.3 Distribución de tamaño de poro para el soporte Al₂O₃ y el catalizador Co/Al₂O₃ (a) y para el soporte P90 y el catalizador Co/P90 (b).

3.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos

La reducibilidad de las fases metálicas en ambos sistemas catalíticos se estudió mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno (H₂-TPR). Los perfiles de reducción así obtenidos se representan en la **Figura 3.4**.

El sistema Co/P90 presenta un perfil bimodal que denota dos procesos de reducción diferentes a aproximadamente 390 °C y 530 °C, los cuales pueden asociarse respectivamente a la conocida reducción en dos pasos de Co₃O₄ a Co⁰ (Co₃O₄ → CoO; CoO → Co⁰).¹⁹ Por otro lado, según la literatura los sistemas Co/Al₂O₃ presentan un perfil de reducción con dos regiones diferenciadas. Una zona por debajo de 500 °C donde el consumo de H₂ se la relaciona con la reducción de la fase bulk de espinela (Co₃O₄), mientras que las especies con una interacción más fuerte con la red de alúmina reducen a temperaturas por encima de 500 °C hasta 1000 °C.^{20,21} En el perfil obtenido para este catalizador se observan varios procesos de reducción diferentes. El primero de ellos se centra en torno a 393 °C, con un pequeño prepico a 295 °C. Estos procesos son los que estarían asociados a la reducción en etapas de forma secuencial de la fase bulk de Co₃O₄

a Co⁰ (Co₃O₄ → CoO; CoO → Co⁰). Sin embargo, el mayor consumo de hidrógeno se observa en zonas por encima de los 500 °C, con al menos dos procesos de reducción solapados entre sí y centrados en torno a 520°C y 630°C. Esta reducción a mayor temperatura denota la presencia de especies de cobalto que presentan una interacción más fuerte con el soporte, característica de los sistemas Co/Al₂O₃, pero no puede asociarse a la reducción de una fase de aluminato de cobalto ya que esta reduce por encima de 800 °C.^{22,23,24} Sí parece observarse una pequeña reducción por encima de esta temperatura que pondría de manifiesto la presencia de aluminato, pero esta sería mínima en el sistema ya que este proceso representa solo el 5 % del área total de reducción de los óxidos de cobalto.

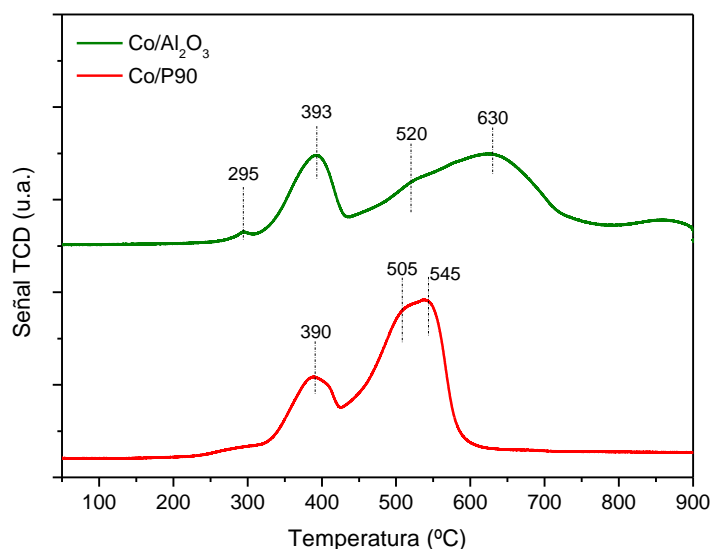


Figura 3.4 Perfil de reducción a temperatura programada de los diferentes sistemas calcinados.

Para estudiar el efecto de las diferentes temperaturas de reducción sobre los sistemas catalíticos se llevaron a cabo una serie de experimentos complementarios de TPR realizando una reducción previa a 260 °C y 400 °C durante 13 h, respectivamente (**Figura 3.5**). De esta forma, se determinaron los porcentajes de Co metálico obtenidos tras ambos procesos de reducción por comparación con el perfil de reducción general (**Tabla 3.2**).

En primer lugar, puede observarse que tras el tratamiento de reducción a baja temperatura (260 °C) solo se consigue reducir el primer pico observado en el perfil de

reducción general para ambos catalizadores, obteniéndose a través del consumo de hidrógeno observado un % de Co metálico similar en ambos sistemas (40 y 45 % para el sistema en alúmina y titania respectivamente). La gran diferencia entre ambos sistemas radica en que en el catalizador Co/Al₂O₃ los procesos de reducción a más alta temperatura solo se ven ligeramente alterados y desplazados, mientras que en el catalizador Co/P90 se observa un perfil de TPR completamente diferente al original, el cual muestra un pico centrado en torno a 420 °C. Esto implica no solo la esperada desaparición de las especies de Co que reducen a 390 °C sino también la disminución notable de la temperatura de reducción de las especies que en un principio se veían reducidas a temperaturas en torno a 530 °C. Tal cambio, a una temperatura de reducción más baja, señalaría un claro efecto SMSI, así como cierta modificación de las características de dispersión del metal que inducen el comportamiento de reducibilidad.

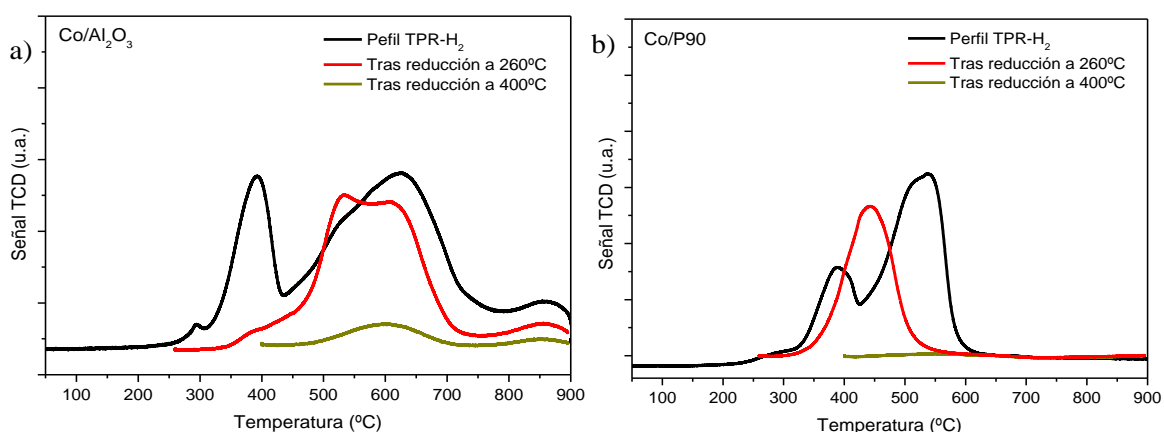


Figura 3.5 Perfil de reducción a temperatura programada de los sistemas (a) Co/Al₂O₃ y (b) Co/P90 después de reducción a 260 °C y 400 °C.

Por otro lado, tras el tratamiento de reducción a alta temperatura (400 °C) ambos sistemas presentan un alto grado de cobalto metálico (90 y 98 % para el sistema en alúmina y titania respectivamente). A pesar de la presencia de especies que reducen a una mayor temperatura en el catalizador Co/Al₂O₃, la cinética del proceso durante las 13 h de tratamiento de reducción en hidrógeno, consigue que ambos sistemas presenten una reducibilidad parecida. Se observa en consecuencia un % de fase activa (Co⁰) similar en condiciones de reacción para ambos sistemas.

El estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos se ha completado mediante una serie de experimentos de XPS tras distintos tratamientos de calcinación y reducción *in-situ*, con objeto de conocer la evolución de las especies metálicas durante los procesos de reducción (**Figuras 3.6 y 3.7**). Para el sistema Co/P90 calcinado (línea negra), la señal de Co2p se puede descomponer en dos contribuciones que se centran a energías de enlace de 779 eV y 780.6 eV. Estas energías de enlace se atribuyen respectivamente a Co³⁺, que se encontraría presente en la fase de espinela de cobalto Co₃O₄, y Co²⁺, que se asociaría tanto a Co₃O₄, como a CoO.^{25,26,27,28,29} A partir de una deconvolución de los picos y teniendo en cuenta el área relativa de estos, se ha estimado que, de todo el cobalto total, el 68% se encuentra formando la fase de espinela de cobalto. Tras 1 h en H₂ a 260 °C, la señal a 779 eV disminuye notablemente, desapareciendo por completo a las 6 h del proceso de reducción. En este punto la única señal presente a 780.6 eV y el satélite que aparece a 786 eV aproximadamente, denotan la presencia exclusivamente de Co²⁺. Una vez finalizado el proceso de reducción tras 12 h (línea violeta), aparece una nueva señal a 777.5 eV que se atribuye a la presencia de Co⁰, denotando así la reducción progresiva de la fase metálica después de 12 h de tratamiento en H₂.

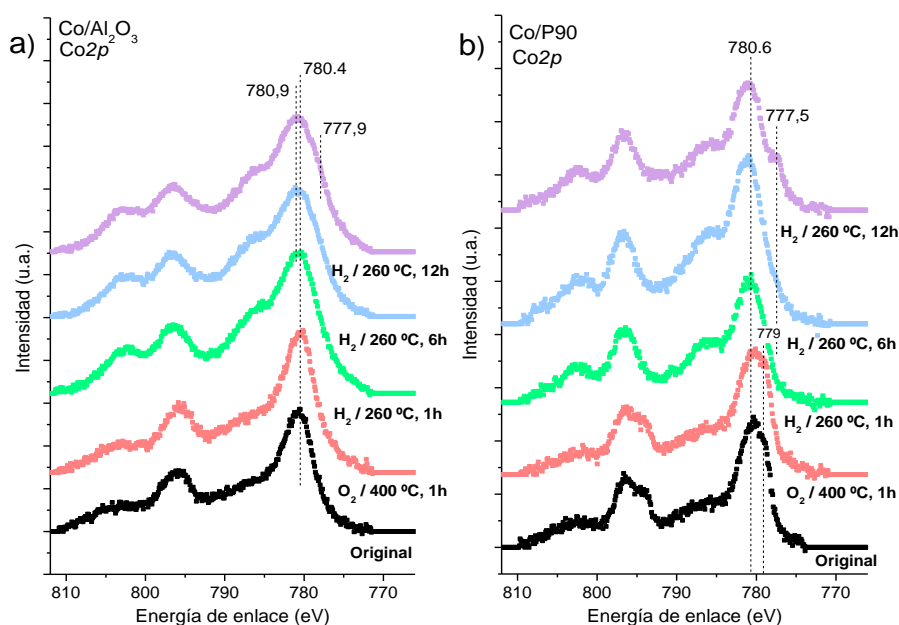


Figura 3.6 Evolución de la señal Co2p obtenida por XPS durante el tratamiento de reducción para los sistemas (a) Co/Al₂O₃ y (b) Co/P90.

En el catalizador Co/Al₂O₃ la evolución del cobalto durante el proceso de reducción a 260 °C es similar a la observada en el sistema basado en titania. Para el

sistema calcinado, se observa un pico bien definido centrado a 780.4 eV aproximadamente, lo que, unido a la ausencia de satélite, denota la presencia de Co_3O_4 . Durante el proceso de reducción, aparece otra contribución a 780.9 eV, que, junto con la presencia del satélite, evidenciaría la presencia de Co^{2+} . A las 12 h en H_2 , aparece un pequeño hombro a 777.9 eV que se asigna a la fase de Co^0 , denotando así la presencia de cobalto metálico tras el proceso de reducción.

Se llevó a cabo sobre el catalizador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ otro experimento reduciendo a 400 °C para comprobar el efecto de la temperatura en la reducción de la fase de Co superficial (**Figura 3.7**). Después de la primera hora en H_2 , ya se observa un hombro a 777.8 eV que se corresponde con la presencia de la fase de Co^0 . Al terminar el tratamiento de reducción, la contribución de este pico es notablemente mayor de la observada tras reducir a baja temperatura, poniendo de manifiesto la presencia de mayor cantidad de fase activa en superficie en estas condiciones. Con respecto a la relación Co/Al calculada a partir de los espectros (**Tabla 3.2**), no se observan diferencias significativas entre ambos tratamientos de reducción.

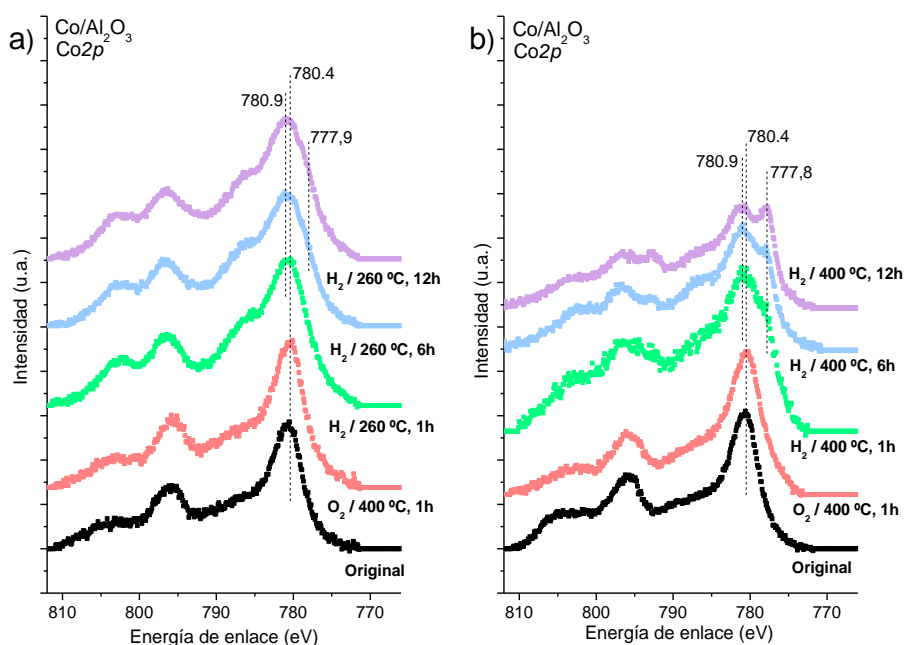


Figura 3.7 Evolución de la señal $\text{Co}2p$ obtenida por XPS durante el tratamiento de reducción a (a) 260 °C y (b) 400 °C para el catalizador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3.2 Análisis químico superficial mediante XPS para el catalizador Co/Al₂O₃.

Muestra	Co/Al				
	Original	O ₂ 400 °C, 1h	H ₂ 260 °C, 1 h	H ₂ 260 °C, 6 h	H ₂ 260 °C, 12 h
Co/Al ₂ O ₃ Red 260 °C	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Co/Al ₂ O ₃ Red 400 °C	0.02	0.02	0.03	0.02	0,03

3.2.3 Estudio de la dispersión metálica

La dispersión de la fase de cobalto presente en los sistemas catalíticos se determinó mediante un estudio de microscopía electrónica. En las imágenes HAADF-STEM de los sistemas calcinados (**Figura 3.8**) se observa un rango de tamaño de partícula de cobalto heterogéneo para el sistema Co/P90, observándose partículas de entre 15 y 30 nm de tamaño. Por otro lado, en el catalizador basado en alúmina se observa un rango de tamaños de partículas de Co más estrecho alrededor de los 15 nm. Además, las partículas de cobalto en este sistema no parecen estar depositadas de forma homogénea por la superficie del soporte ya que se observan amplias zonas libres de cobalto y otras en las que se concentran un alto número de partículas metálicas. La presencia de partículas de mayor tamaño en el sistema basado en titania podría ser una de las causas de la mayor pérdida de superficie en este sistema como se evidenció mediante fisisorción de nitrógeno (**Tabla 3.1**).

Tras el tratamiento de reducción a 260 °C (**Figura 3.9**), en el sistema basado en alúmina no se observan cambios significativos en el tamaño de las partículas de cobalto. Sin embargo, al reducir a alta temperatura (400 °C) se observa como las partículas se concentran en ciertas zonas de la superficie del soporte, sin que se aprecie un proceso de

sinterización de las mismas, sino más bien una migración de estas, las cuales tienden a congregarse en zonas concretas de la superficie. Esta aglomeración observada concuerda con lo observado mediante XPS.

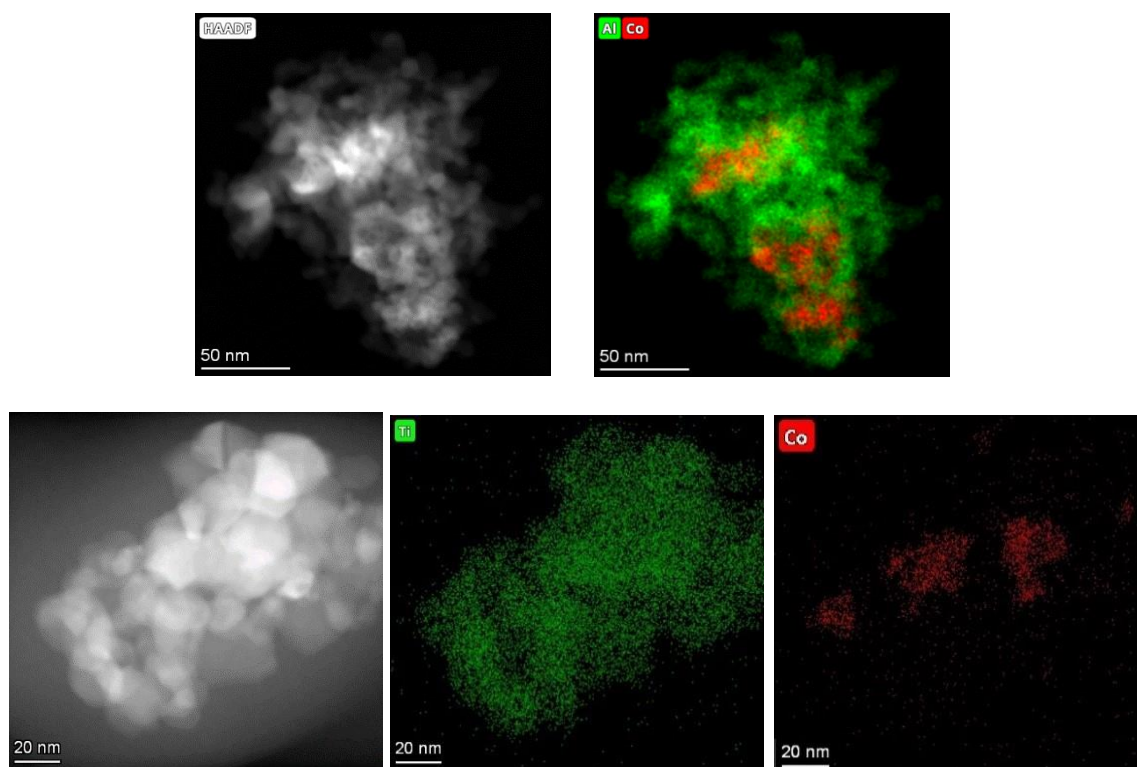


Figura 3.8 Imágenes HAADF-SETM de los sistemas calcinados $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (arriba) y $\text{Co}/\text{P90}$ (abajo).

En el caso del catalizador basado en titanía se observa el mismo efecto de aglomeración cuando se reduce a $260\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, a diferencia del otro sistema, esta temperatura sí provoca modificaciones significativas en las partículas de cobalto. Esta diferencia de comportamiento pone de manifiesto una interacción más fuerte del cobalto con el Al_2O_3 que con el soporte P90. Tras la reducción a $400\text{ }^\circ\text{C}$ si se observa claramente un proceso de sinterización de las partículas metálicas que conlleva un notable aumento de tamaño de partícula, presentando un rango de tamaños entre 30 y 50 nm e incluso algunas partículas de cobalto con un diámetro superior en torno a 60 nm.

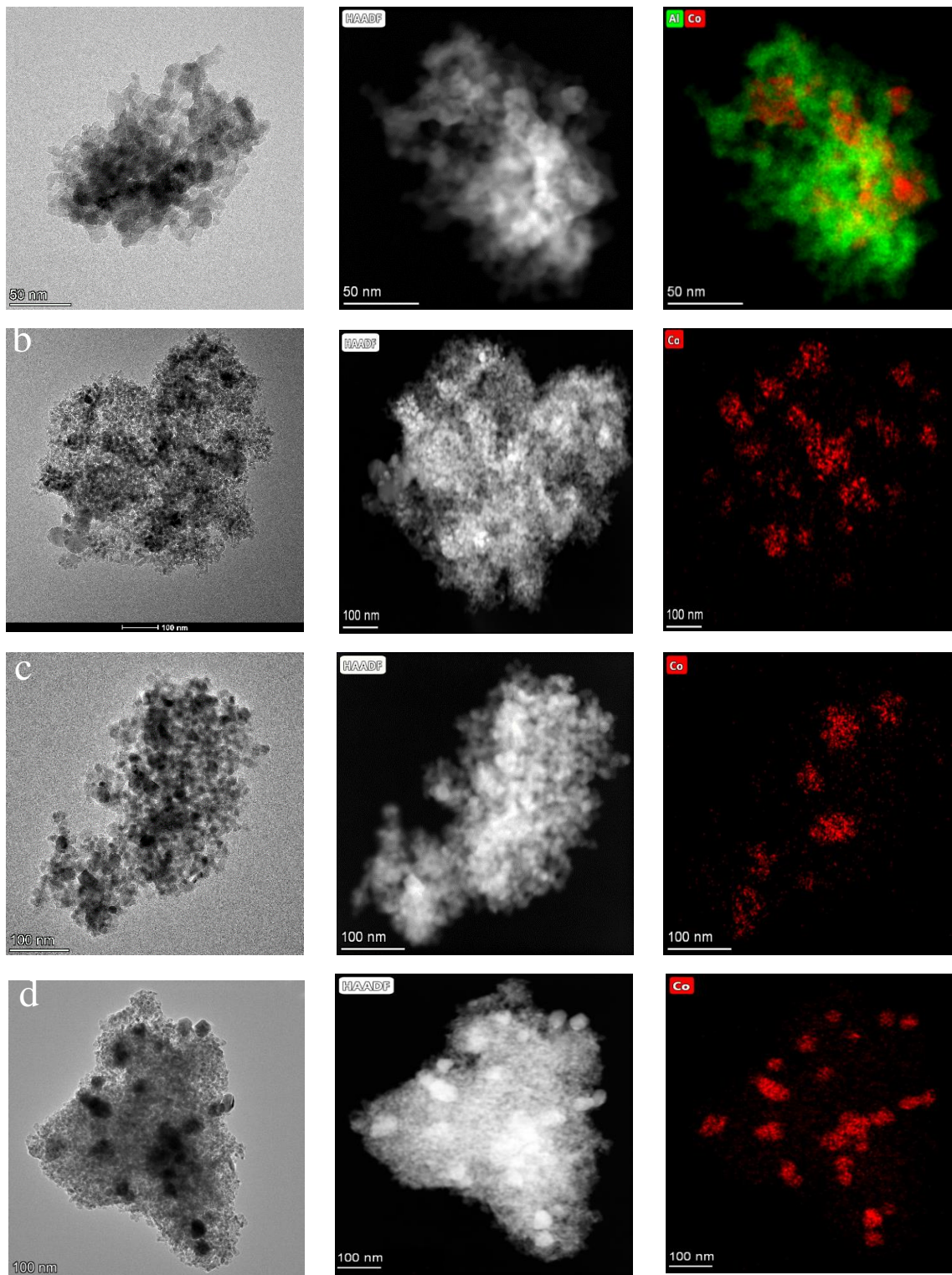


Figura 3.9 Imágenes TEM y HAADF-STEM del sistema Co/Al₂O₃ reducido a (a) 260 °C y (b) 400 °C, y del sistema Co/P90 reducido a (c) 260 °C y (d) 400 °C.

Para comprobar la influencia de la temperatura del pretratamiento de reducción sobre la dispersión de la fase de cobalto, se realizó un estudio de quimisorción

volumétrica de H₂ en ambos catalizadores tras los respectivos tratamientos de reducción a temperaturas de 260 °C y 400 °C durante 13 h. Las isothermas obtenidas se representan en la **Figura 3.10**. El % de dispersión de la fase de Co⁰ (**Tabla 3.2**) se calculó teniendo en cuenta la masa de catalizador utilizada para el experimento, la cantidad de hidrógeno adsorbido por el mismo, el cobalto total presente en los sistemas obtenido a través de ICP y el grado de reducción del cobalto en las condiciones dadas, calculado mediante TPR, tal y como se explicó anteriormente.

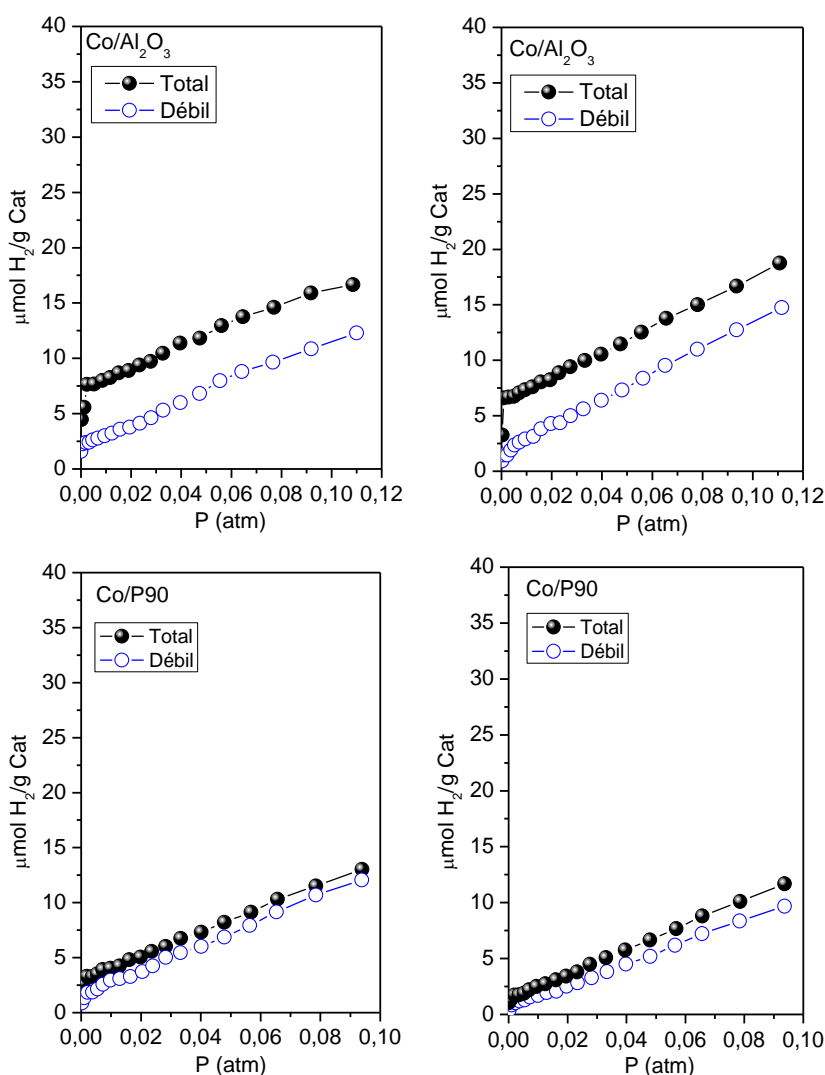


Figura 3.10 Isothermas de adsorción obtenidas mediante quimisorción volumétrica de H₂ para los sistemas catalíticos Co/Al₂O₃ (arriba) y Co/P90 (abajo) reducidos a 260 °C (panel izquierdo) y 400 °C (panel derecho).

Los valores de grado de reducción del cobalto a Co⁰ para ambos sistemas son similares en las dos condiciones de reducción (**Tabla 3.3**). Sin embargo, sí se observan diferencias en el porcentaje de dispersión obtenido para la fase metálica. Tras el tratamiento de reducción a baja temperatura (260 °C), la dispersión es algo mayor en el

sistema basado en alúmina (1.8 %) que en el basado en titanía (1.3 %). Este dato concuerda con lo observado anteriormente mediante microscopia, donde las partículas de cobalto soportadas en alúmina no sufrían una variación significativa tras el proceso de reducción a 260 °C, manteniendo tamaños en torno a los 15 nm. Por otro lado, en el catalizador basado en titanía se produce una cierta aglomeración de las partículas metálicas, lo que conduciría a la menor dispersión mostrada por este sistema.

Tras el tratamiento de reducción a 400 °C se obtiene una disminución en el valor de la dispersión metálica en ambos sistemas, a pesar de presentar ambos más del doble de fase activa disponible para la adsorción de H₂. En el caso del catalizador basado en alúmina se produce una bajada en la dispersión desde el 1.8 % tras reducción a 260 °C a un 1.0 % tras reducción a 400 °C, lo que concuerda con lo observado anteriormente mediante XPS (**Figura 3.7**). Esta variación se puede correlacionar con el proceso de aglomeración de las partículas metálicas que sí se observa en este sistema al reducir a alta temperatura. Por otra parte, en el catalizador basado en titanía se observa una disminución severa de la dispersión metálica al aumentar la temperatura de reducción, obteniéndose un valor de 0.2 %. Una pérdida tan acusada, en torno a un 85–90 %, estaría correlacionada por un lado con la sinterización de las partículas observada por microscopia, las cuales aumentan notablemente su tamaño, y por otro lado a la interacción fuerte de la fase metálica con el soporte en estas condiciones, conocida como efecto SMSI. En este proceso las especies de TiO_x parcialmente reducidas migrarían sobre las partículas de Co⁰, cubriéndolas parcialmente y suprimiendo así su capacidad de quimisorción de H₂ (y CO).

Tabla 3.3 Grado de reducción del cobalto a Co⁰ y dispersión de la fase reducida para los sistemas Co/Al₂O₃ y Co/P90.

Catalizador	Grado de reducción a Co ⁰ (%) ^a		Dispersión metálica (%) ^b	
	Red 260 °C	Red 400 °C	Red 400 °C	Red 400 °C
Co/Al ₂ O ₃	40	93	1.8	1.0
Co/P90	45	98	1.3	0.3

^a Porcentaje de reducción a Co⁰, tras los diferentes tratamientos de reducción, calculado mediante TPR.

^b Dispersión metálica del Co⁰ calculada por quimisorción de H₂.

3.3 Estudio de la actividad catalítica

Se llevó a cabo el estudio de las prestaciones catalíticas para la reacción de Fischer-Tropsch de ambos sistemas catalíticos tras ser sometidos a los diferentes tratamientos de reducción a 260 °C y 400 °C (**Figura 3.11** y **Tabla 3.4**).

Tabla 3.4 Datos de conversión de CO y selectividad en la reacción de FT para los diferentes sistemas catalíticos tras reducción a 260°C y 400°C durante 13 h.

Catalizador	T ^a de reducción (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)			
			CH ₄	C2-C4	C5+	CO ₂
Co/Al ₂ O ₃	260	3	17	16	56	11
	400	45	31	24	43	2
Co/P90	260	9	19	23	51	7
	400	1	25	24	47	4

En primer lugar, tras el tratamiento de reducción a baja temperatura (260 °C) se observan comportamientos diferentes en cada uno de los sistemas. El catalizador Co/P90 presenta un máximo de conversión a tiempos cortos de reacción, seguido de una desactivación significativa y progresiva durante todo el tiempo de reacción (TOS), sin llegar a alcanzar el denominado estado pseudoestacionario. Dado que a esta temperatura no se esperaría la influencia del efecto SMSI, una desactivación tan importante podría ser causada por la deposición progresiva de coque y/o por la formación de especies oxídicas inactivas. Por otro lado, el catalizador Co/Al₂O₃ muestra un comportamiento mucho más estable, pero con una baja actividad catalítica que conduce a una conversión del 3 % a las 6 h en TOS. La distribución de los productos en estas condiciones revela una selectividad similar en ambos sistemas, siendo notablemente mayoritaria a hidrocarburos pesados C5+ (> 50 %). Cabe destacar igualmente una elevada selectividad a CO₂ (en torno al 10 %) en ambos catalizadores. En este sentido, es ampliamente aceptado en la bibliografía que la formación de CO₂ durante la síntesis de Fischer-Tropsch está relacionada tanto con la

reacción WGS (Water-Gas-Shift) como con la desproporción del CO (reacción de Boudouard).^{30,31}

Tras el tratamiento de reducción a alta temperatura (400 °C), el sistema Co/P90 muestra una conversión de CO significativamente menor que la observada tras reducir a 260 °C. Presenta además una desactivación prácticamente completa al final de la reacción, pasando la conversión del 5 % a tiempos cortos de reacción, al 1 % a las 6 h de TOS. El enorme descenso en la conversión de CO, teniendo en cuenta que casi la totalidad del cobalto se encuentra presente como Co⁰ en estas condiciones (**Tabla 3.3**), pondría de manifiesto el efecto negativo del SMSI para la actividad del sistema, inhibiendo la adsorción de los reactivos en los centros metálicos, como se mencionó previamente.³² Por el contrario, el sistema Co/Al₂O₃ presenta un aumento notable de la conversión situándose en un 45 %, debido principalmente a la mayor presencia de fase activa disponible para la reactividad. Además, mantiene una gran estabilidad durante todo el proceso de reacción. El carácter no reducible de la alúmina en comparación con un óxido reducible como es el TiO₂ provoca el mejor rendimiento obtenido por este sistema al ser reducido a temperaturas elevadas. En cuanto a la selectividad, para el catalizador basado en alúmina, esta se sigue manteniendo como mayoritaria hacia C₅+ pero con un descenso de un 13 % con respecto a lo obtenido tras realizar el tratamiento de reducción en condiciones suaves (260 °C). Este descenso provoca el aumento en la selectividad a CH₄ e hidrocarburos ligeros. Por otro lado, el descenso en la producción de CO₂ es notable, poniendo así de manifiesto una menor presencia de reacciones secundarias en estas condiciones.

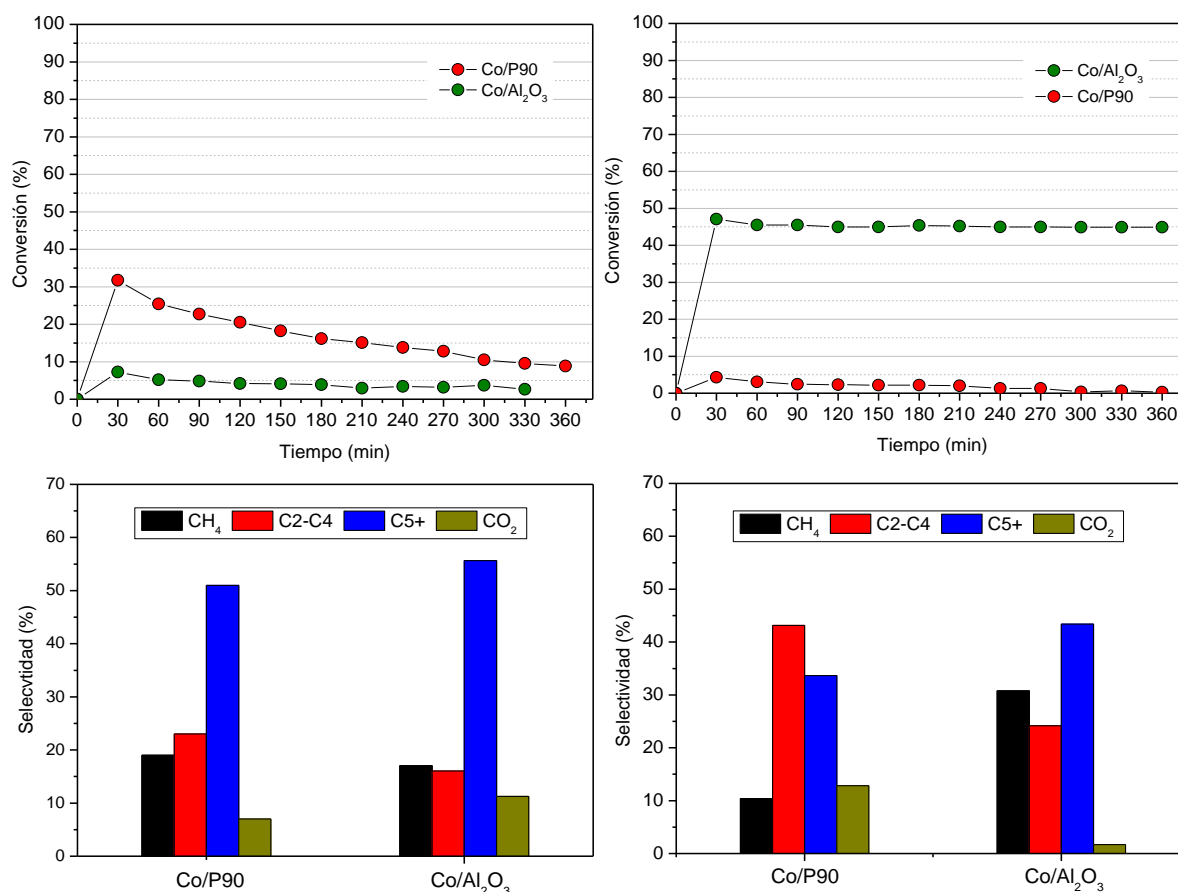


Figura 3.11 Conversión de CO y selectividad en la reacción de FT para los diferentes sistemas catalíticos tras reducción a 260°C (izquierda) y 400°C (derecha) durante 13 h. Condiciones de reacción: 260 °C, 10 bares, GHSV = 4200 h⁻¹ y una relación H₂/CO 2:1.

Se llevó a cabo el estudio del estado de la fase de cobalto post reacción, previa reducción a 400 °C, mediante microscopía electrónica (**Figura 3.12**). Las diferencias observadas confirmaron la particular evolución de los sistemas catalíticos durante los estudios de reactividad. Así, en el catalizador basado en titania se observó la formación de aglomerados de cobalto fácilmente distinguibles (**Figuras 3.8 y 3.9**). Sin embargo, al observar las imágenes de este sistema después de reacción (**Figura 3.12**) se pudo evidenciar que los sitios activos evolucionan hacia la desaparición de estos aglomerados observados inicialmente. Se logra de esta manera, una buena dispersión del clúster de cobalto. Tal redistribución de cobalto después de la reacción FT ha sido descrita previamente por algunos autores.³³ Cats et al argumentaron que los aglomerados de cobalto se dispersarían en la superficie a través de la oxidación de la superficie o la formación de carburos en la superficie. Tal proceso sería opuesto al efecto SMSI "clásico" esperado. Por otro lado, Qiu et al propusieron un mecanismo de dispersión que forma

entidades de cobalto del tipo “fried-egg” (similares a huevos fritos) que conducirían a una mayor actividad.³⁴ Cabe destacar que trabajos previos de nuestro grupo de investigación han mostrado un comportamiento similar en un sistema Ni/CeO₂, donde las partículas metálicas parecen estar aplanadas y enterradas en este caso como consecuencia del efecto SMSI.^{35,36} Por lo tanto, podemos decir que el efecto SMSI habría inducido una clara migración/dispersión de especies metálicas después de una reducción a 400 °C a través de la formación de entidades similares a hidruros del soporte parcialmente reducido, que explican una alta movilidad de las fases. Sin embargo, si la propagación se vuelve extensa, cabe esperar una mayor formación de especies CoTiO₃ difícilmente reducible, lo que conduciría a una disminución de la actividad catalítica. En ambos casos, la migración y propagación observadas de nanopartículas de Co que forman especies oxídicas o carbídicas estarían implicadas en la desactivación de los catalizadores durante la síntesis de FT.

En el caso del sistema basado en alúmina el comportamiento observado es diferente. Como se ha observado anteriormente, tras el tratamiento de reducción se produce una migración de las partículas de cobalto que se acumulan en ciertas zonas de la superficie del soporte (**Figura 3.9**). Después de reacción se observa que el cobalto está prácticamente en la misma disposición que tras el proceso de reducción, por lo que se puede asumir que no se han producidos cambios significativos en la fase metálica durante el proceso de reacción (**Figura 3.12**). Esta estabilidad mostrada por las partículas de cobalto sería la responsable de la gran estabilidad observada en la actividad del sistema.

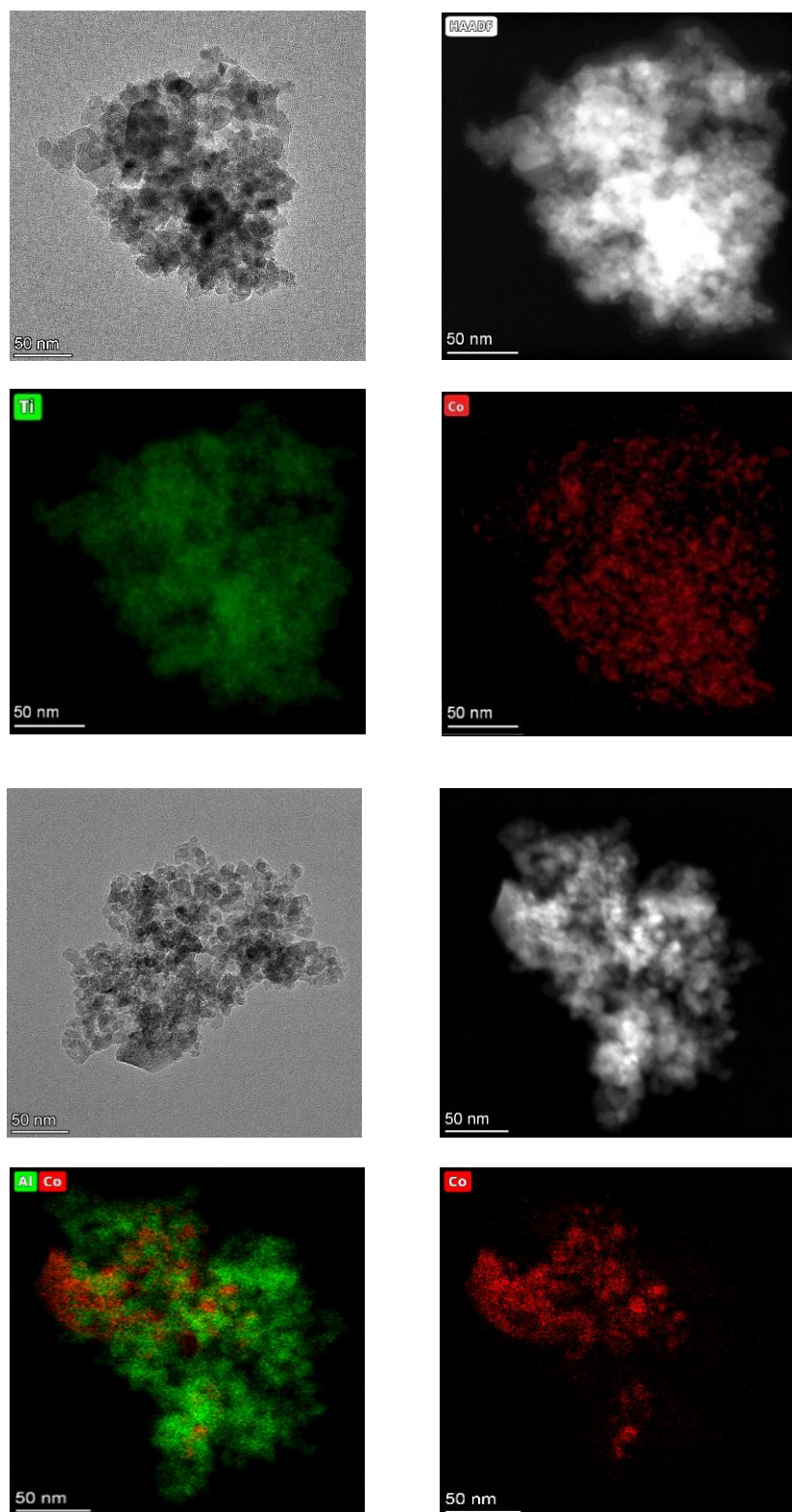


Figura 3.12 Imágenes TEM y HAADF-SETM del sistema Co/P90 (arriba) y del sistema Co/Al₂O₃ (abajo) después de reacción, previa reducción a 400 °C.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se llevó a cabo la preparación y el estudio de dos sistemas catalíticos basados en cobalto, con objeto de estudiar las diferentes propiedades de un soporte reducible (TiO₂) y uno no reducible (Al₂O₃) y su desempeño catalítico para la síntesis de Fischer-Tropsch.

Se puso de manifiesto la presencia de especies de Co que presentan una interacción más fuerte con el soporte de alúmina y reducen a mayor temperatura, como se comprobó mediante TPR. Sin embargo, este hecho no afecta a la cantidad de fase activa (Co⁰) disponible para la reactividad, ya que la cinética del proceso de reducción a lo largo de las 13 h en H₂ hace que el grado de reducción de Co a cobalto metálico sea similar en ambos sistemas. Se evaluó el efecto de la temperatura de reducción en ambos sistemas, llevando a cabo un estudio por microscopía electrónica de los mismos al reducir a baja (260 °C) y alta temperatura (400 °C). Se comprobó como la fase de Co del sistema soportado en alúmina no sufrió modificaciones significativas tras el tratamiento de reducción a baja temperatura, mientras que si se observó una aglomeración de las partículas metálicas al reducir a 400 °C. Por otro lado, el catalizador soportado en titania presentó aglomeraciones de los clústeres de cobalto tras reducir a 260° C, las cuales fueron más acusadas al reducir a alta temperatura, obteniendo partículas de Co⁰ de elevado tamaño, entre 30 y 60 nm. De esta forma, se puso de manifiesto una mayor estabilidad y dispersión de la fase de cobalto en el sistema soportado en alúmina tras los procesos de reducción.

La actividad catalítica mostrada por ambos sistemas, tras el tratamiento de reducción a 260 °C, fue muy baja, debido al bajo grado de reducción a Co⁰ mostrado en estas condiciones. Tras el tratamiento de reducción a 400 °C, el sistema Co/Al₂O₃ presenta una notable mejora de las prestaciones catalíticas, así como una notable estabilidad a lo largo de toda la reactividad. Sin embargo, el catalizador Co/P90 se muestra prácticamente inactivo en estas condiciones. Por otro lado, al reducir a alta temperatura (400 °C) se observa una dispersión de la fase activa mucho menor en el catalizador basado en titania

con respecto al basado en alúmina. Este hecho, unido a la baja actividad mostrada por el sistema, se relaciona con el efecto SMSI.

Mediante microscopia electrónica de las muestras post reacción, se observó una redispersión de la fase de cobalto en el sistema Co/P90, promovida por el efecto SMSI, el cual, induce una clara migración/dispersión de las especies metálicas, dando como resultado la formación de especies oxídicas inactivas. Este efecto provoca que el catalizador sea prácticamente inactivo en estas condiciones mientras que el sistema basado en alúmina presenta un buen rendimiento catalítico. Siendo así, sería interesante estudiar como minimizar el impacto de este efecto a fin de conseguir una mejora en el rendimiento de este sistema. En los siguientes capítulos se proponen una serie modificaciones con respecto a este sistema de referencia en busca de una mejoría en su actividad catalítica.

3.5 Referencias Bibliográficas

1. Moodley, D. J., Saib A. M., van de Loosdrecht J., Welker-Nieuwoudt C. A., Sigwebela B. H., Niemantsverdriet J. W. The impact of cobalt aluminate formation on the deactivation of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Catal. Today* **171**, 192–200 (2011).
2. Wolf, M., Gibson E. K., Olivier E. J., Neethling J. H., Catlow C. R. A., Fischer N., Claeys M. Water-Induced Formation of Cobalt-Support Compounds under Simulated High Conversion Fischer-Tropsch Environment. *ACS Catal.* **9**, 4902–4918 (2019).
3. Van Deelen, T. W., Nijhuis, J. J., Krans, N. A., Zeč, J., De Jong, K. P. Preparation of Cobalt Nanocrystals Supported on Metal Oxides To Study Particle Growth in Fischer–Tropsch Catalysts. *ACS Catal.* **8**, 10581–10589 (2018).
4. Hong, J. Wang B., Xiao G., Wang N., Zhang Y., Khodakov A. Y., Li J. Tuning the Metal-Support Interaction and Enhancing the Stability of Titania-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts via Carbon Nitride Coating. *ACS Catal.* **10**, 5554–5566 (2020).
5. Hernández Mejía, C., van Deelen, T. W., de Jong, K. P. Activity enhancement of cobalt catalysts by tuning metal-support interactions. *Nat. Commun.* **2018 91** **9**, 1–8 (2018).
6. Hauman, M. M., Wang B., Xiao G., Wang N., Zhang Y., Khodakov A. Y., Li J. Re-dispersion of Cobalt on a Model Fischer–Tropsch Catalyst During Reduction–Oxidation–Reduction Cycles. *ChemCatChem* **4**, 1411–1419 (2012).
7. Deng, S., Chen N., Deng D., Li Y., Xing X., Wang Y. Meso-and macroporous coral-like Co₃O₄ for VOCs gas sensor. *Ceram. Int.* **41**, 11004–11012 (2015).
8. Blanco, O., Morán-Lázaro, J. P., Rodríguez-Betancourt, V. M., Reyes-Gómez, J., Barrera, A. Colloidal synthesis of CoAl₂O₄ nanoparticles using dodecylamine and their structural characterization. *Superf. y Vacío* **29**, 78 (2016).
9. Nakate, U. T., Bhuyan, P., Yu, Y. T., Park, S. Synthesis and characterizations of highly responsive H₂S sensor using p-type Co₃O₄ nanoparticles/nanorods mixed nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 8145–8154 (2022).

10. Swamy, V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L. S., Caruso R. A., Shchukin D. G., Muddle B. C. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. *Physical Review B* **71**, 184302 (2005)
11. Choi, H. C., Jung, Y. M., Kim, S. Bin. Characterization of Raman Spectra of Size-Selected TiO₂ Nanoparticles by Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. *Bull. Korean Chem. Soc* **25**, (2004).
12. Khatun, N., Rini E. G., Shirage P., Rajput P., Jha S. N., Sen S. Effect of lattice distortion on bandgap decrement due to vanadium substitution in TiO₂ nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **50**, 7–13 (2016).
13. Liu, Z., Chen W. F., Zhang X., Zhang J., Koshy P., Sorrell C. C. Structural and Microstructural Effects of Mo³⁺/Mo⁵⁺ Codoping on Properties and Photocatalytic Performance of Nanostructured TiO₂ Thin Films. (2019).
14. Ma, H. L.; Yan J. Y., Dai Y., Zhang Y. B., Lu B., Ma G. H. Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7497–7500 (2007).
15. Hadjiev, V. G., Iliev, M. N., Vergilov, I. V. The Raman spectra of Co₃O₄. *J. Phys. C Solid State Phys.* **21**, L199–L201 (1988).
16. Jongsomjit, B., Panpranot, J., Goodwin, J. G. Effect of zirconia-modified alumina on the properties of Co/γ-Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.* **215**, 66–77 (2003).
17. Taheri Najafabadi, A., Khodadadi, A. A., Parnian, M. J., Mortazavi, Y. Atomic layer deposited Co/γ-Al₂O₃ catalyst with enhanced cobalt dispersion and Fischer–Tropsch synthesis activity and selectivity. *Appl. Catal. A Gen.* **511**, 31–46 (2016).
18. Zhang, Y., Xiong, H., Liew, K., Li, J. Effect of magnesia on alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **237**, 172–181 (2005).
19. Rabee, A. I. M., Gaid, C. B. A., Mekhemer, G. A. H., Zaki, M. I. Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co₃O₄. *Mater. Chem. Phys.* **289**, 126367 (2022).
20. Khodakov, A. Y., Chu, W., Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and

- Clean Fuels. *Chem. Rev.* **107**, **5**, 1692–1744 (2007).
21. Chu, W., Chernavskii P. A., Gngembre L., Pankina G. A., Fongarland P., Khodakov A. Y. Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer–Tropsch catalysts. *J. Catal.* **252**, 215–230 (2007).
 22. Ji, L., Lin, J., Zeng, H. C. Metal-Support Interactions in Co/Al₂O₃ Catalysts: A Comparative Study on Reactivity of Support. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1783–1790 (2000).
 23. Parnian, M. J., Khodadadi, A. A., Taheri Najafabadi, A., Mortazavi, Y. Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **470**, 221–231 (2014).
 24. Borg, Ø., Eri S., Blekkan E. A., Storseater S., Wigum H., Ryter E., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *J. Catal.* **248**, 89–100 (2007).
 25. Ernst, B., Bensaddik, A., Hilaire, L., Chaumette, P., Kiennemann, A. Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer–Tropsch reaction: In situ EXAFS compared to XPS and XRD. *Catal. Today* **39**, 329–341 (1998).
 26. Wang, Z. J., Skiles, S., Yang, F., Yan, Z., Goodman, D. W. Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by cobalt. *Catal. Today* **181**, 75–81 (2012).
 27. Jia, C.-J., Schwickardi M., Weidenthaler C., Schmidt W., Horhonen S., Weckhuysen B. M., Schuth F. Co₃O₄ and SiO₂ Nanocomposite: A Very Active Catalyst for CO Oxidation with Unusual Catalytic Behavior. *J. Am. Chem. Soc* **133**, 11279–11288 (2011).
 28. Zhong, L., Kropp T., Baaziz W., Ersen O., Teschner D., Schlogl R., Mavriakis M., Zafeiratos S. Correlation Between Reactivity and Oxidation State of Cobalt Oxide Catalysts for CO Preferential Oxidation. *ACS Catal.* **9**, **9**, 8325–8336 (2019).
 29. Echeverria, E., Kaphle A., Bastatas L., Hari P., Mcllroy D. Evolution of the Stoichiometry and Electronic Structure of Cobalt Oxide in Thermally Treated Co-Doped ZnO Nanorods for Solar Cells. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, **7**, 4113–4120 (2019).

30. Krishnamoorthy, S., Li, A., Iglesia, E. Pathways for CO₂ formation and conversion during Fischer-Tropsch synthesis on iron-based catalysts. *Catal. Letters* **80**, 77–86 (2002).
31. Jiang, F., Zhang, M., Liu, B., Xu, Y., Liu, X. Insights into the influence of support and potassium or sulfur promoter on iron-based Fischer-Tropsch synthesis: understanding the control of catalytic activity, selectivity to lower olefins, and catalyst deactivation †. *Cite this Catal. Sci. Technol* **7**, 1245 (2014).
32. Bertella, F., Concepción, P., Martínez, A. TiO₂ polymorph dependent SMSI effect in Co-Ru/TiO₂ catalysts and its relevance to Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today* **289**, 181–191 (2017).
33. Cats, K. H., Andrews J. C., Stephan O., March K., Karunakaran C., Meier F., F. de Groot F. M., Weckhuysen B. M. Active phase distribution changes within a catalyst particle during Fischer–Tropsch synthesis as revealed by multi-scale microscopy. *Catal. Sci. Technol* **6**, 4438 (2014).
34. Qiu, C., Odarchenko y., Meng Q., Cong P., Schoen M. A. W., Kleibert A., Forrester T. and Beal A. M. Direct observation of the evolving metal-support interaction of individual cobalt nanoparticles at the titania and silica interface †. (2020). *Chem. Sci.*, 2020, **11**,13060
35. Caballero, A., Holgado J. P., Gonzalez-delaCruz V., Habas S. E., Herranz T., Salmeron M. In situ spectroscopic detection of SMSI effect in a Ni/CeO₂ system: hydrogen-induced burial and dig out of metallic nickel. *Chem. Commun.* **46**, 1097–1099 (2010).
36. Gonzalez-DelaCruz, V. M., Holgado, J. P., Pereñíguez, R., Caballero, A. Morphology changes induced by strong metal–support interaction on a Ni–ceria catalytic system. *J. Catal.* **257**, 307–314 (2008).

4. Estudio de sistemas de cobalto soportados en TiO_2 mesoporoso de alta superficie

Capítulo 4. Estudio de sistemas de cobalto soportados en TiO₂ mesoporosos de alta superficie

4.1 Introducción

4.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

4.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

4.2.2 Estudio de la reducibilidad y las propiedades superficiales

4.3 Estudio de la actividad catalítica

4.4 Conclusiones

4.5 Referencias bibliográficas

4.1 Introducción

En el capítulo anterior se evidenció como la aparición de la denominada interacción fuerte metal-soporte (efecto SMSI), en el sistema catalítico de cobalto soportado en P90, provoca una caída en el rendimiento del catalizador.¹ Este hecho, unido a las características estructurales particulares de la titania con diferentes polimorfos cristalográficos (anatasa, rutilo, brookita), hace del catalizador Co/P90 un sistema complejo.^{2,3}

Los principales desafíos para la mejora de los catalizadores en la síntesis Fischer-Tropsch están relacionados con lograr una mayor actividad, una mejor selectividad y una mayor vida útil del catalizador. En este marco, se ha estudiado ampliamente que la interacción entre las nanopartículas metálicas y el soporte podría implicar una herramienta novedosa en el diseño de catalizadores que presenten mejores rendimientos. Al mismo tiempo, la interacción metal-soporte puede ser también un desafío el efecto que se produce es perjudicial.⁴ De esta forma, modificaciones en la estructura del soporte pueden conducir a una interacción diferente del mismo con la fase metálica.⁵ Siendo así, se han llevado a cabo numerosos estudios centrados en el uso de soportes con estructuras mesoporosas bien definidas para FT. Los soportes más estudiados han sido principalmente los basados en sílica y zeolitas, debido a la alta superficie que presentan este tipo de materiales, así como a una distribución y tamaño de poros ajustables que condiciona la interacción con la fase metálica, y por tanto la reducibilidad de la misma.^{6,7}

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con el uso de sistemas de cobalto soportado en sólidos mesoporosos de TiO₂ de alta superficie específica, sintetizados a través del método de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA), descrito previamente en el *capítulo 2*. La comparación del sistema mesoporoso con el catalizador basado en el soporte comercial de P90, mostró importantes diferencias en la disposición e interacción de la fase metálica con el soporte, las cuales influyen en el rendimiento del sistema catalítico.

4.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

Todos los sistemas catalíticos (Co/TiO₂-300, Co/TiO₂-340 y Co/TiO₂-380) con un contenido en Co del 10 % en peso, fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂, quimisorción de H₂, microscopía Raman, SAXS, XRD, ICP, TPR, XPS y STEM. Los resultados obtenidos se presentan y discuten a continuación.

4.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

Los sistemas mesoporosos sintetizados se caracterizaron mediante SAXS con el objeto de comprobar la formación de dicha mesoporosidad y conocer el diámetro de los canales formados en la estructura (**Figura 4.1**). El TiO₂ amorfo presenta tres reflexiones a 11.6, 6.6 y 5.8 nm. Después del proceso de extracción y calcinación del soporte, quedan dos picos claros que corresponden a la posición relativa de las reflexiones de Bragg (10) y (20) atribuidas a la mesoestructura 2D-hexagonal del grupo espacial P6m.^{8,9} Cabe señalar que al calcinar a 380 °C se observa un desplazamiento de la posición de la primera reflexión hacia un valor menor de d_{100} (**Tabla 4.1**). Este fenómeno se puede atribuir a la condensación de los grupos Ti-OH pero también a la cristalización de las paredes.¹⁰ El parámetro de celda a_0 se puede calcular a partir de la relación $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ dando un valor de 12.1 nm para TiO₂ calcinado a 300 y 340 °C, y de 11.2 nm después de la calcinación a 380 °C.¹¹ Tal disminución denota una cierta contracción de la red mesoporosa.

Tras la impregnación con cobalto y la posterior calcinación a 250 °C, las reflexiones secundarias se vuelven menos resueltas, denotando una red mesoporosa menos ordenada. Además, existe una mayor contracción de la red de mesoporos para el TiO₂ calcinado a baja y media temperatura, dando valores de d_{100} de 8.7 nm (**Tabla 4.1**). Sin embargo, el soporte calcinado a 380 °C no presenta cambios en su dimensión de red con respecto al TiO₂ previo a la calcinación, una vez añadida la fase metálica.

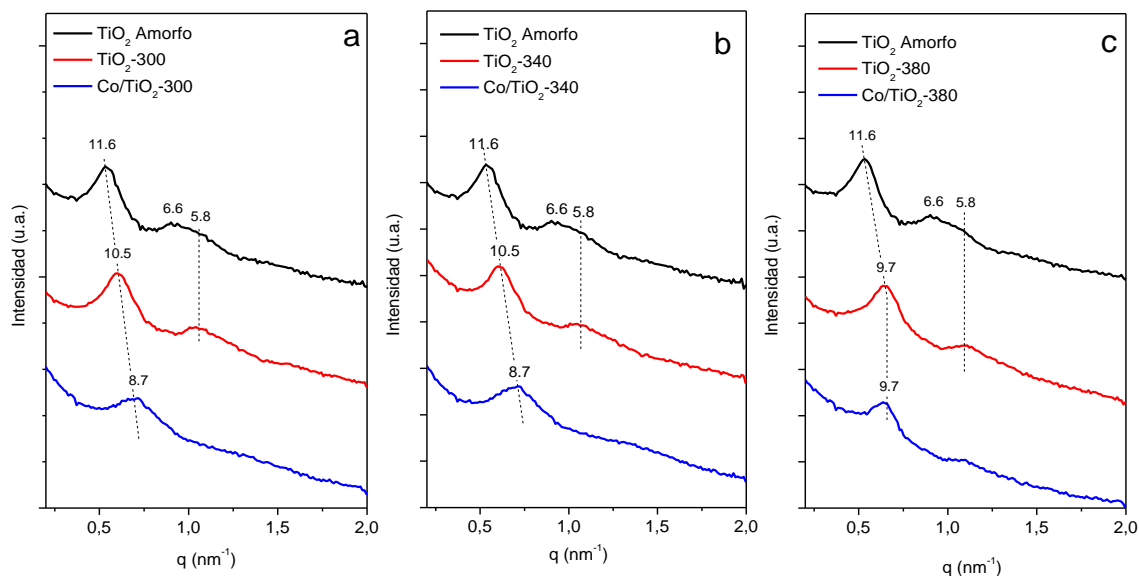


Figura 4.1 Patrones SAXS del TiO₂ amorfo (línea negra), TiO₂ obtenido tras extracción y calcinación (línea roja) y los sistemas Co/TiO₂ (línea azul) para (a) TiO₂-300, (b) TiO₂-340 y (c) TiO₂-380.

Para conocer las propiedades texturales de los sistemas catalíticos se llevó a cabo su caracterización mediante fisisorción de N₂, mostrándose las isothermas de adsorción-desorción obtenidas y su correspondiente distribución de tamaño de poro en la **Figura 4.2**. Todos los sistemas presentan una isoterma de adsorción tipo IV, que es característica de los sólidos mesoporosos. De esta forma, la presencia del ciclo de histéresis está claramente asociada con la típica condensación capilar durante la adsorción/desorción en los mesoporos.¹² Después del proceso de extracción de la fase orgánica, el TiO₂ amorfo exhibe una elevada área superficial específica (BET) de 384 m²·g⁻¹ (**Tabla 4.1**). La calcinación del sólido precursor de TiO₂ afecta significativamente el área de superficie específica que exhibe una disminución notable con la temperatura de calcinación (**Tabla 4.1**). Este hecho está relacionado con la contracción de la red mesoporosa, como ya se observó mediante SAXS. Así, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, tanto las características superficiales como las cristalinas se ven notablemente afectadas. Una vez depositado el cobalto con el posterior proceso de calcinación, el área superficial BET mostró una disminución adicional. Esta segunda pérdida de área superficial puede estar asociada a la introducción de partículas de cobalto en los canales mesoporosos y es significativamente importante para catalizador Co/TiO₂-380. Aun así, los catalizadores de cobalto soportados en TiO₂ obtenidos, todavía muestran superficies altas de entre 219 y 170 m²·g⁻¹, en comparación con el catalizador comercial Co/P90 (75 m²·g⁻¹) (**Tabla 4.1**).

Con respecto a la estructura del mesoporo, en todos los casos los sistemas exhiben una distribución de tamaño de poro homogénea y bien definida (**Figura 4.2**). Se observa una disminución de los valores dV/dD tras el proceso de calcinación y tras la incorporación de la fase metálica. Tal disminución podría deberse a la presencia de especies de cobalto dentro de los poros de la red mesoporosa, o incluso a restos de moléculas orgánicas del proceso de síntesis, que obstruirían parcialmente los poros del material.¹³ También cabe mencionar que la distribución del tamaño de poro disminuyó tras el tratamiento de calcinación de los soportes, siendo más evidente en el sólido calcinado a 380 °C, pasando de 9.2 a 7 nm. Este hecho concuerda con la mayor contracción de la red mesoporosa observada por SAXS.

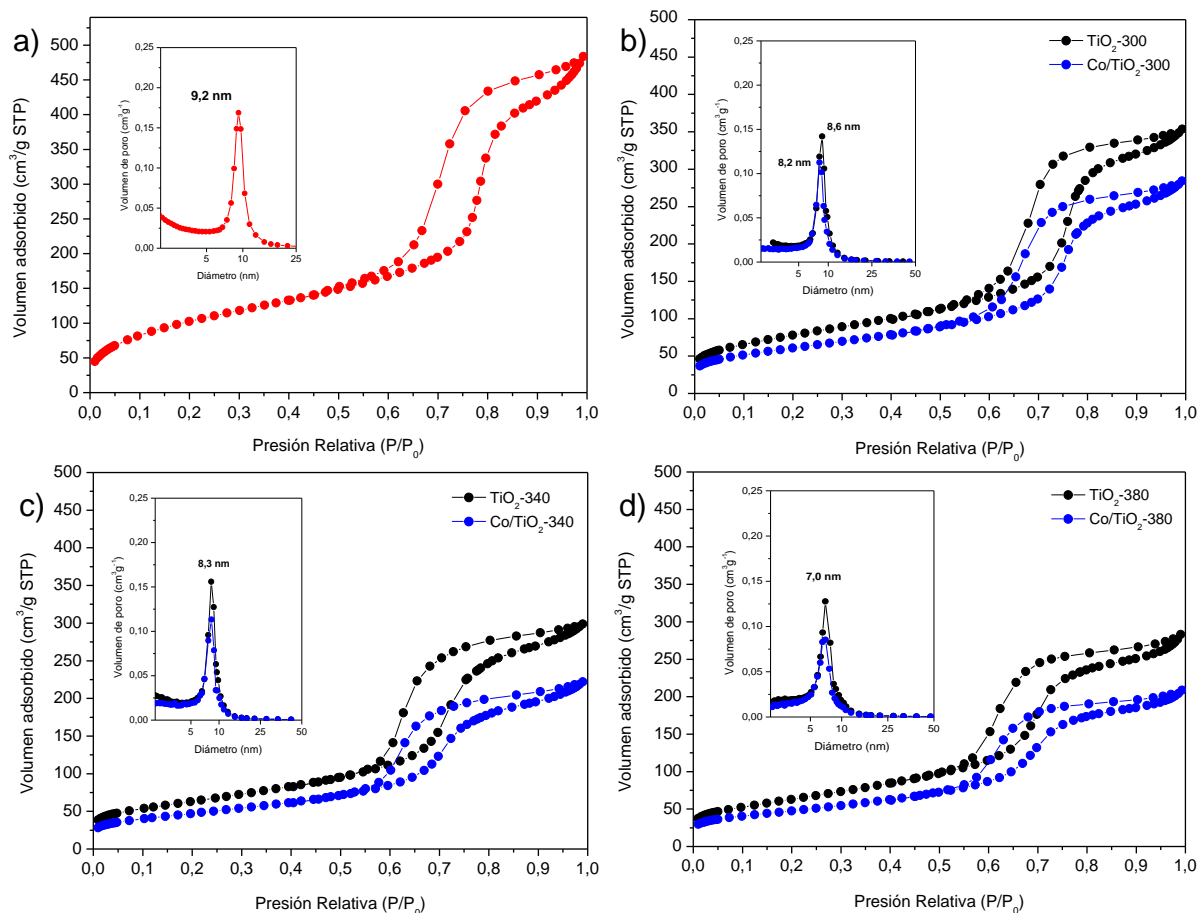


Figura 4.2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ con la correspondiente distribución de tamaños de poro para (a) TiO₂ amorfo, (b) TiO₂-300, (c), TiO₂-340 y (d) TiO₂-380.

Tabla 1. Propiedades texturales y estructurales para los diferentes soportes de TiO₂ y sistemas catalíticos de Co/TiO₂.

Muestra	d_{100} (nm)*	BET (m ² ·g ⁻¹)	D _p (nm)	V _p (cm ³ ·g ⁻¹)
TiO ₂ amorfo	11.6	384	9.2	0.62
TiO ₂ -300	10.5	265	8.6	0.47
TiO ₂ -340	10.5	281	8.3	0.50
TiO ₂ -380	9.7	228	7.0	0.44
Co/TiO ₂ -300	8.7	200	8.2	0.37
Co/TiO ₂ -340	8.7	219	8.3	0.40
Co/TiO ₂ -380	9.7	170	6.9	0.32
Co/P90	---	75	3+30	0.23

* Los valores espaciales d_{100} fueron calculados para el primer pico presente en SAXS a través de la relación $d_{100}=2\cdot\pi/q$

Mediante microscopía electrónica pudo observarse claramente el orden de los mesoporos ya indicado (**Figura 4.3**). De esta forma, se confirma como la presencia de una estructura mesoporosa más definida se hace evidente a medida que aumenta la temperatura de calcinación del sólido.

Las imágenes HAADF-STEM de los sistemas una vez impregnados con cobalto también confirman un orden menor de la red de mesoporos después de la adición de la fase metálica (**Figura 4.5**). Este efecto es mucho más notable en el soporte calcinado a menor temperatura, el cual no presenta prácticamente una estructura mesoporosa. Por el contrario, el soporte de TiO₂ calcinado a 380 °C muestra prácticamente inalterada su red mesoporosa tras la impregnación con cobalto.

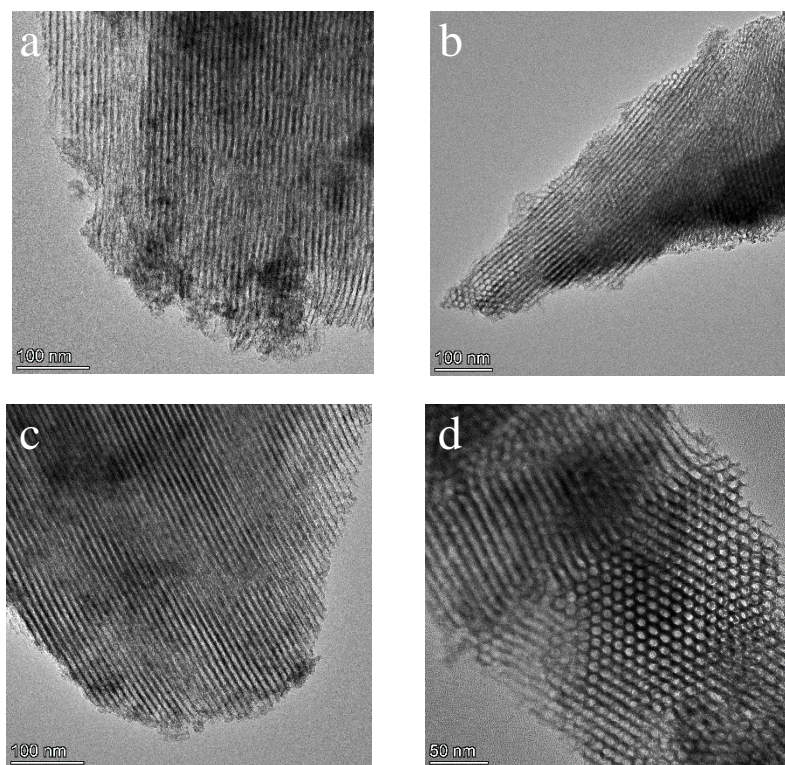


Figure 4.3. Imágenes TEM de los soportes (a) TiO_2 -300, (b) TiO_2 -340 y (c y d) TiO_2 -380.

También cabe mencionar la evolución de la disposición del cobalto sobre los distintos soportes de TiO_2 . Las imágenes HAADF-STEM del catalizador Co/TiO_2 -300 muestran una dispersión de las partículas de cobalto por toda la superficie del soporte (**Figura 4.5.a**). En el sistema Co/TiO_2 -340, el cobalto parece estar parcialmente ubicado dentro de los canales mesoporosos. Sin embargo, una fracción de Co aparece aglomerada donde la estructura mesoporosa se encuentra menos definida (**Figura 4.5.b**). Para el Co/TiO_2 -380, si bien en algunas zonas es posible observar cierta aglomeración de Co, en general se observa que la fase metálica se ubica dentro de los canales de la estructura mesoporosa, esparciéndose a lo largo de los mismos (**Figura 4.5.c y 4.5.d**). Por tanto, se puede prever que la difusión del cobalto a lo largo de la red de canales mesoporosos se ve favorecida por la temperatura de calcinación del soporte. Como se indicó anteriormente, una temperatura más alta conduce a una cierta contracción de la red mesoporosa, probablemente acompañada por la pérdida de los restos que pudieran quedar de la plantilla orgánica utilizada en la síntesis, y una mayor definición de la misma que favorecería la difusión de especies de cobalto a través de los canales.

La distribución de la fase metálica en estos soportes mesoporosos es bastante diferente a la observada para el soporte comercial P90 (**Figura 4.4**), donde se observaron partículas de cobalto con un rango de tamaños heterogéneos de entre 15 y 30 nm, como ya se comentó en el capítulo anterior.

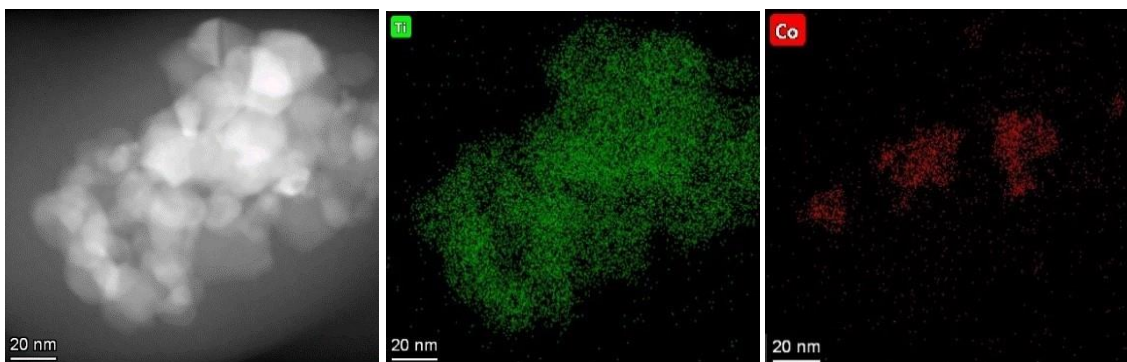


Figura 4.4. Imágenes HAADF-SETM del sistema calcinado Co/P90.

Hemos podido comprobar que las características superficiales se ven afectadas por la temperatura de calcinación del soporte. Con objeto de estudiar si existe relación también entre la temperatura de calcinación y las características cristalográficas, se llevó a cabo un análisis mediante XRD. Los difractogramas obtenidos se muestran en la **Figura 4.6**. Para el TiO₂, antes del proceso de calcinación del soporte, el patrón de difracción obtenido muestra un pico muy amplio alrededor de 25°, el cual se asocia con un TiO₂ amorfo.^{14,15} Una vez calcinado el sólido amorfo, el perfil de XRD evoluciona hacia el patrón de difracción característico de la fase anatasa. No se observa ningún reflejo asociado a otras fases de TiO₂ como el rutilo o la brookita. A medida que aumenta la temperatura de calcinación del soporte los picos que aparecen en los difractogramas se vuelven más intensos y definidos. Este efecto está relacionado con la presencia de mayor cristalinidad de la fase anatasa en el soporte calcinado a mayor temperatura. Este hecho concuerda con lo observado previamente por SAXS.

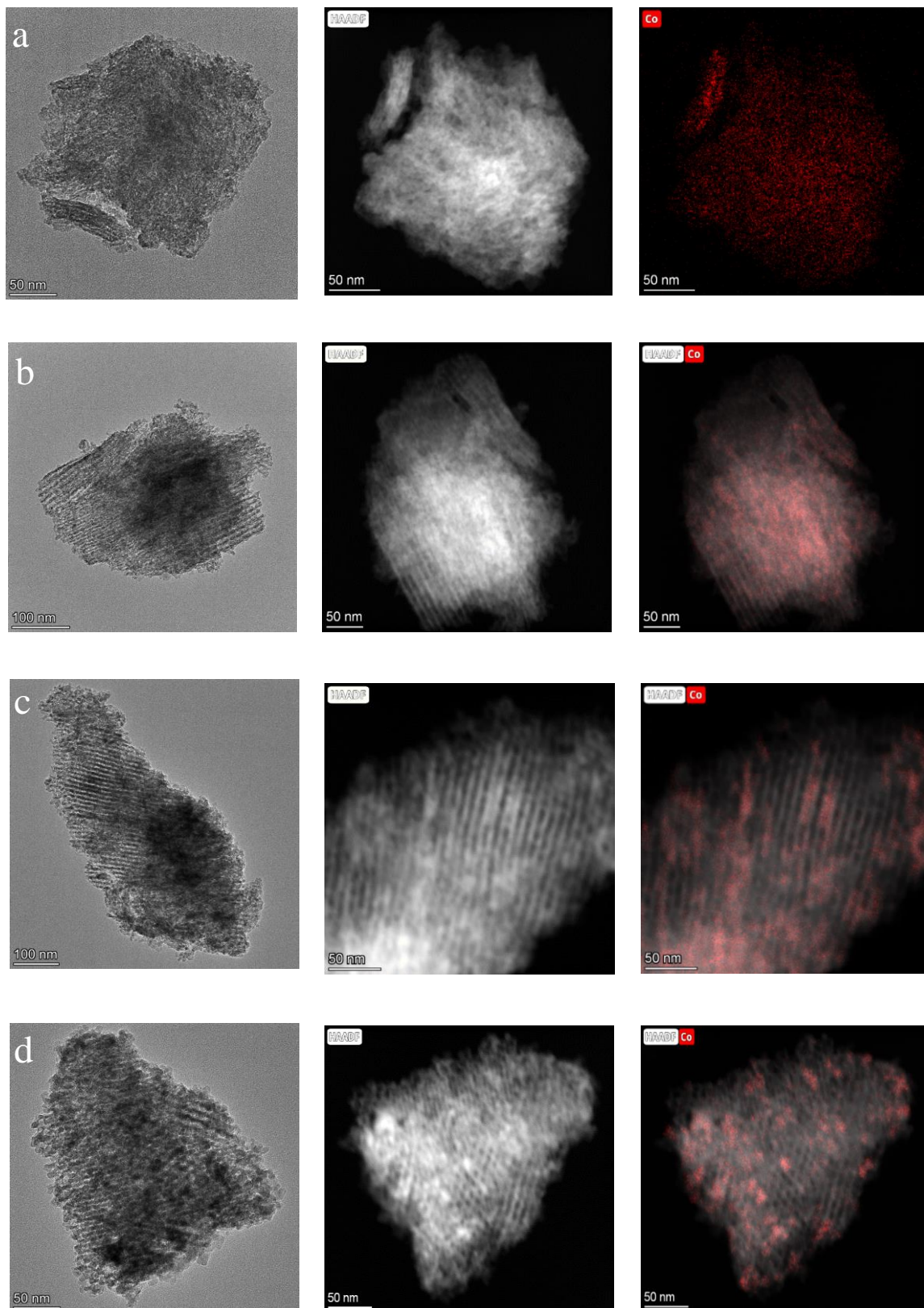


Figura 4.5. Imágenes HAADF-STEM de los sistemas calcinados (a) Co/TiO₂-300, (b) Co/TiO₂-340 (c y d) Co/TiO₂-380.

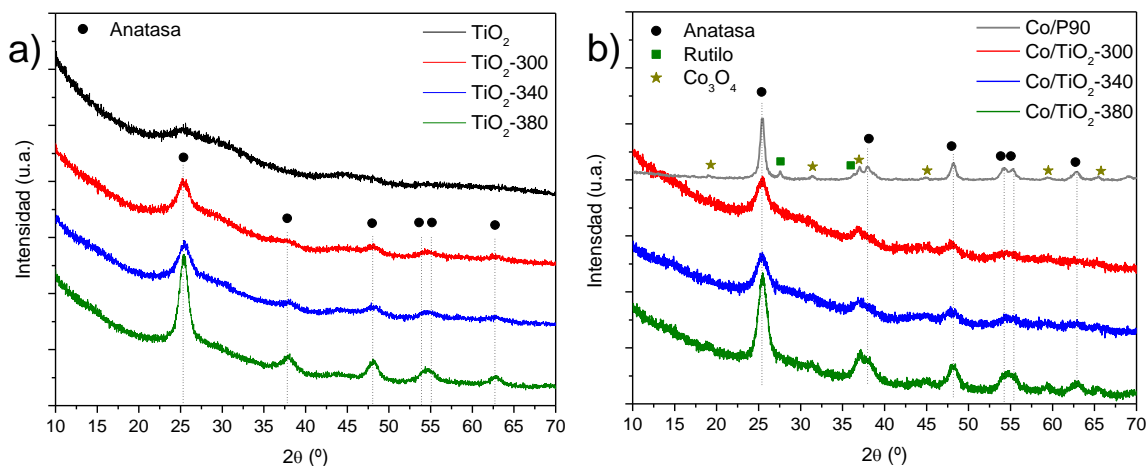


Figura 4.6 Diagrama de difracción de rayos-X obtenidos para (a) los soportes de TiO₂ mesoporosos y (b) los catalizadores de cobalto soportado tras el tratamiento de calcinación.

Una vez depositada la fase metálica y tras el posterior proceso de calcinación, no se observaron cambios en la fase anatasa de los soportes. Además, la presencia de fases de cobalto es apenas visible, probablemente debido a la alta dispersión de esta fase y el bajo tamaño de los clústeres de Co, como se indica en las imágenes STEM. Aunque con una definición también muy pobre, la espectroscopia Raman confirma la presencia de la fase de espinela de cobalto (Co₃O₄) en estos sistemas (**Figura 4.7**). En el soporte comercial se observa la presencia de fase anatasa y rutilo en una proporción 9:1. Además, la aparición de especies Co₃O₄ si es observable mediante XRD.

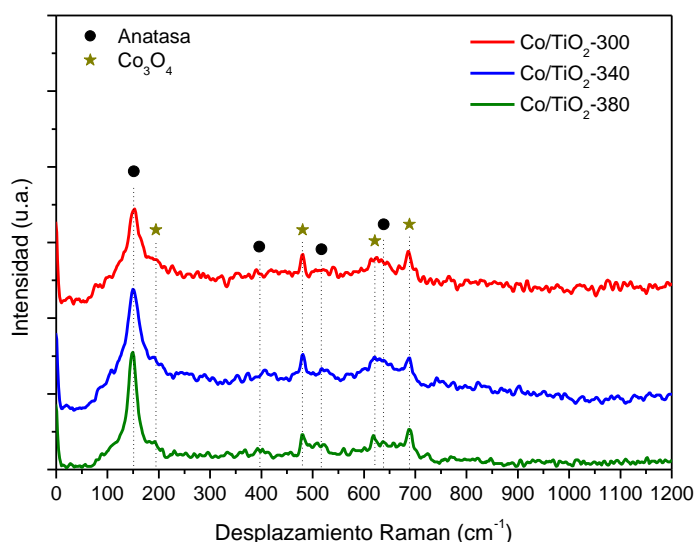


Figura 4.7 Espectros Raman obtenidos para los sistemas de Co/TiO₂ mesoporosos tras tratamiento de calcinación.

4.2.2 Estudio de la reducibilidad y las propiedades superficiales

La reducibilidad de los sistemas catalíticos se estudió mediante experimentos de reducción a temperatura programada (H_2 -TPR). Los perfiles de reducción obtenidos se muestran en la **Figura 4.8**. El sistema de referencia Co/P90 muestra un perfil de reducción bimodal con dos procesos de reducción centrados a 390 °C y 520 °C como ya se discutió en el capítulo anterior.¹⁶ Por otro lado, para los sistemas mesoporos se observan dos cambios claros con respecto al catalizador Co/P90. En primer lugar, el proceso de reducción a menor temperatura se divide en dos procesos de reducción diferentes. Ambos procesos, situados a 245 °C y 365 °C, aparecen desplazados hacia una temperatura inferior a la observada en el catalizador basado en un soporte comercial. Estos desplazamientos observados en los catalizadores mesoporos estarían asociados a partículas de cobalto superficiales que parecen estar más dispersas que en el catalizador comercial, las cuales, muestran claramente una temperatura de reducción más baja.

Por otro lado, el pico asociado con el proceso de reducción principal muestra un cambio hacia temperaturas más altas en los sistemas mesoporos. Además, se puede observar que dicho desplazamiento es mayor a medida que aumenta la temperatura de calcinación del soporte. Estos procesos de reducción a temperaturas más altas podrían estar asociados a partículas de cobalto en fuerte interacción con el soporte. En nuestro caso, una interacción tan fuerte entre el cobalto y el soporte de TiO_2 correspondería a especies de Co dispersas a lo largo de los canales de la red mesoporosa. Por lo tanto, las modificaciones observadas en el perfil de reducción para los sistemas mesoporos podrían estar correlacionadas con la diferente distribución de Co observada mediante microscopía electrónica (**Figura 4.5**). De esta forma, a partir del estudio mediante TPR podemos corroborar una interacción más fuerte del cobalto con el soporte y una mejor dispersión dentro de los canales observada para el sistema Co/ TiO_2 -380 (**Figura 4.5.c**). Además, se descartaría la formación de especies de titanato de cobalto ($CoTiO_3$) ya que en la bibliografía se detalla que esta especie reduciría a temperaturas superiores a los 700 °C.^{17,18}

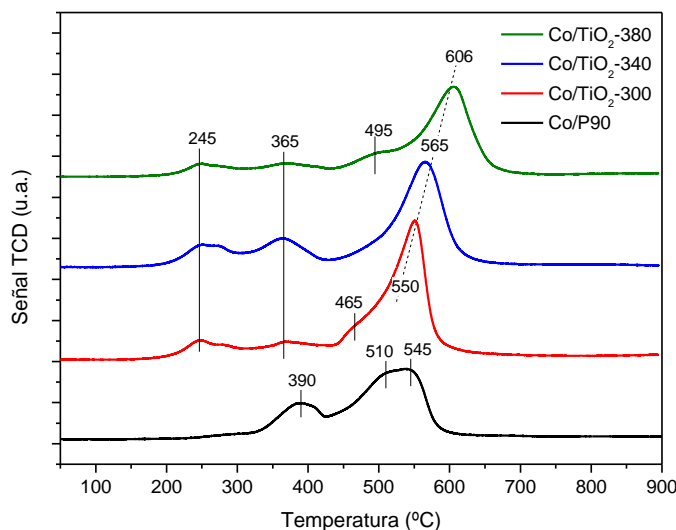


Figura 4.8 Perfil de reducción a temperatura programada de los diferentes sistemas calcinados.

El estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos se ha completado mediante una serie de experimentos de XPS *in-situ*, tras el tratamiento de reducción de los catalizadores a 260 °C (**Figura 4.9**), pudiendo determinar de esta forma las características superficiales del cobalto en los diferentes sistemas catalíticos. Atendiendo a la señal del Co2p puede verse como la señal para Co/P90 calcinado (línea negra) se puede descomponer en dos contribuciones centradas en energías de enlace de 779 eV y 780.6 eV que podrían atribuirse respectivamente a Co³⁺ (correspondiente a la fase de espinela Co₃O₄) y Co²⁺ (asociado a CoO así como a Co₃O₄).^{19,20,21,22,23} A partir de las áreas relativas obtenidas mediante deconvolución de los picos, hemos estimado un 68% de contenido en espinela de cobalto para este sistema. Sin embargo, para los sistemas de cobalto soportado TiO₂ mesoporoso solo se puede considerar la presencia de Co²⁺, ya que presenta solo la contribución a aproximadamente 780 eV. Esta es una primera consideración importante que aclara las diferencias entre ambos sistemas.

Además, los sistemas Co/TiO₂-300 y Co/TiO₂-380 no muestran ninguna indicación de reducción de Co tras el tratamiento con hidrógeno durante 12 h (línea violeta). Por lo tanto, podemos inferir que las especies superficiales de Co permanecerían sin reducir después de 12 h de tratamiento con H₂ a 260 °C. Por otro lado, el catalizador Co/P90 muestra claramente una contribución en la señal de Co2p a 777 eV que denota la reducción progresiva después de 12 h (**Figura 4.9**). Por lo tanto, se puede argumentar que

la deposición de Co sobre sistemas mesoporosos de TiO₂ condiciona significativamente el estado químico de las especies de Co superficiales.

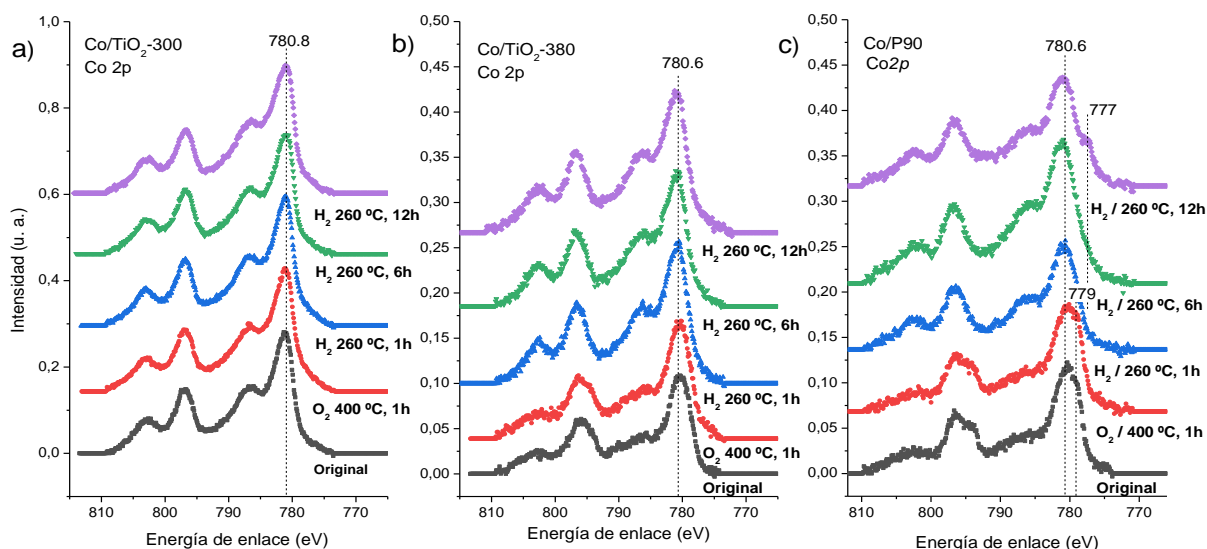


Figura 4.9. Evolución de la señal Co2p obtenida por XPS durante el tratamiento de reducción para los sistemas (a) Co/TiO₂-300 (b) Co/TiO₂-380 y (c) Co/P90.

Al comparar los sistemas Co/TiO₂-300 y Co/TiO₂-380, se observa otra diferencia importante. El contenido de cobalto superficial para el catalizador Co/TiO₂-300 es mucho mayor que el obtenido para Co/TiO₂-380 (**Tabla 4.2**). Si consideramos las características morfológicas de ambos sistemas (**Figura 4.5**), está claro que en el caso del sistema calcinado a menor temperatura el cobalto se deposita de forma generalizada. Sin embargo, para el TiO₂-380 hemos observado que la deposición de cobalto tiene lugar preferentemente en la red de mesoporos internos. Probablemente, aunque la red mesoporosa también se forma en el soporte TiO₂-300, la temperatura de calcinación más baja no es suficiente para eliminar completamente el resto orgánico que forma la plantilla directora de la estructura, dificultando de esta forma la difusión del cobalto dentro de los poros durante la impregnación. Además, para el sistema Co/TiO₂-380 podemos observar que la relación Co/Ti aumenta progresivamente durante el tratamiento de reducción (aproximadamente un 20% de aumento después de 12 h de reducción con respecto al sistema original). Por lo tanto, cabe destacar que, tras la reducción, una fracción de las especies de cobalto se difundiría desde la estructura interna del mesoporo hacia la superficie externa. Tales especies de Co permanecerían sin reducir. Para el sistema de referencia Co/P90, la relación Co/Ti calculada es similar a la observada para el sistema

Co/TiO₂-380. En este caso, dado que todo el Co debe ubicarse en la superficie, la menor relación Co/Ti indicaría un tamaño de los clústeres de Co más alto. Este hecho concuerda con lo observado mediante HAADF-STEM (**Figuras 4.4 y 4.5**).

Tabla 4.2. Relación Co/Ti calculada por XPS para los diferentes sistemas catalíticos (entre paréntesis se indica el incremento en la relación Co/Ti con respecto al sistema calcinado a 400 °C en O₂).

Tratamiento	Co/TiO ₂ -300	Co/TiO ₂ -380	Co/P90
Original	0.162 (-8%)	0.075 (-1%)	0.067
400 °C/O ₂ , 1h	0.176	0.076	0.069
260 °C/H ₂ , 1h	0.173 (-2%)	0.085 (+12%)	0.075
260 °C/H ₂ , 6h	0.166 (-6%)	0.087 (+14%)	0.098
260 °C/H ₂ , 12h	0.187 (+6%)	0.092 (+21%)	0.083

A partir del análisis de H₂-TPR después del tratamiento de reducción a 260 °C durante 12 h (**Figura 4.10**), hemos calculado que aproximadamente el 80 % del cobalto presente en el sistema Co/TiO₂-380 se reduce a Co⁰ frente al 45 % calculado para el catalizador Co/P90.²⁴ Este dato unido a la no presencia de Co⁰ en XPS para los sistemas mesoporosos pone de manifiesto una reducción selectiva en estos sistemas, en los que se puede afirmar que el tratamiento de reducción afecta exclusivamente al cobalto que se encuentra interior de los canales porosos mientras que el Co superficial quedaría oxidado.

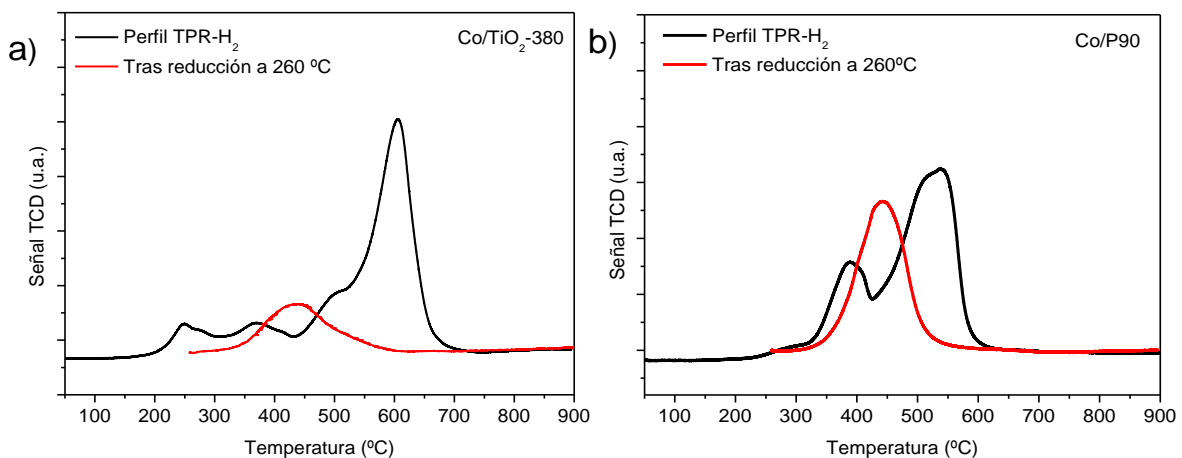


Figura 4.10 Perfil de reducción a temperatura programada de los sistemas (a) Co/TiO₂-380 y (b) Co/P90 después de reducción a 260 °C.

4.3 Estudio de la actividad catalítica

Se llevó a cabo el estudio de las prestaciones catalíticas en la reacción de Fischer-Tropsch de los diferentes sistemas mesoporosos (**Figura 4.11**). Se observa claramente como la tasa de conversión de CO aumenta progresivamente a medida que aumenta la temperatura de calcinación del soporte de TiO₂ mesoporoso, siendo el sistema Co/TiO₂-380 el que presenta una mayor conversión. Para este catalizador también se muestra un ligero proceso de desactivación en la primera etapa de reacción, alcanzando un estado pseudo-estacionario después de 4 h de reacción (TOS). Por el contrario, los demás sistemas catalíticos mesoporosos presentan una gran estabilidad desde el inicio de la reactividad. Esa ligera desactivación observada podría deberse al colapso parcial de la red mesoporosa o incluso a una reorganización de las especies de cobalto, ya que el catalizador Co/TiO₂-380 mostró la estructura mesoporosa mejor definida con cobalto altamente disperso a lo largo de los canales. Además, durante el pretratamiento de reducción, una fracción de especies de Co ubicada inicialmente dentro de los poros se difundió claramente a la superficie externa. Como se discutió anteriormente, este comportamiento no se observa para el sistema Co/TiO₂-300. Este hecho explicaría la desactivación observada exclusivamente en este sistema.

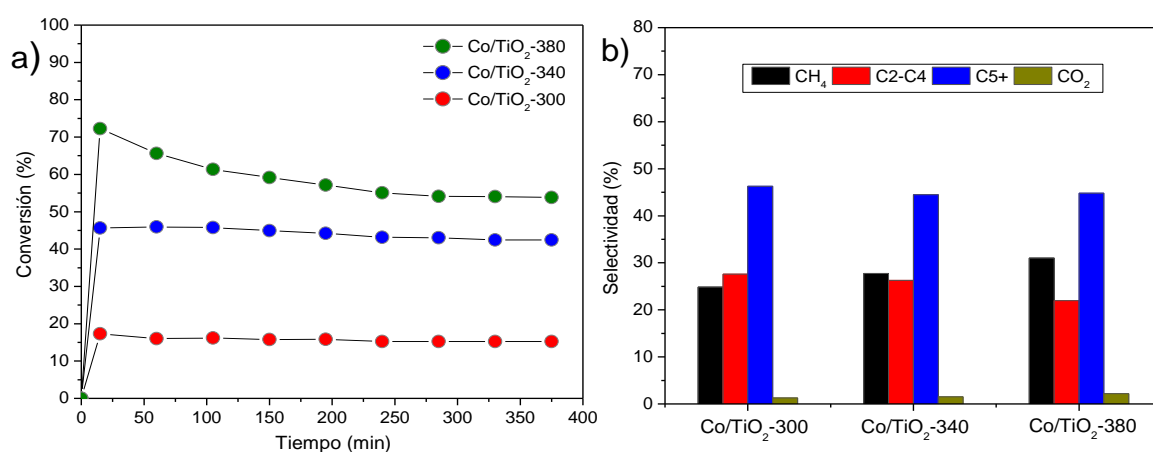


Figura 4.11 Conversión de CO (a) y selectividad (b) en la reacción de FT de los diferentes sistemas catalíticos mesoporosos tras reducción a 260°C durante 13 h. Condiciones de reacción: 300 °C, 10 bares, GHSV = 4200 h⁻¹ y una relación H₂/CO 2:1.

En cuanto a la distribución de productos obtenida, cabe señalar que las selectividades a C5+ alcanzadas para todos los catalizadores son similares (aprox. 45 %). Al mismo tiempo, se observa un ligero aumento en la formación de metano a expensas de los hidrocarburos ligeros a medida que aumenta la temperatura de calcinación del soporte. Por otro lado, todos los sistemas muestran una baja selectividad a CO₂. En este sentido, ha sido ampliamente aceptado que la formación de CO₂ durante la síntesis de FT surge tanto de la reacción de *Water Gas Shift* (WGS) como de la desproporción de monóxido de carbono en CO₂ y grafito (reacción de Boudouard).^{25,26} Por lo tanto, se puede concluir que los catalizadores mesoporosos preparados mostrarían una actividad muy baja frente a estas reacciones secundarias.

En la **Figura 4.11** se muestra la comparación del rendimiento catalítico entre el sistema Co/TiO₂-380 mesoporoso, que ha mostrado la mejor tasa de conversión y el catalizador basado en el soporte comercial Co/P90. Se observa que este último exhibe una tasa de conversión de CO inicial ligeramente más alta que el catalizador mesoporoso. Sin embargo, después de la primera hora, el catalizador de referencia muestra una desactivación significativa y progresiva a lo largo del tiempo, obteniendo una conversión final del 40 %, sin alcanzar un estado estacionario. Por otro lado, como hemos señalado antes, el catalizador Co/TiO₂-380 después de un período corto alcanza un estado pseudoesacionario estable con el tiempo. Este comportamiento provoca que después de 6 h en flujo de reacción, el sistema mesoporoso muestre una tasa de conversión mayor que el catalizador Co/P90, de en torno al 55 %.

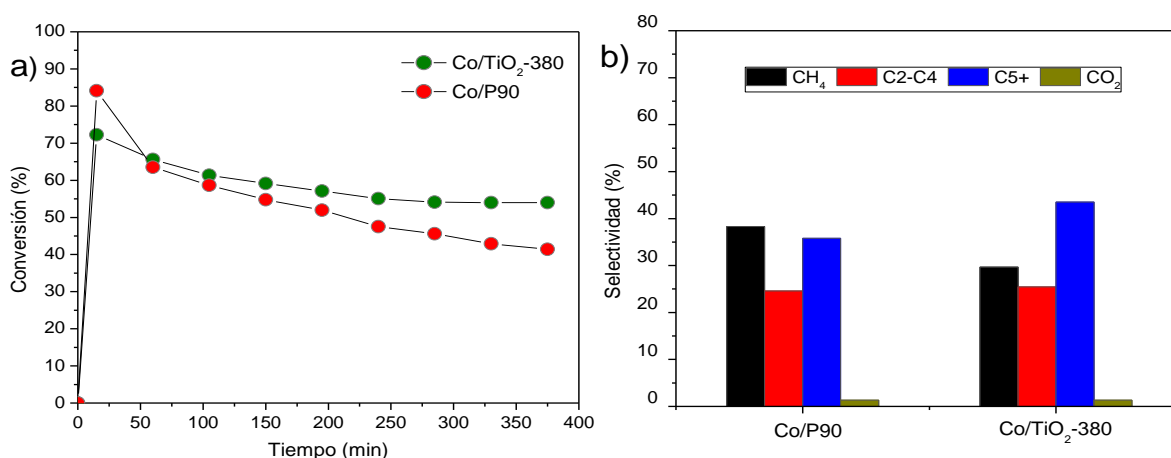


Figura 4.11 Conversión de CO (a) y selectividad (b) en la reacción de FT para los sistemas Co/TiO₂-380 y Co/P90.

En cuanto a las fracciones del producto obtenido, el catalizador mesoporoso presenta una selectividad mayoritaria hacia C₅+ (en torno a 45%), mientras que la selectividad a hidrocarburos pesados en el catalizador basado en el soporte comercial es del 35 %. La selectividad hacia los hidrocarburos ligeros y el CO₂ es similar en ambos sistemas catalíticos, siendo el metano el producto mayoritariamente obtenido para el Co/P90 (38 % vs 30 % mostrado por Co/TiO₂-380).

Para entender la diferencia en el comportamiento mostrado por el catalizador mesoporoso con respecto al sistema con el soporte comercial, hemos estudiado por microscopía electrónica la evolución de ambos sistemas catalíticos durante el proceso de reducción y reactividad. Como se comentó anteriormente, en el caso de la reducción de Co/TiO₂-380, el tratamiento induce una difusión significativa de las especies internas de Co hacia la superficie externa del sistema. De hecho, al observar la imagen HAADF-STEM de este sistema reducido, parece que la movilización del cobalto dentro de los poros da lugar a la formación de clústeres más discretos a lo largo de la estructura mesoporosa (**Figura 4.12**). Por tanto, el tratamiento de reducción modifica sustancialmente la estructuración del Co en el soporte de TiO₂. Sorprendentemente, después de la reacción, la estructura del catalizador cambia drásticamente. Aunque incluso se observan canales mesoporosos en ciertas áreas, en general la red mesoporosa ha colapsado, perdiendo en gran medida la estructura mesoporosa (**Figura 4.13**). Se observan partículas grandes de cobalto con un rango heterogéneo de tamaños de partículas, con una distribución de tamaños promedio de 51 nm. Por lo tanto, las especies iniciales de Co bien dispersas dentro del mesoporo evolucionan durante la reacción hacia una situación completamente diferente. Este proceso de colapso de la estructura y aglomeración y difusión de la fase de cobalto fuera de la red porosa podría explicar la desactivación que presenta el catalizador a tiempos cortos de reacción. Después de este proceso, las partículas de Co de gran tamaño se estabilizarían en la superficie y se alcanzaría el estado estacionario observado en la reactividad. Además, estas partículas metálicas de elevado tamaño, favorecerían la formación de hidrocarburos pesados.

Los datos de superficie obtenidos mediante fisisorción de N₂ post reacción, confirman el colapso de la red mesoporosa en las condiciones de reacción. Se observó

una superficie BET de $18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ después de la reacción, lo que representa una pérdida del 90 % de la superficie específica del catalizador. Además, el tamaño de poro cambió de 7 a 5,5 nm y hubo una disminución drástica en el valor del volumen de poro (**Figura 4.14**). Estos datos confirman claramente el colapso de los poros originales de 7 nm. Este hecho podría ser debido al cubrimiento de los poros por la fase metálica o por el carbón producido durante la reactividad.

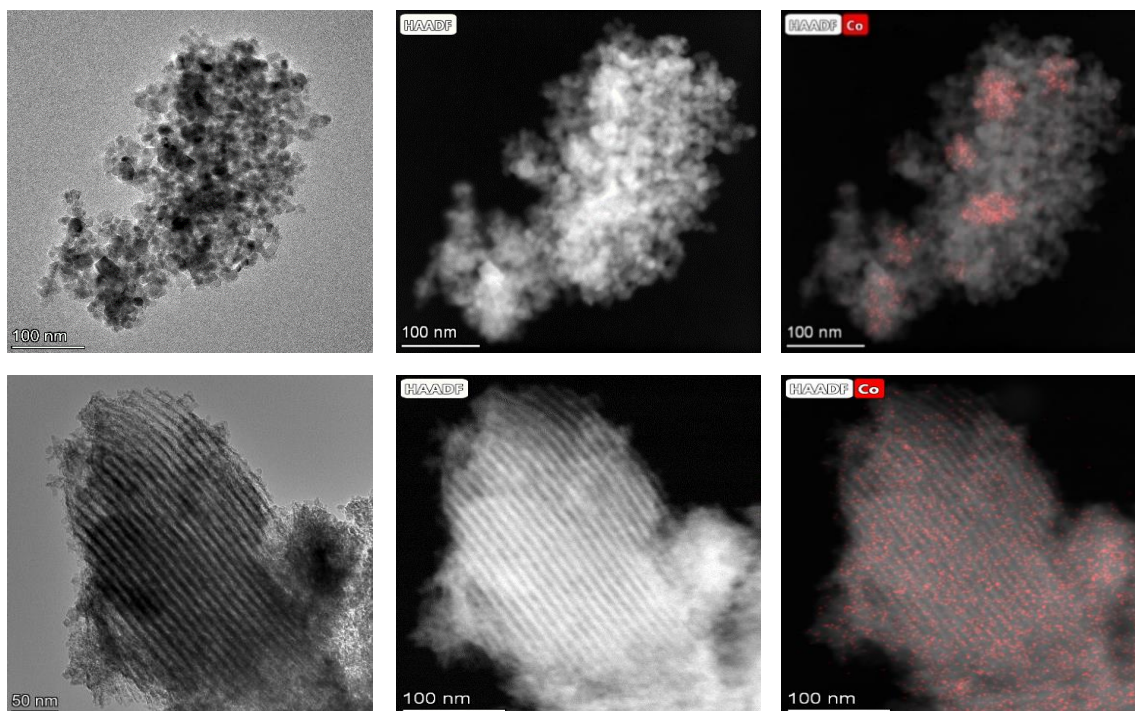


Figure 4.12 Imágenes HAADF-STEM para los sistemas Co/P90 (*arriba*) y Co/TiO₂-380 (*abajo*) después del tratamiento de reducción a 260°C.

La evolución del sistema catalítico Co/P90 desde la situación inicial hasta después de la reacción es diferente. Después del tratamiento de reducción, se pueden contemplar grandes agregados de Co de aproximadamente 40-50 nm (**Figura 4.12**). Luego, después de la reacción se pueden observar cambios importantes, además de estos grandes agregados de cobalto, se observan partículas más pequeñas alrededor de 20 nm (**Figura 4.15**). Vale la pena señalar que estas partículas más pequeñas aparecen completamente cubiertas por óxido de titanio. Las partículas más grandes están parcialmente cubiertas y, por lo tanto, algo de cobalto permanece expuesto. Este hecho denota claramente un efecto SMSI evidente que se ha producido durante la reacción. En este proceso, como ya se

comentó en el capítulo anterior, las especies de TiO_x parcialmente reducidas migrarían sobre las partículas de Co^0 , cubriéndolas parcialmente y suprimiendo así su capacidad de quimisorción de H_2 y CO . Este comportamiento explicaría la drástica y constante desactivación observada del catalizador durante la reactividad.

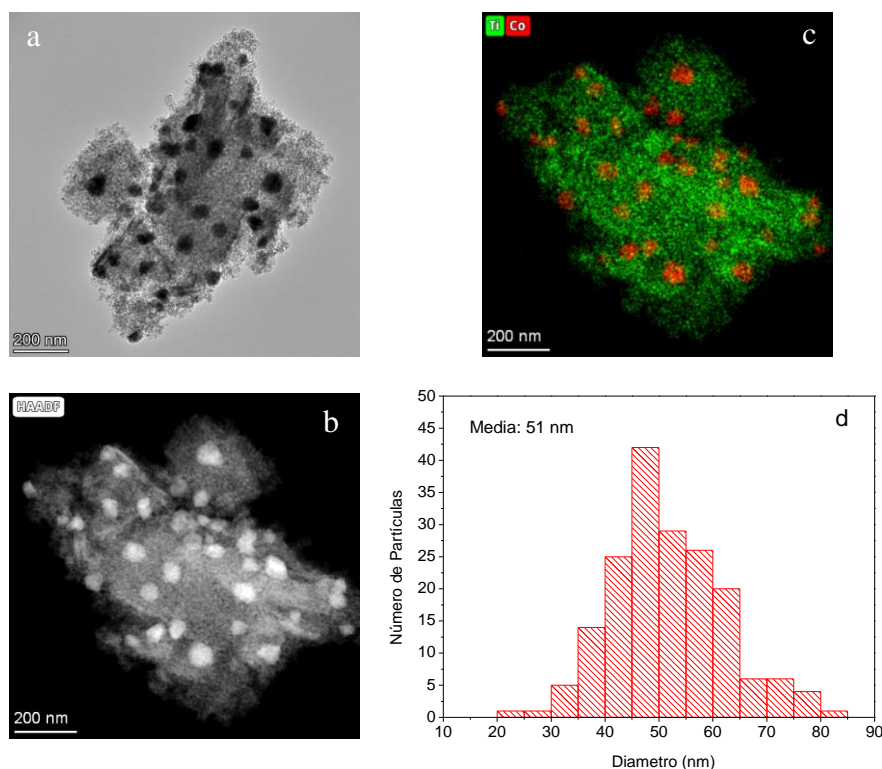


Figure 4.13 Imágenes HAADF-STEM (a-c) y distribución del tamaño de partícula de cobalto (d) para el sistema $\text{Co/TiO}_2\text{-380}$ tras de 6 h en flujo de reacción.

Algunas partículas de Co tienen la oportunidad de migrar formando entidades más grandes. Estos cúmulos más grandes serían la fase activa mientras que las partículas más pequeñas que están enterradas en el soporte se volverían inactivas. A medida que aumenta el tiempo de reacción, los grupos más grandes quedan parcialmente cubiertos por el óxido de titanio, lo que provoca una desactivación constante del sistema. Vale la pena mencionar que este efecto perjudicial se evita en el catalizador mesoporoso en el que las partículas de Co están confinadas y posteriormente estabilizadas en la superficie del soporte. Esta diferencia en el comportamiento de los sistemas catalíticos provoca su diferente estabilidad en reactividad. De esta forma, el sistema mesoporoso consigue una notable mejora de la actividad a tiempos de reacción prolongados.

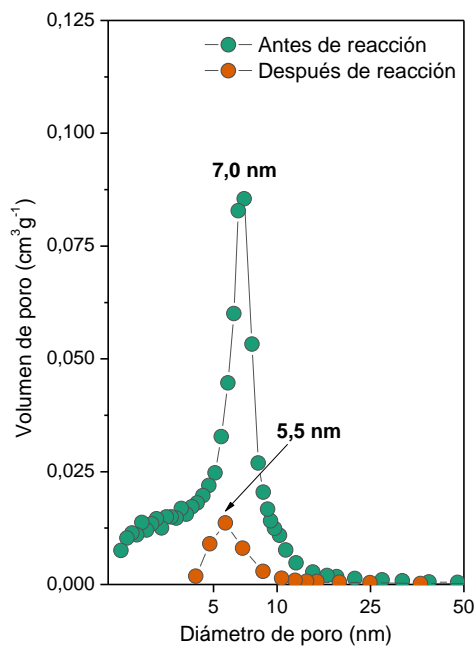


Figura 4.14. Comparativa de la distribución de tamaño de poro antes y después de reacción para el catalizador Co/TiO₂-380.

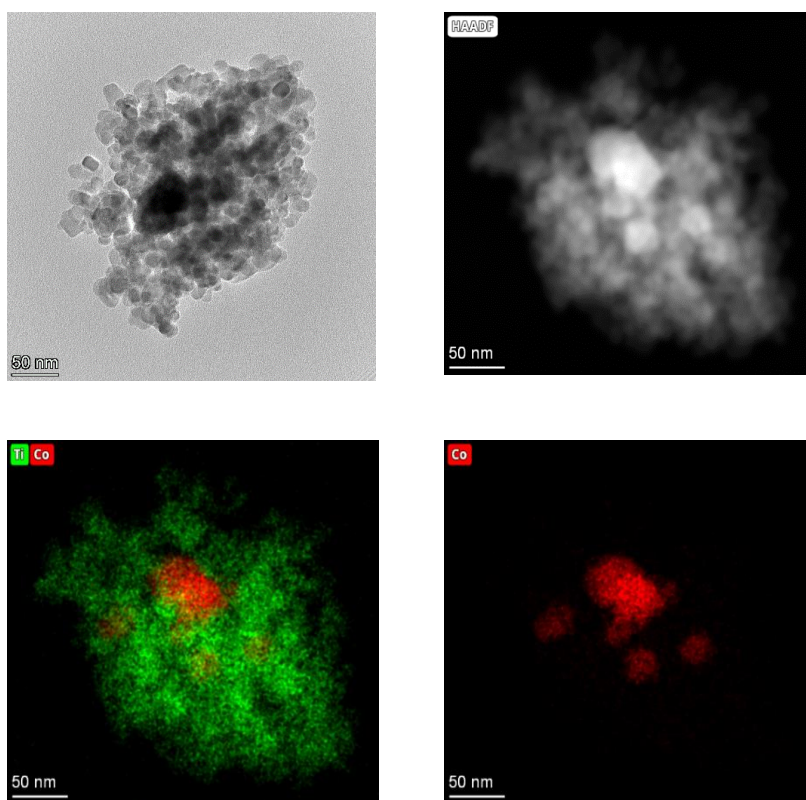


Figure 4.15 Imágenes HAADF-STEM para el sistema Co/P90 tras de 6 h en flujo de reacción.

4.4 Conclusiones

Se ha conseguido llevar a cabo la preparación de diferentes sistemas mesoporosos de TiO_2 de alta superficie específica a través del método de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA), utilizando P-123 como agente director de estructura.

Tras la impregnación de la fase metálica se logró obtener partículas de Co bien dispersas a lo largo de la red de canales de mesoporos solo para el TiO_2 que fue calcinado a $380\text{ }^\circ\text{C}$, poniendo de manifiesto la influencia de la temperatura de calcinación en las características estructurales y cristalográficas del sólido, así como la disposición de la fase metálica sobre el mismo. Durante el tratamiento de reducción se ha observado un interesante proceso de difusión del cobalto. Una fracción del cobalto interno se difunde hacia la superficie externa, mientras que el resto queda confinado en la estructura mesoporosa formando clústeres de Co más discretos, los cuales, dificultan claramente el efecto SMSI observado para el catalizador sintetizado a partir de P90 comercial, que fue estudiado en el capítulo anterior. Durante la reacción, la estructura de la red mesoporosa no es estable y colapsa claramente, difundiendo el cobalto a la superficie del sólido y formando partículas de gran tamaño. Estas partículas se estabilizan en superficie, libres del cubrimiento por parte del soporte promovido por el efecto SMSI.

Por lo tanto, el TiO_2 mesoporoso inicial sirve como confinamiento de las partículas metálicas, evitando así el cubrimiento promovido por el SMSI y la consecuente pérdida progresiva de actividad. Aunque el TiO_2 final muestra un área superficial más baja, las partículas de Co bien dispersas no se ven afectadas por la cobertura del soporte. De esta forma se consigue una gran estabilidad en el sistema, manteniéndose así la actividad a lo largo de todo el periodo de reacción, y mejorando las prestaciones catalíticas del sistema comercial de referencia, tanto en actividad, como en selectividad hacia hidrocarburos pesados.

4.5 Referencias Bibliográficas

1. Qiu, C., Odarchenko Y., meng Q., Cong P., Schoen M. A. W., Kleibert A., Forrest T., Beale A. M. Direct observation of the evolving metal–support interaction of individual cobalt nanoparticles at the titania and silica interface. *Chem. Sci.* **11**, 13060–13070 (2020).
2. Ten Have, I. C., Weckhuysen, B. M. The active phase in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis. *Chem Catalysis* **1**, 339–363, 15 (2021).
3. Van Ravenhorst, I. K., Hoffmas A. S., Vogt C. Boubnov A., Patra N., Oord R., Akatay C., Meirer F., Bare S. R., Weckhuysen B. M. On the Cobalt Carbide Formation in a Co/TiO₂ Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst as Studied by High-Pressure, Long-Term Operando X-ray Absorption and Diffraction. *ACS Catal.* **11**, 2956–2967 (2021).
4. Hong, J., Wang Bo, Xiao G., Wang N., Zhang Y., Khodakov A. Y., Li J. Tuning the Metal-Support Interaction and Enhancing the Stability of Titania-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts via Carbon Nitride Coating. *ACS Catal.* **10**, 5554–5566 (2020).
5. Munirathinam, R., Pham Minh, D., Nzihou, A. Effect of the Support and Its Surface Modifications in Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 16137–16161 (2018).
6. Okonye, L. U., Yao, Y., Hildebrandt, D., Meijboom, R. Contributing to energy sustainability: a review of mesoporous material supported catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Sustain. Energy Fuels* **5**, 79–107 (2021).
7. Suib, S. L. A Review of Recent Developments of Mesoporous Materials. *Chem. Rec.* **17**, 1169 – 1183 (2017).
8. Zimny K., Roques-Carmes T., Carteret C., stébé M. J., Blin J. L. Synthesis and Photoactivity of Ordered Mesoporous Titania with a Semicrystalline Framework. *J. Phys. Chem. C* **116**, **11**, 6585–6594 (2012).
9. Zimny, K., Ghanbaja, J., Carteret, C., Stébé, M. J., Blin, J. L. Highly ordered mesoporous titania with semi crystalline framework templated by large or small nonionic surfactants. *New J. Chem.* **34**, 2113–2117 (2010).

10. Jonas, F., Lebeau B., Michelin L., Carteret C., Ludovic J., Vidal L., Séverinne R., Pierrick G., Blin, J. L. Thermal stability and phase transformation of semi-crystalline mesostructured TiO₂ in the presence of heteroelements. *Microporous Mesoporous Mater.* **315**, 110896 (2021).
11. Li, T., Senesi, A. J., Lee, B. Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research. *Chem. Rev.* 116, **18**, 11128–11180 (2016).
12. Thommes, M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
13. Assaker, K., Lebeau B., Michelin L., Gaudin P., Carteret C. Vidal L., Bonne M., Blin, J. L Zn-TiO₂ mesoporous oxides prepared by mechanical milling. *J. Alloys Compd.* **649**, 1–10 (2015).
14. Valverde-Aguilar, G., García-Macedo, J. A., Rentería-Tapia, V., Aguilar-Franco, M. Photoconductivity studies on amorphous and crystalline TiO₂ films doped with gold nanoparticles. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **103**, 659–663 (2011).
15. Garces, L. J., Hincapie, B., Zerger, R., Suib, S. L. The Effect of Temperature and Support on the Reduction of Cobalt Oxide: An in Situ X-ray Diffraction Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 5484–5490 (2015).
16. Pineda-Aguilar, N., Garza-Tovar, L. L., Sánchez-Cervantes, E. M., Sánchez-Domínguez, M. Preparation of TiO₂-(B) by microemulsion mediated hydrothermal method: effect of the precursor and its electrochemical performance. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 15464–15479 (2018).
17. Deshmane, V. G., Owen, S. L., Abrokwah, R. Y., Kuila, D. Mesoporous nanocrystalline TiO₂ supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **408**, 202–213 (2015).
18. Epling, W. S., Cheekatamarla, P. K., Lane, A. M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams. *Chem. Eng. J.* **1**, 61–68 (2003).

19. Jia, C.-J., Schwickardi M., Weidenthaler C., Schmidt W., Korhonen S., Weckhuysen B M., Schuth F. Co₃O₄-SiO₂ Nanocomposite: A Very Active Catalyst for CO Oxidation with Unusual Catalytic Behavior. *J. Am. Chem. Soc* **133**, 11279–11288 (2011).
20. Zhong, L., Kropp T., Baaziz W., Ersen O., Teschner D., Schlogl R., Mavrikakis M., Zafeiratos S. Correlation between Reactivity and Oxidation State of Cobalt Oxide Catalysts for CO Preferential Oxidation. *ACS Catal.* **9**, 8325–8336 (2019).
21. Todorova, S., Naydenov A., Kolev H., Holgado J. P., Ivanov G., Kadinov G., Caballero A. Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **413–414**, 43–51 (2012).
22. Echeverria, E., Kaphle A., Austin A., Bastatas L., Hari P., Mclroy D. Evolution of the Stoichiometry and Electronic Structure of Cobalt Oxide in Thermally Treated Co-Doped ZnO Nanorods for Solar Cells. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 4113–4120 (2019).
23. Bruix, A., Rodriguez J. A., Ramírez P. J., Senanayake S. D., Evans J., Park J. B., Stacchiola D., Liu P., Hrber J., Illas F. A new type of strong metal-support interaction and the production of H₂ through the transformation of water on Pt/CeO₂(111) and Pt/CeO_x/TiO₂(110) catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8968–8974 (2012).
24. Platero, F., Caballero, A., Colón, G. Catalytic performance of cobalt supported onto APTES functionalized TiO₂ for Fischer-Tropsch reaction. *Fuel* **340**, 127528 (2023).
25. Jiang, F., Zhang, M., Liu, B., Xu, Y., Liu, X. Insights into the influence of support and potassium or sulfur promoter on iron-based Fischer-Tropsch synthesis: understanding the control of catalytic activity, selectivity to lower olefins, and catalyst deactivation †. *Cite this Catal. Sci. Technol* **7**, 1245 (2014).
26. Krishnamoorthy, S., Li, A., Iglesia, E. Pathways for CO₂ formation and conversion during Fischer-Tropsch synthesis on iron-based catalysts. *Catal. Letters* **80**, 77–86 (2002).

5. Estudio de sistemas catalíticos de Co/TiO₂ funcionalizados para la síntesis de Fischer-Tropsch

Capítulo 5. Estudio de sistemas catalíticos de Co/TiO₂ funcionalizados para la reacción de Fischer-Tropsch

5.1 Introducción

5.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

5.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

5.2.2 Estudio de la reducibilidad y tamaño de partícula de cobalto

5.2.3 Propiedades superficiales y dispersión metálica

5.3 Estudio de la actividad catalítica

5.4 Caracterización *in situ/operando* y post reacción

5.5 Conclusiones

5.6 Referencias bibliográficas

5.1 Introducción

En el *capítulo 3* se puso de manifiesto como la naturaleza del soporte tiene consecuencias importantes en el rendimiento para la síntesis de Fischer-Tropsch.^{1,2,3} Uno de los factores clave que afectan al rendimiento del catalizador es la reducibilidad de la fase metálica, la cual está fuertemente condicionada por la interacción metal-soporte.^{4,5} Se comprobó como este aspecto es particularmente importante en el caso de soportes reducibles como el TiO₂. Es bien conocido que el TiO₂ se reduce parcialmente durante el pretratamiento de reducción induciendo un importante efecto SMSI que dificulta la adsorción de reactivos en los centros activos, provocando en consecuencia la desactivación del sistema catalítico.^{6,7}

El impacto económico que genera esta pérdida de actividad debida a la desactivación del catalizador, ha generado un gran interés industrial y académico.^{8,9} En este sentido, se ha descrito que la presencia de depósitos de carbono en nanopartículas de cobalto redispersadas que forman entidades de carburo podría estar asociada con la pérdida de actividad catalítica.¹⁰ Por otro lado, también se ha propuesto como posible mecanismo de desactivación la formación progresiva de CoTiO₃ inactivo al propagarse el cobalto sobre la superficie del TiO₂.¹¹ De hecho, si la interacción metal-soporte es demasiado fuerte, las especies de subóxidos de TiO_{2-x} pueden bloquear los sitios activos o pueden formar la fase inactiva CoTiO₃.

En este contexto, la funcionalización de la superficie del soporte con moléculas orgánicas ha sido estudiada en otros trabajos como una opción interesante para modificar las características del soporte y su interacción con la fase metálica.^{12,13,14} En este capítulo se presentan los resultados del estudio de las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico de un sistema Co/P90 preparado por deposición de cobalto sobre un TiO₂ previamente funcionalizado en superficie con el agente funcionalizante APTES mediante el método denominado *grafting*, descrito previamente en el *capítulo 2*. La comparación con el sistema clásico de referencia sintetizado a través de impregnación a humedad incipiente señaló diferencias interesantes en la naturaleza de la fase metálica y su comportamiento durante el pretratamiento de reducción a diferentes temperaturas, así como en el rendimiento de la reacción posterior.

5.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

Los dos sistemas catalíticos (Co/P90-WI y Co/P90-F) con un contenido en cobalto del 10 % en peso y calcinados a 400 °C, fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂, quimisorción de H₂, microscopía Raman, XRD, ICP, TPR, XPS, STEM y DRIFTS. Los resultados obtenidos para ambos sistemas catalíticos se presentan y discuten a continuación.

5.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

Los difractogramas obtenidos mediante XRD para el soporte y los diferentes sistemas catalíticos calcinados se presentan en la **Figura 5.1**. En el soporte, como se describió en el *capítulo 3*, se observan picos característicos de fase anatasa, así como pequeños picos asociados con la fase rutilo, de acuerdo con la composición del P90 comercial que consta una relación 9:1 anatasa-rutilo. Tras la adición de la fase metálica y la posterior etapa de calcinación no se observa que ninguno de los dos métodos de síntesis induzca cambios significativos en la estructura del soporte. En el catalizador preparado por humectación incipiente (Co/P90-WI) aparecen una serie de picos a 19, 31, 37, 45, 59 y 65° que se corresponden con la fase espinela de cobalto (Co₃O₄).^{15,16} La baja intensidad de estos picos que se superponen con las difracciones del TiO₂ impiden el cálculo correcto del tamaño de cristalitos de Co₃O₄ debido al ensanchamiento de línea. En el caso del catalizador preparado mediante funcionalización con APTES (Co/P90-F) no se observan picos correspondientes a ninguna fase de cobalto, lo que podría indicar una alta dispersión de la fase metálica o una situación amorfa de la misma.

El estudio de caracterización estructural se ha ampliado mediante una serie de experimentos de espectroscopia Raman en el rango de 50-1000 cm⁻¹ (**Figura 5.2**). Tanto en el soporte como en los dos sistemas catalíticos se observan bandas a 144, 200, 400, 520 y 640 cm⁻¹ que se corresponden con los modos de vibración de la fase anatasa E_g(ν₆), E_g(ν₅), B_{1g}(ν₄), A_{1g}(ν₃)–B_{1g}(ν₂) y E_g(ν₁) respectivamente. El desplazamiento hacia el azul observado en el pico de anatasa E_g(ν₆) al introducir la fase metálica, podría estar asociado a la formación de nuevos enlaces, como ya se discutió en el *capítulo 3*. En este caso puede

ser debido a la presencia de Co y/o Si en el caso del sistema funcionalizado. De hecho, el pico correspondiente a este sistema se encuentra un poco más desplazado y con una notable menor intensidad lo que podría estar relacionado con un mayor número de defectos y deformaciones cristalinas.¹⁷

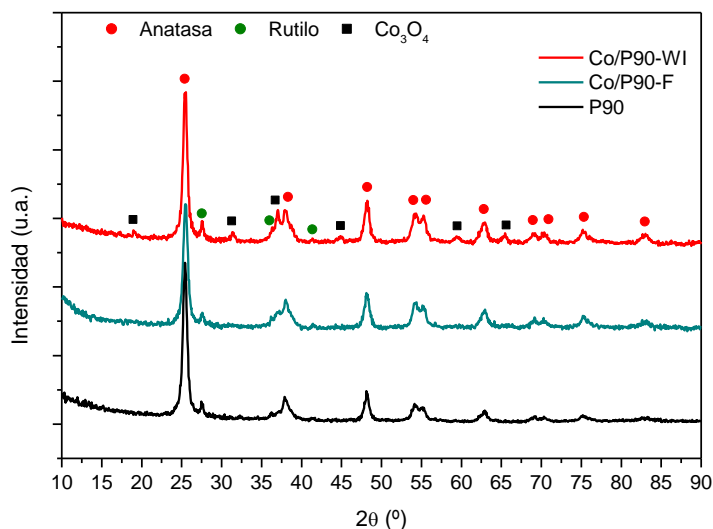


Figura 5.1 Diagrama de difracción de rayos-X obtenidos para el soporte P90 y los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F tras el tratamiento de calcinación.

Los espectros obtenidos para los dos sistemas catalíticos muestran la presencia de una nueva serie de picos a 472, 612 y 680 cm⁻¹ que se atribuyen en la literatura a los modos de vibración E_g, F_{2g} y A_{1g} respectivamente de la fase Co₃O₄.¹⁸ De esta forma, observamos la presencia de fase espinela en el catalizador Co/P90-F, la cual no era observable mediante XRD, aunque cabe destacar que la microscopía Raman es una técnica muy sensible que detecta la presencia de estructuras cristalinas incluso a muy bajo contenido.¹⁹ Además, el pico principal (680 cm⁻¹) asociado a esta fase presenta una intensidad baja en este sistema comparado con el catalizador Co/P90-WI, en el cual se denota una formación más clara de la estructura espinela.

Aunque las huellas dactilares espectrales en Raman de Co₃O₄ han sido bien establecidas, los espectros Raman e infrarrojo de CoO son menos conocidos. Así, el espectro Raman a temperatura ambiente de CoO está esencialmente dominado por una banda ancha en torno a 1000 cm⁻¹, lo que es consistente con la dispersión Raman de segundo orden esperada de los modos ópticos en CoO. Esta banda ancha para CoO no se

detecta claramente en nuestro caso. De hecho, a temperatura ambiente, no se observa ninguna línea de fonones activos en Raman, lo que está de acuerdo con la regla de selección para el CoO.²⁰

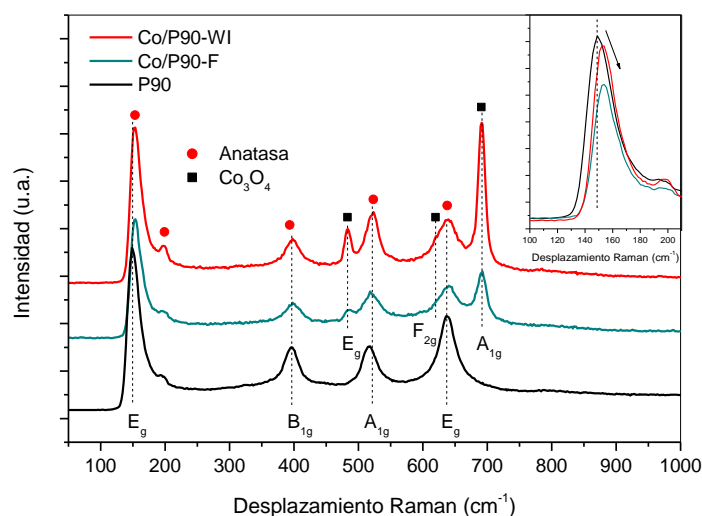


Figura 5.2 Espectros Raman obtenidos para el soporte P90 y los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F tras el tratamiento de calcinación.

Como se observó mediante XRD y Raman, se pudo inferir una mayor cantidad de especies de espinela de cobalto en el catalizador WI con respecto al F. Sin embargo, al observar la composición química del análisis ICP (**Tabla 5.1**), la cantidad de cobalto en ambos sistemas es similar, lo que indica la eficiencia del procedimiento de inserción de Co sobre el soporte P90 funcionalizado. A partir de los resultados obtenidos, podemos inferir claramente que el contenido de fase espinela diferente en ambos catalizadores no está relacionado con un contenido de cobalto diferente.

Tabla 5.1 Composición química y propiedades texturales para los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F

Catalizador	Co wt% *	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)
P90	---	101	0.23	3 + 30
Co/P90-WI	9.5	75	0.23	10
Co/P90-F	8.9	95	0.35	2 + 30

* Datos obtenidos a partir de análisis de ICP

Con respecto a las propiedades texturales, todos los sistemas presentan una isoterma de adsorción-desorción Tipo IV, características de los sólidos mesoporosos. Sin embargo, si se compara el valor de superficie específica (BET) podemos encontrar notables diferencias dependiendo del método de deposición de la fase metálica (**Tabla 5.1**). El soporte P90 exhibe una elevada área de superficie específica ($101 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), la cual sufre una disminución importante tras la adición de Co en el sistema Co/P90-WI ($75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), que puede deberse a las fases de óxidos metálicos depositadas en la superficie del óxido de titanio. Por el contrario, el catalizador funcionalizado muestra solo una ligera disminución del área superficial BET ($95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) con respecto al soporte. Esta disminución del área superficial ya ha sido observada en la bibliografía y se explicó considerando que el agente funcionalizante APTES también penetraba dentro de los poros, en lugar de dispersarse únicamente en la superficie externa.²¹ Sin embargo, la deposición adicional de cobalto no afecta el área superficial como en el caso del catalizador impregnado.

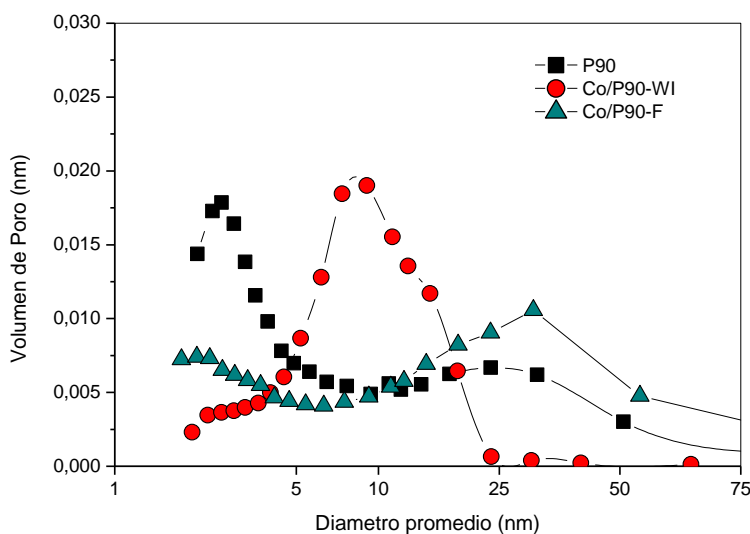


Figura 5.3 Distribución de tamaño de poro para el soporte P90 y los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F tras el tratamiento de calcinación.

Al observar la distribución de tamaño de poros (**Figura 5.3**), se puede ver como los diferentes métodos de síntesis inducen modificaciones claras en las características de los poros. Así, al realizar la deposición del cobalto a través de humectación incipiente, se evidencia que se pierde la distribución inicial de poros del soporte original, surgiendo una nueva familia de tamaños de poros aproximadamente en torno a 10 nm. Como ya se

comentó en el *capítulo 3*, esta nueva familia de poro se puede asociar a la cobertura de la superficie del P90 por clústeres de cobalto. Por otro lado, el catalizador funcionalizado también muestra la desaparición de la familia de poros de menor tamaño observada en el soporte. Sin embargo, se observa la evolución de cierta mesoporosidad con una nueva familia de poros de 20 nm de diámetro. Este hecho podría estar relacionado con la formación de una estructura mesoporosa de silicio jerárquica sobre el P90 que podría desarrollar la mesoporosidad observada.³⁰

5.2.2 Estudio de la reducibilidad y tamaño de partícula de cobalto

El estudio de la reducibilidad de los sistemas catalítico se llevó cabo mediante experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR). Los correspondientes perfiles de reducción obtenidos se presentan en la **Figura 5.4**.

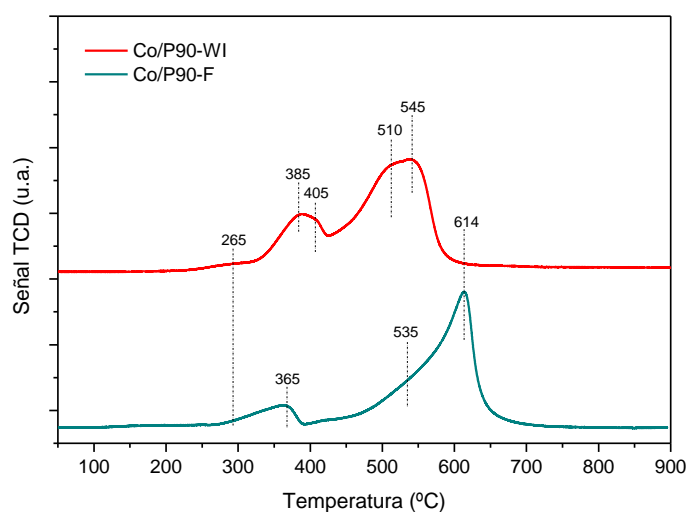


Figura 5.4 Perfil de reducción a temperatura programada de los diferentes sistemas calcinados.

El sistema Co/P90-WI, como ya se discutió en capítulos anteriores, presenta un perfil bimodal que denota dos procesos de reducción diferentes a aproximadamente 400 °C y 530 °C, los cuales se asocian a una reducción en dos pasos de Co₃O₄ a Co⁰ (Co₃O₄ → CoO; CoO → Co⁰).²² El sistema funcionalizado Co/P90-F, muestra un perfil con una forma similar al perfil de reducción obtenido para el sistema Co/P90-WI, sin embargo, se observa una intensidad mucho menor y un pequeño desplazamiento del primer proceso

de reducción a menor temperatura, lo que provoca que los procesos de reducción no se solapen como ocurre para el sistema impregnado. Además, aparece un nuevo proceso de reducción a mayor temperatura, en torno a 615 °C, el cual podría estar asociado a una nueva fase de cobalto que estaría anclada en la superficie creada por el APTES sobre el soporte, con una fuerte interacción entre el cobalto y el silicio del agente funcionalizante.²³

El consumo de H₂ calculado a partir de los perfiles TPR revela diferencias importantes, por lo que se pueden inferir la presencia de diferentes fases de cobalto cristalinas.²⁴ Considerando el consumo de H₂ calculado (1.9 mmol·g_{cat}⁻¹ y 1. mmol·g_{cat}⁻¹ para Co/P90-WI y Co/P90-F respectivamente) podríamos deducir que el cobalto está presente principalmente como Co₃O₄ para Co/P90-WI mientras que CoO sería la fase presente mayoritariamente para Co/P90-F. Por lo tanto, la deposición sobre TiO₂ funcionalizado condiciona fuertemente las características estructurales del cobalto soportado.

En cuanto al estudio del efecto de las diferentes temperaturas de reducción (**Figura 5.5**), los catalizadores Co/P90-WI y Co/P90-F también mostraron una evolución diferente. La reducción a baja temperatura sobre Co/P90-WI conduce a un TPR completamente diferente con respecto al catalizador Co/P90-F. Como ya se discutió en el *capítulo 3*, tras reducir a baja temperatura, solo se observa un pico de TPR a aproximadamente 420 °C para este sistema, lo que provocaba un gran cambio a una temperatura de reducción más baja de las especies que reducen a mayor temperatura, poniendo de manifiesto un claro efecto SMSI así como cierta modificación de las características de dispersión del metal que induce el comportamiento de reducibilidad. Del consumo de H₂ se obtiene que se reduce el 45% del Co total a 260 °C, mientras que tras la reducción a 400 °C, se redujo casi todo el cobalto.

Por su parte, el sistema Co/P90-F muestra una característica de comportamiento de reducción diferente. En primer lugar, la reducción a 260 °C conduce a un menor grado de reducción de especies Co (solo 18 % vs 45 % mostrado por Co/P90-WI), siendo el perfil

de reducción de los sistemas calcinados similar. Cabe destacar que, en este caso, no se da la modificación observada de la reducibilidad de las especies Co no reducidas, lo que denota el importante efecto de la funcionalización de la superficie. Además, tras la reducción a 400 °C, es posible encontrar una fracción de Co sin reducir. El grado de reducción calculado en este caso es del 74 % (vs 98 % mostrado por Co/P90-WI reducido a 400 °C).

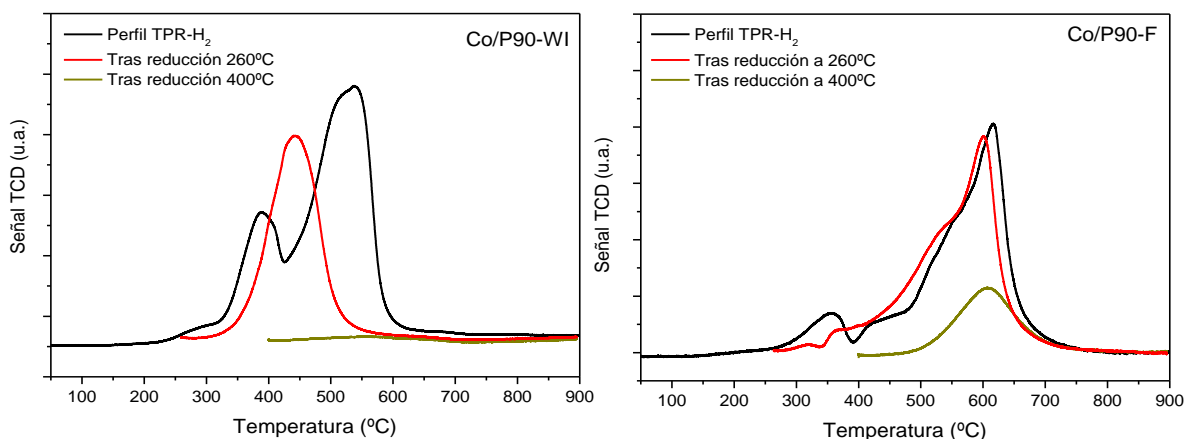


Figura 5.5 Perfil de reducción a temperatura programada de los sistemas (a) Co/P90-WI y (b) Co/P90-F después de reducción a 260 °C y 400 °C.

Con el objeto de estudiar la dispersión de la fase de cobalto presente en los sistemas catalíticos se llevó a cabo un estudio mediante microscopía electrónica. Las imágenes HAADF-STEM de los sistemas catalíticos calcinados (**Figura 5.6**) muestra la presencia de partículas de cobalto con un rango de tamaño de partícula heterogéneo de entre 15 y 30 nm para el sistema preparado por impregnación. Sin embargo, en el sistema funcionalizado se observa una gran dispersión de la fase de cobalto por toda la superficie del TiO₂. Esta fase metálica altamente dispersa se encontraría anclada en superficie a la red de silicio formada durante la funcionalización del soporte. En este sentido, ha sido ampliamente estudiado en trabajos anteriores como una alta carga metálica provocaría la agregación de partículas de cobalto y en consecuencia la pérdida de sitios activos, lo que resulta en una baja actividad en la síntesis de Fischer-Tropsch.²⁵ Por lo tanto, la preparación de sistemas catalíticos con una alta carga metálica y elevada dispersión de la fase metálica resulta crucial para lograr una alta actividad.

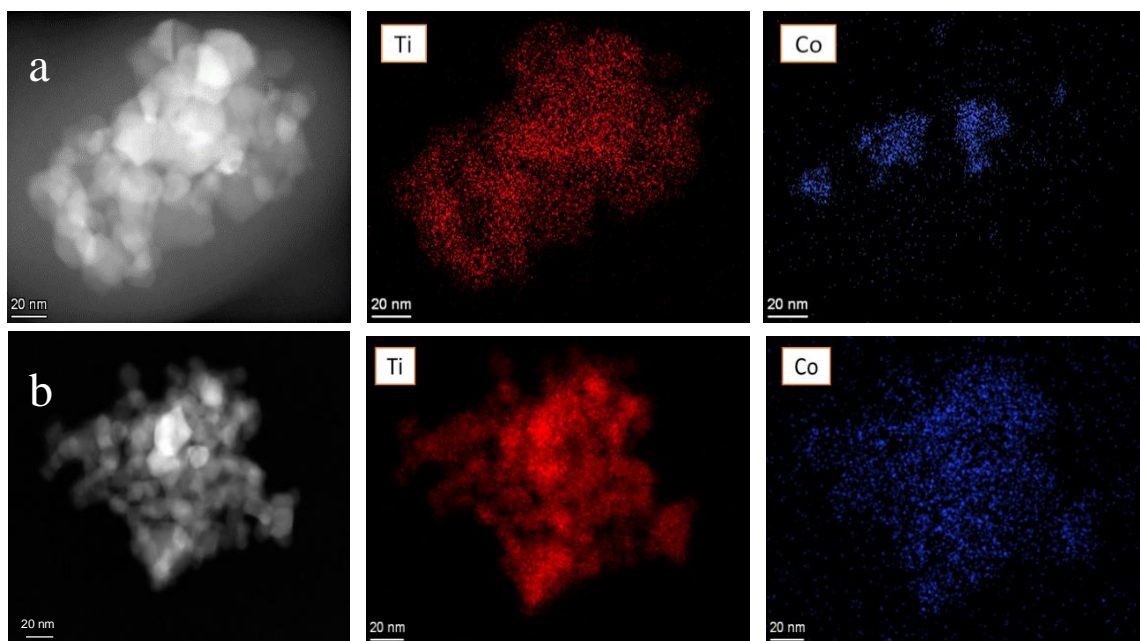


Figura 5.6 Imágenes HAADF-SETM de los sistemas (a) Co/P90-WI y b() Co/P90-F.

5.2.3 Propiedades superficiales y dispersión metálica

Las propiedades superficiales de los sistemas catalíticos han sido estudiadas mediante XPS, y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.7**. Como puede observarse, la señal de Co2p para el sistema Co/P90-WI puede descomponerse mediante deconvolución en dos contribuciones centradas en energías de enlace de 779.3 y 781.5 eV que se atribuyen respectivamente a Co³⁺ (que se encuentra formando fase espinela Co₃O₄) y Co²⁺ (asociado tanto a CoO como a Co₃O₄).^{26,27,28,29} Sin embargo, en el catalizador funcionalizado solo se observa la contribución de Co²⁺. Además, como se reporta en la literatura, el Co₃O₄ muestra un satélite débil a energías de enlace más altas (alrededor de 10 eV de distancia al pico principal), mientras que el CoO presenta un satélite fuerte característico a 786 eV (alrededor de 6 eV por encima en energía del pico principal),³⁰ por lo que se puede asegurar que prácticamente todo el cobalto en superficie del catalizador Co/P90-F se encuentra como CoO, que estaría anclado sobre el silicio de la estructura jerarquizada.

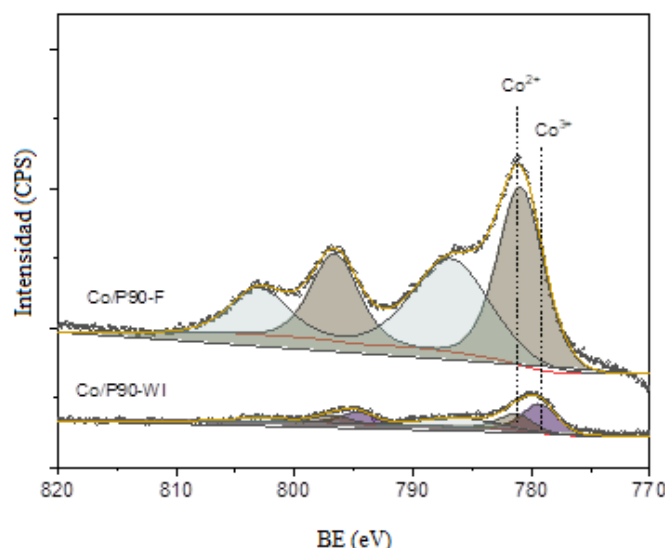


Figura 5.7 Espectros XPS de la señal de Co2p de los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F.

A partir de las áreas relativas de los picos deconvolucionados (**Tabla 5.2**), hemos estimado un 68% de contenido en espinela de cobalto para el catalizador preparado por humectación incipiente, mientras que, como se ha mencionado anteriormente, solo se encontraría presente la fase CoO en el sistema funcionalizado. Este resultado concuerda firmemente con el consumo de H₂ calculado a partir del perfil de TPR comentado con anterioridad, así como con el resultado observado mediante XRD (**Figura 5.1**). Además, las diferentes características estructurales observadas entre los sistemas catalíticos también podrían estar correlacionadas con la disminución en el perfil de reducción bimodal en el catalizador Co/P90-F obtenido a partir de TPR.

Tabla 5.2 Análisis químico superficial mediante XPS para los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F.

Catalizador	Co at%	Co ³⁺ at%	Si at%	Co/Ti	Co/Si	Si/Ti
Co/P90-WI	1.7	46	---	0.08	---	---
Co/P90-F	7.5	0	4.5	0.37	1.67	0.22

Otro hecho importante que cabe destacar es la importante diferencia observada en la intensidad de la señal de Co2p en ambos sistemas catalíticos. Así, considerando la relación superficial Co/Ti calculada (**Tabla 5.2**), se observa un gran aumento en el sistema funcionalizado con respecto al catalizador impregnado, pasando de un 0.08 a un 0.37. Teniendo en cuenta que el cobalto total obtenido mediante ICP (**Tabla 5.1**), presente en los dos sistemas es similar, estos datos confirmarían la mayor dispersión en la superficie para los sistemas funcionalizados que ya se observó mediante microscopía de transmisión (**Figura 5.4**).

Viendo las diferencias obtenidas en la dispersión del cobalto en superficie en los catalizadores y con el objetivo de comprobar la influencia de la temperatura del pretratamiento de reducción sobre esta propiedad, se realizó un estudio de quimisorción de H₂ en ambos sistemas catalíticos, previa reducción a temperaturas de operación (260 °C y 400 °C) durante 13h (**Figura 5.8**). El % de dispersión del Co⁰ (**Tabla 5.3**) se calculó teniendo en cuenta la masa de catalizador utilizada para el experimento, la cantidad de hidrógeno adsorbido por el mismo, el cobalto total presente en los sistemas obtenido a través de y el grado de reducción del cobalto en las condiciones dadas, calculado mediante TPR como se explicó anteriormente.

Tabla 5.3 Grado de reducción del cobalto y dispersión de la fase reducida para los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F.

Catalizador	Co/P90-F.			
	Grado de reducción a Co ⁰ (%) ^a		Dispersión metálica (%) ^b	
	Red 260 °C	Red 400 °C	Red 260 °C	Red 400 °C
Co/P90-WI	45	98	1.3	0.2
Co/P90-F	18	74	1.1	1.1

^a Porcentaje de reducción a Co⁰, tras los diferentes tratamientos de reducción, calculado mediante TPR.

^b Dispersión metálica del Co⁰ calculada por quimisorción de H₂.

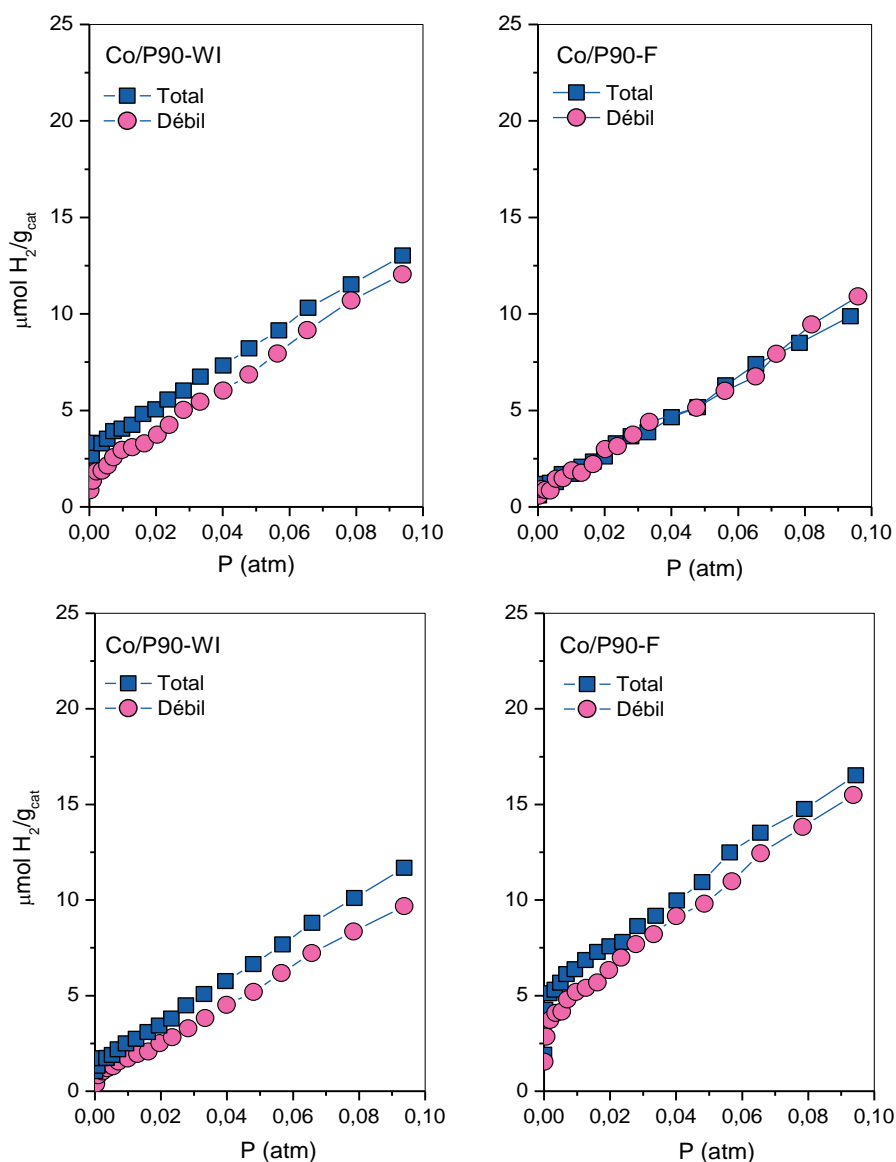


Figura 5.8 Isothermas de adsorción obtenidas mediante quimisorción de H_2 de los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F tras reducción a 260°C (arriba) y 400°C (abajo) durante 13 h.

Observando los valores de grado de reducción de cobalto obtenidos, se puede comprobar que, después del tratamiento a baja temperatura (260 °C), el catalizador Co/P90-F presenta un bajo porcentaje de cobalto reducido (18 %) en comparación con el sistema Co/P90-WI (45 %). Esta diferencia se puede entender considerando el perfil de reducción de los sistemas catalíticos (**Figura 5.3**). Como se discutió anteriormente, uno de los efectos de la síntesis con APTES fue la disminución del proceso de reducción bimodal a temperaturas por debajo de 600 °C. Así, en estos sistemas, tras la reducción a 260 °C durante 13 h, solo se ha completado este primer proceso de reducción. Por otro

lado, en el sistema preparado por impregnación ambos procesos de reducción se superponen, por lo que el efecto cinético tras 13 h de reducción hace que también se haya reducido parte del cobalto implicado en el proceso de reducción a mayor temperatura. En base a los datos obtenidos tras el proceso de reducción a alta temperatura (400 °C) durante 13 h, se observa que prácticamente toda la fase metálica se reduce en el catalizador impregnado, sin embargo, solo alrededor del 74% del cobalto se ha reducido a Co⁰ en el catalizador funcionalizado. Esta diferencia se explica considerando que no todo el cobalto que reduce a alta temperatura (alrededor de 615 °C) en los sistemas Co/P90-F se ha reducido con el tratamiento a 400 °C después de 13 h. En base a estos resultados, se puede concluir que el catalizador impregnado presenta una mejor reducibilidad que el catalizador funcionalizado con APTES.

La dispersión metálica obtenida mediante quimisorción de H₂ muestra un mayor porcentaje de dispersión de Co⁰ para el catalizador Co/P90-WI tras el proceso de reducción a baja temperatura (**Tabla 5.3**). Sin embargo, es interesante observar que los valores de dispersión de la fase metálica en este sistema disminuyen severamente cuando se realiza el tratamiento de reducción a alta temperatura, pasando de un 1.3% a un 0.2%. Esta pérdida de alrededor del 85-90 % de la dispersión estaría correlacionada con la pérdida de sitios metálicos que se produce durante la etapa de reducción a alta temperatura debido a la fuerte interacción de la fase metálica con el soporte (SMSI), como ya se discutió en el *capítulo 3*. Por otro lado, se puede observar cómo en el catalizador funcionalizado la dispersión se mantiene constante independientemente de la temperatura de reducción, obteniendo un valor del 1.1% después de ambos tratamientos a diferente temperatura. El hecho de que la temperatura no sea significativa en la dispersión de la fase metálica, confirma la presencia de la especie Co²⁺ unida al silicio superficial de la estructura jerarquizada promovida por el APTES, que se reduce parcialmente a cobalto metálico a 400 °C, evitando el recubriendo por parte de la especie TiO_x y quedando por lo tanto expuestos como centros activos para la reacción de Fischer-Tropsch.

5.3 Estudio de la actividad catalítica

Se llevó a cabo el estudio de la actividad catalítica para la reacción de Fischer-Tropsch de los sistemas catalíticos Co/P90 después de cada uno de los procesos de reducción a 260 °C y 400 °C (**Figura 5.9** y **Tabla 5.3**).

Tabla 5.3 Datos de conversión de CO y selectividad en la reacción de FT de los diferentes sistemas catalíticos tras reducción a 260°C y 400°C durante 13 h

Catalizador	T ^a de reducción (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)			
			CH ₄	C2-C4	C5+	CO ₂
Co/P90-WI	260	9	19	23	51	7
	400	1	25	24	47	4
Co/P90-F	260	3	40	23	27	5
	400	19	28	25	46	1

Después de la reducción a baja temperatura (260 °C) se observan dos comportamientos diferentes en cada uno de los sistemas. El catalizador Co/P90-WI presenta un máximo de conversión a tiempos de reacción cortos, seguido de una desactivación significativa, sin llegar a alcanzar el denominado estado pseudoestacionario. Como ya se comentó en capítulos anteriores, no se esperaría la influencia del efecto SMSI a esta temperatura, por lo que una desactivación tan importante podría ser causada por la deposición progresiva de coque y/o por la formación de especies oxídicas inactivas. Por otro lado, el sistema funcionalizado muestra una gran estabilidad durante todo el tiempo de reactividad, sin embargo, tras 6 h de TOS presenta una actividad catalítica menor que el sistema impregnado, mostrando conversiones de entorno a 3 % y 9 % respectivamente. Como se explicó anteriormente, en el sistema funcionalizado, al reducir a baja temperatura, solo se obtiene un grado de reducción de cobalto del 18 %, y a esta temperatura, las especies identificadas de Co²⁺ que se unen al silicio superficial de la estructura jerarquizada aún no han comenzado a reducirse. Por lo tanto, no estarían disponibles para participar en la reacción y solo el cobalto que no ha sido anclado por el agente funcionalizante y que se encuentra ubicado en la superficie del

TiO₂ participaría en estas condiciones. De esta forma, la diferencia de actividad entre los sistemas catalíticos funcionalizados e impregnados podría explicarse por la cantidad de fase activa (Co⁰) disponible después del proceso de reducción, siendo esta notablemente mayor para el catalizador Co/P90-WI con respecto al Co/P90-F (**Tabla 5.3**), como se discutió anteriormente.

Tras el proceso de reducción a alta temperatura (400 °C), el sistema Co/P90-WI se mostró prácticamente inactivo debido al efecto negativo del SMSI como ya se discutió en el *capítulo 3*.³¹ Por el contrario, a pesar de presentar una menor cantidad de centros activos, el catalizador Co/P90-F mejora notablemente su rendimiento catalítico tras reducir a mayor temperatura, pasando de un 2 % a un 20 % aproximadamente para reducción a 260 °C y 400 °C respectivamente. Además, la estabilidad observada indica claramente que la desactivación mostrada para el sistema Co/P90-WI a una temperatura de reducción más baja tampoco tiene lugar en este caso. Por lo tanto, podríamos concluir que la funcionalización con APTES del soporte de TiO₂ conduce a la formación de una especie de cobalto en la capa superficial del agente funcionalizante que no se vería afectado por el efecto SMSI después de la reducción a alta temperatura. En cuanto a las fracciones del producto obtenido, se puede señalar que se alcanzan selectividades similares a C5+ para el sistema impregnado reducido a 260 °C y el sistema funcionalizado reducido a 400 °C, que se corresponden con las condiciones de mayor actividad catalítica para cada uno.

Cabe destacar que, a diferencia de lo mostrado por el sistema Co/P90-WI reducido a 260 °C, el sistema Co/P90-F reducido a 400 °C muestra una tasa de conversión estable con selectividad C5+ similar. La selectividad a metano mostrada por este sistema en estas condiciones también es notable. Esto podría deberse al menor tamaño del clúster de cobalto que favorecería la formación de metano. Al observar la evolución de las selectividades con el tiempo de reacción para los catalizadores Co/P90-WI reducido a 260 °C y Co/P90-F reducido a 400 °C (**Figura 5.10**), podemos observar que para el sistema impregnado la selectividad a C5+ crece inicialmente hasta alcanzar un valor estable. En este punto de selectividad estable, la conversión decae drásticamente (**Figura 5.9**). Al mismo tiempo, las selectividades a CH₄ y CO₂ también decaen. Este paso inicial coincide

con los valores de conversión más altos. Por el contrario, el sistema funcionalizado reducido a 400 °C muestra una tasa de conversión estable a lo largo de todo el tiempo de reacción. Además, la selectividad de C5+ también parece estable durante todo el tiempo de reacción (**Figura 5.10**).

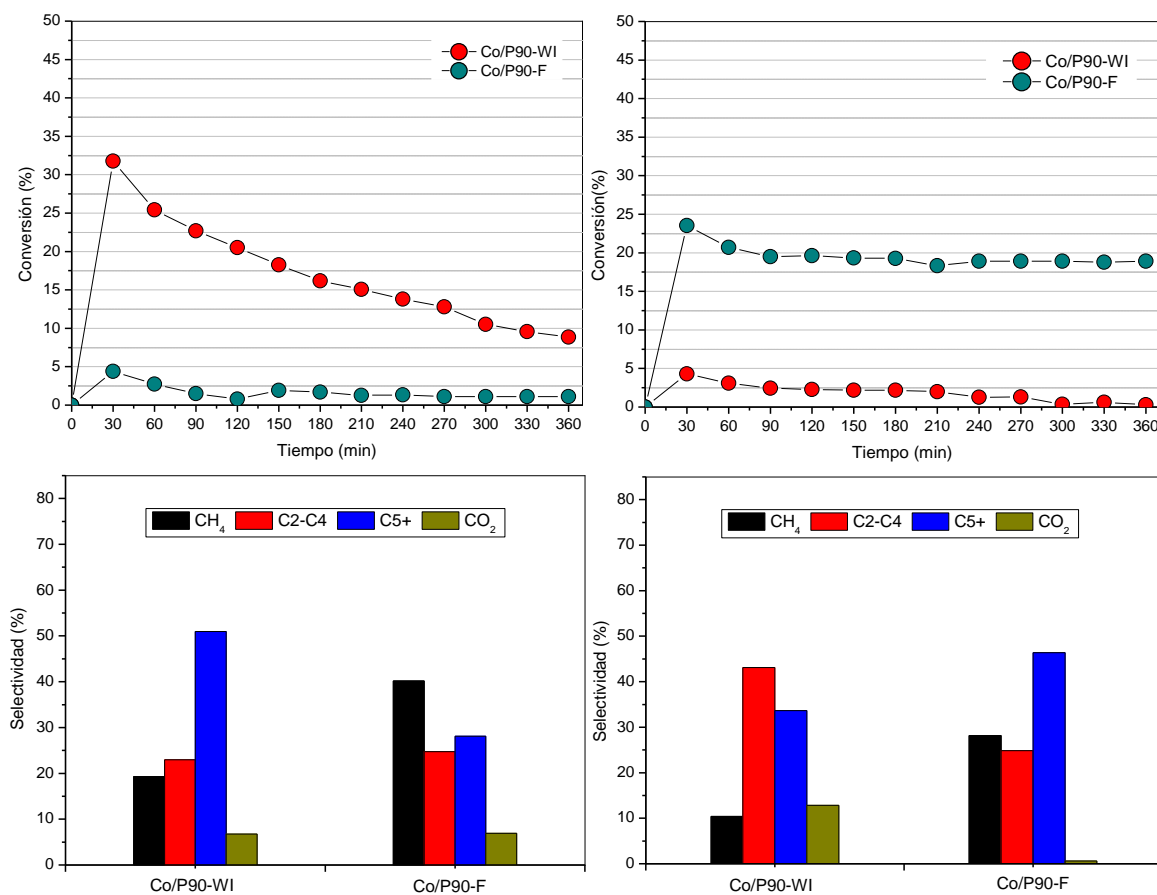


Figura 5.9 Conversión de CO y selectividad en la reacción de FT de los diferentes sistemas catalíticos tras reducción a 260°C (izquierda) y 400°C (derecha) durante 13 h. Condiciones de reacción: 260 °C, 10 bares, GHSV = 4200 h⁻¹ y una relación H₂/CO 2:1.

En cuanto al CO₂, se observa que la selectividad disminuyó claramente en el catalizador Co/P90-F tras reducir a 400 °C en comparación con condiciones suaves de reacción (**Figura 5.9**). Como se comentó en capítulos anteriores, la formación de CO₂ durante la síntesis de FT está relacionada tanto con la reacción WGS como con la reacción de Boudouard.^{32,33} Además, se puede argumentar que una baja conversión de CO podría resultar en una cantidad extremadamente pequeña de H₂O formada en la superficie del catalizador, lo que posteriormente podría dificultar la reacción de WGS. Por otro lado, no podemos descartar la formación de CO₂ a través de la reacción de desproporción de CO.

En este sentido, la particular dispersión de Co sobre Co/P90-F tras la reducción a 400 °C podría desfavorecer la WGS. De hecho, en la bibliografía se encuentra que la actividad de WGS aumentaría a medida que aumenta el tamaño del grupo de cobalto.³⁴

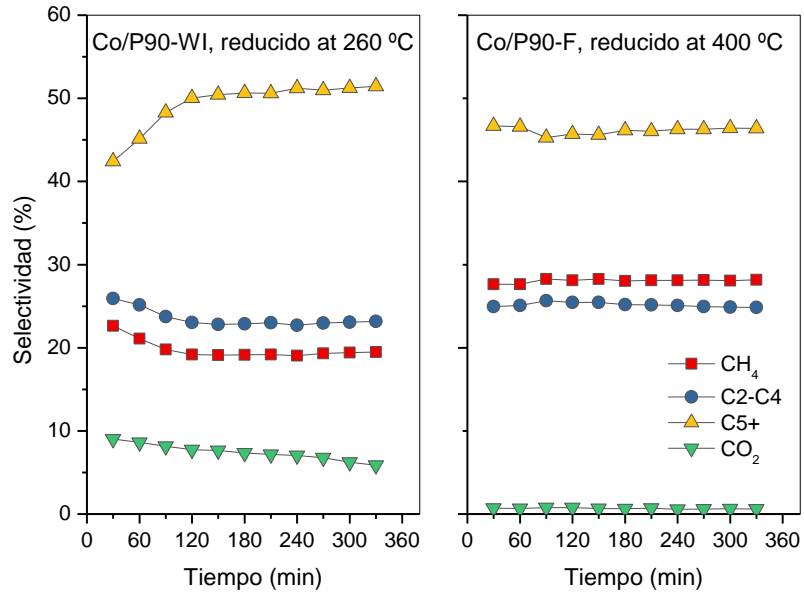


Figura 5.10. Evolución de las selectividades a los diferentes productos con el tiempo en la reacción de Fischer-Tropsch para el catalizador Co/P90-WI reducido a 260 °C (izquierda), y el catalizador Co/P90-F reducido a 400 °C (derecha).

5.4 Caracterización *in situ/operando* y post reacción

Una vez comprobado la diferencia en la actividad catalítica de ambos sistemas, se realizaron estudios *in situ* y tras reacción para indagar en el comportamiento exhibido por cada catalizador.

En la **Figura 5.11** se muestra la evolución de los espectros DRIFT en condiciones de operación para los sistemas catalíticos después de la reducción a 400 °C. Un grupo complejo de bandas IR correspondientes a varias especies aparecen y evolucionan bajo las diferentes condiciones estudiadas. La presencia de grupos metilo y metileno pertenecientes a diversos hidrocarburos se confirma por las bandas en el rango entre 1510 y 1300 cm^{-1} , correspondientes a las flexiones asimétricas y simétricas del enlace C-H (δ -as y δ -s).^{35,36} Además, las bandas rotovibracionales típicas del metano centradas en 1305 cm^{-1} también están presentes en ambos casos, siendo prominentes para el catalizador funcionalizado.³⁷

La banda a 1589 cm^{-1} y otras dos bandas a 1373 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} se asignan a vibraciones asimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y simétricas $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ de especies de carbonato y formiato en la superficie del catalizador.^{38,39,40,41} La presencia de especies de carbonato/bicarbonato en la superficie sugiere la producción de CO_2 durante la adsorción de CO. Cabe destacar que estos carbonatos superficiales parecen producirse en menor medida para el catalizador Co/P90-F. Todas estas bandas denotan claramente la formación de diferentes hidrocarburos durante la reacción que quedan adsorbidos cuando se detiene la mezcla de CO/H_2 y se purga el catalizador con helio.

Cuando la corriente de gas de síntesis se establece a temperatura ambiente, surge un grupo complejo de bandas en el rango de 2100-1900 cm^{-1} solo en el caso del catalizador Co/P90-F. Las bandas dentro de esta región corresponderían al CO adsorbido en sitios metálicos heterogéneos formando diferentes especies de carbonilo.^{42,43} De acuerdo con la bibliografía, encontramos que las frecuencias de estiramiento de los complejos de carbonilo de cobalto se registraron por debajo de 2050 cm^{-1} para cobalto metálico, 2070–2110 cm^{-1} para Co^+ , 2120–2170 cm^{-1} para Co^{+2} y 2178–2180 cm^{-1} para

Co⁺³. Por lo tanto, las bandas de carbonilo observadas para el sistema funcionalizado se atribuirían a la presencia de especies Co⁺ asociado a la banda a 2068 cm⁻¹, y Co⁰ al que se asociarían el resto de bandas observadas en este rango, formando diferentes especies de carbonilo de cobalto. La banda a mayor número de onda 2040 cm⁻¹ estaría asociada a una especie de carbonilo lineal, y el conjunto de bandas observado a menor frecuencia se corresponderían con la presencia de carbonilos tipo puente o policarbonilos absorbidos en clústeres de cobalto.

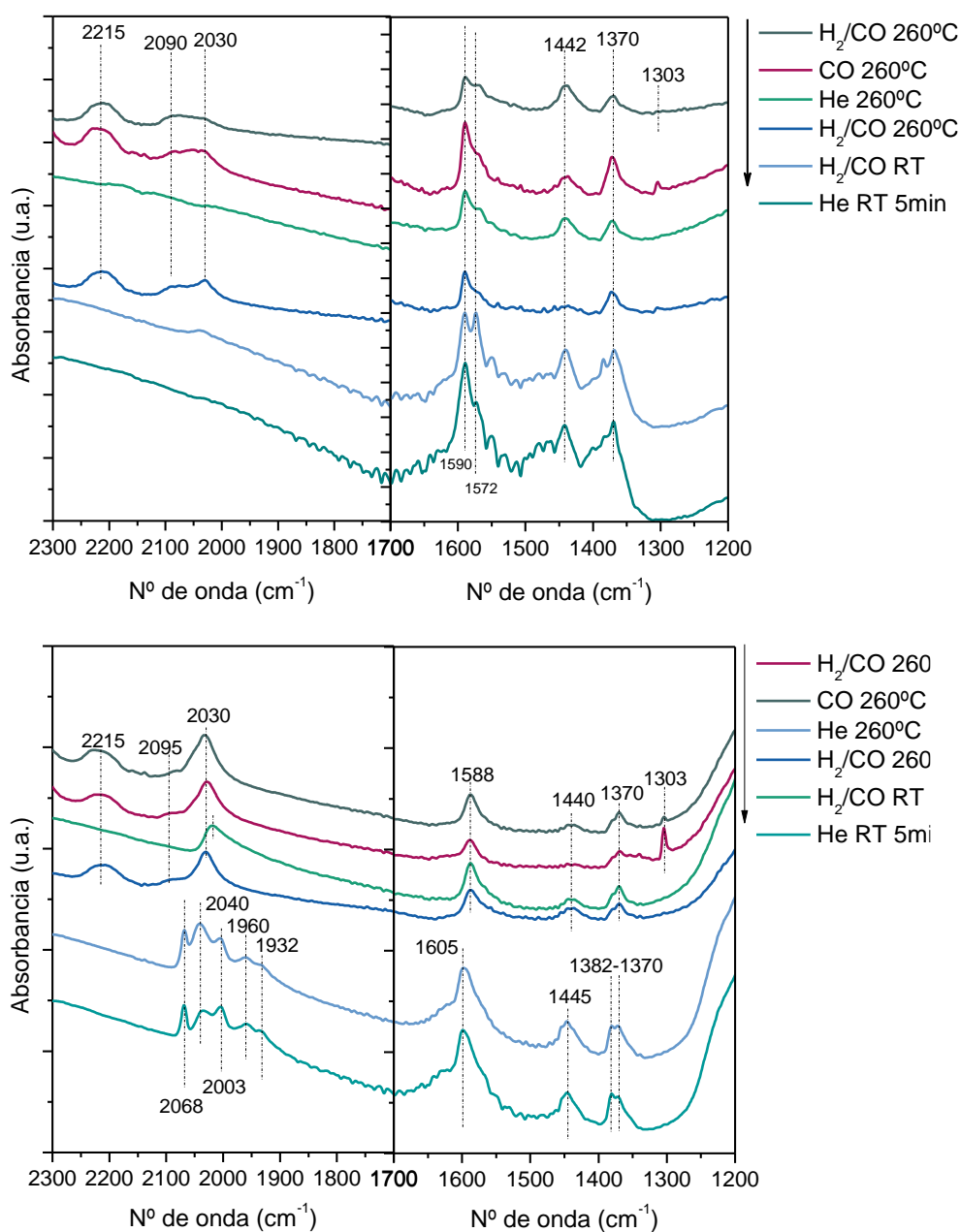


Figura 5.11 Evolución de los espectros DRIFTS *in operando* tras reducción a 400 °C para el sistema Co/P90-WI (arriba) Co/P90-F (abajo).

Cabe destacar la ausencia de este tipo de bandas en catalizador Co/P90-WI, lo que indica de forma clara la ausencia de sitios metálicos expuestos. Este resultado refuerza, como se discutió anteriormente, la pérdida de sitios activos de Co debido al efecto SMSI tras la reducción a 400 °C, y la posterior caída progresiva en la conversión de CO.

El estudio del catalizador tras reacción, previa reducción a 400 °C, por microscopía también confirma la diferente evolución de los sistemas catalíticos durante la reactividad (**Figuras 5.12 y 5.13**). Como se ha argumentado, la funcionalización conduce a una mejor estabilidad del catalizador al dificultar el SMSI después de la reducción a alta temperatura con la consiguiente pérdida de sitios de Co activos. La ausencia de bandas de carbonilo de cobalto en el sistema Co/P90-WI reducido a 400 °C demuestra claramente el recubrimiento de sitios metálicos. En el catalizador impregnado, que ya se estudió en el *capítulo 3*, se comprobó como ocurre una redispersión de los clústeres de cobalto que se achacó a la formación de oxídicas o carbídicas que estarían implicadas en la desactivación de los catalizadores FTS de Co.

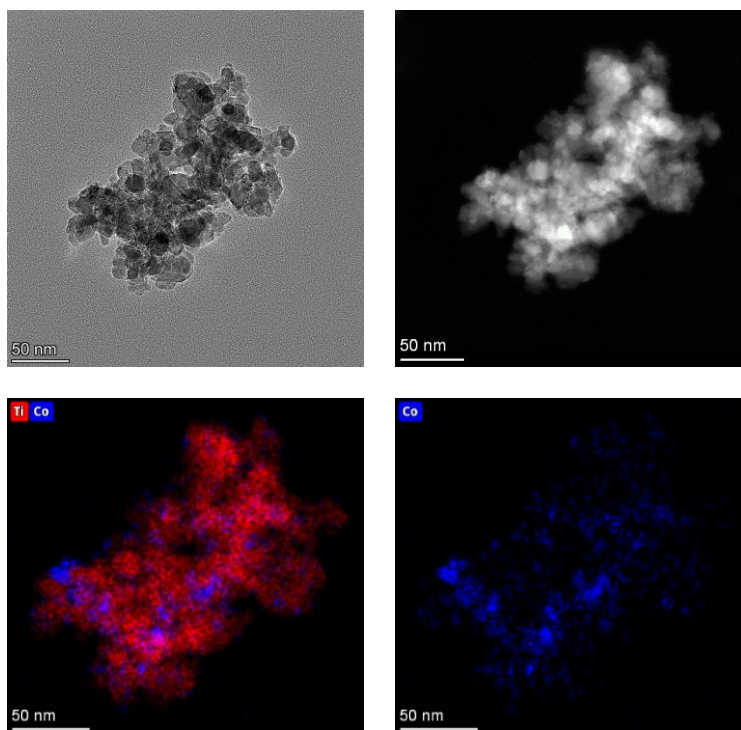


Figura 5.12 Imágenes HAADF-SETM del catalizador Co/P90-WI después de reducción a 400 °C y reacción a 260 °C.

La situación del sistema Co/P90-F después de la reacción es ciertamente sorprendente. Como se mostró para el catalizador fresco, la fase metálica se encontraba altamente dispersa sobre la superficie del TiO₂ (**Figura 5.6**). Sin embargo, después de la reacción, las entidades de cobalto parecen estar más aglomeradas formando grupos más grandes en estrecha interacción con el silicio, el cual también parece aglomerarse sobre la superficie del soporte (**Figura 5.13**). A pesar de la aglomeración observada, la aparición de carbonilos de cobalto observada en DRIFTS denota que los centros activos permanecen expuestos manteniendo la actividad catalítica. Por lo tanto, tras la reducción a 400 °C, el efecto SMSI se ve obstaculizado, lo que conduce a una especie de cobalto más reducida con una alta estabilidad frente a la desactivación durante el proceso de reacción.

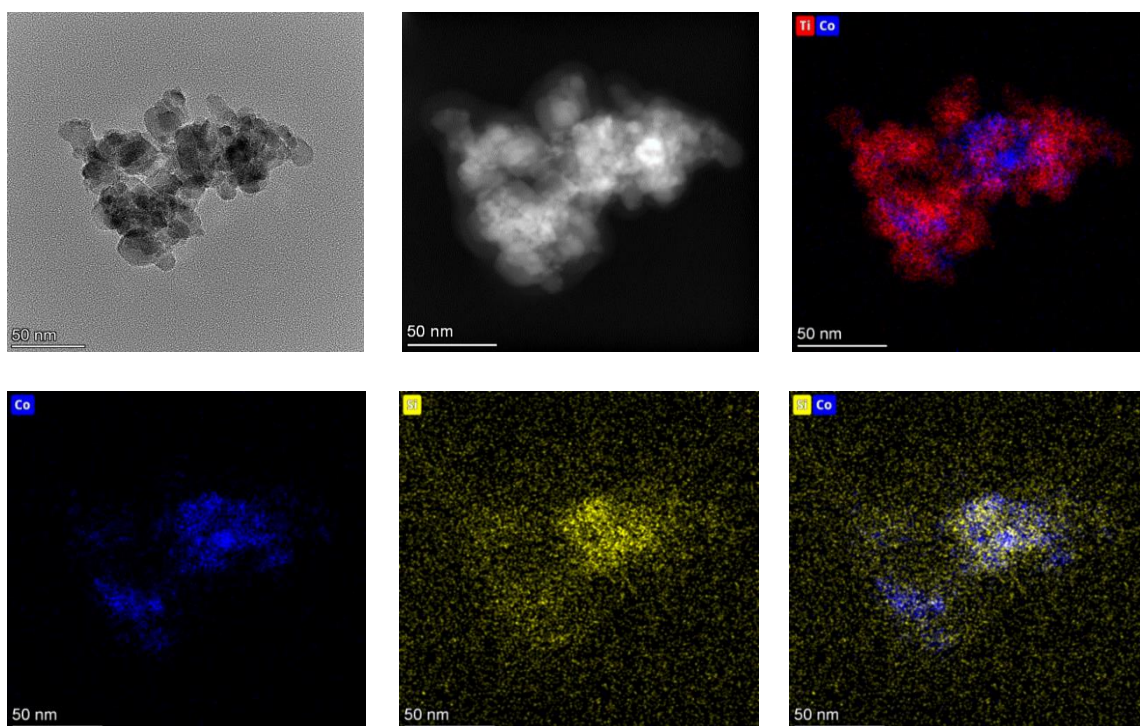


Figura 5.13 Imágenes HAADF-SETM del catalizador Co/P90-F después de reducción a 400 °C y reacción a 260 °C.

La diferente evolución de la fase de cobalto mostrada por cada sistema catalítico durante el proceso de reacción se esquematiza en la **Figura 5.14**.

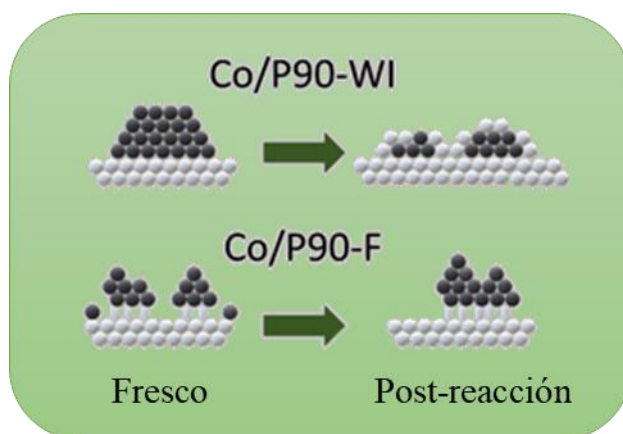


Figura 5.14 Representación esquemática de la evolución de las partículas de cobalto para los catalizadores Co/P90-WI y Co/P90-F durante la reactividad.

5.5 Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo la preparación y el estudio de dos sistemas catalíticos de Co/TiO₂ por impregnación a humedad incipiente (Co/P90-WI) y deposición de cobalto sobre TiO₂ funcionalizado (Co/P90-F).

La inmovilización de cobalto sobre el P90 funcionalizado con APTES induce importantes modificaciones superficiales y estructurales, obteniéndose una especie de Co²⁺ anclada a la superficie del silicio del agente funcionalizante, la cual se encuentra altamente dispersa a diferencia de la fase de Co₃O₄ presente en el catalizador impregnado que forma aglomerados en superficie con un rango heterogéneo de tamaños. Siendo así, el catalizador Co/P90-WI muestra una mejor tasa de conversión después de la reducción a 260 °C, sin embargo, se observa una desactivación importante logrando una tasa de conversión final de CO del 9 %. Para el catalizador Co/P90-F reducido a 260 °C la presencia de silicio dificulta la reducción del cobalto y conduce a un bajo número de sitios activos disponibles para la reacción y en consecuencia una conversión mucho menor.

Por otro lado, aunque la reducción a mayor temperatura conduce a un mayor número de sitios activos en el sistema Co/P90-WI, la actividad catalítica disminuyó significativamente alcanzando una conversión final casi insignificante. Por el contrario, el sistema Co/P90-F mostró mejores tasas de conversión de CO después de la reducción a 400 °C, siendo además muy estable durante el tiempo de reacción. A partir del estudio de los catalizadores frescos y post reacción, hemos demostrado que la reducción a alta temperatura (400 °C) afecta notablemente al catalizador Co/P90-WI. Aunque se logra una reducción casi completa y cierta redispersión de cobalto, un efecto SMSI importante conduce al recubrimiento de sitios activos y la consiguiente pérdida de actividad catalítica. El catalizador Co/P90-F mostró una notable mejora tras la reducción a 400 °C con una conversión del 20 %. La fase de cobalto altamente dispersa evoluciona a cierta aglomeración al reducirse a 400 °C, sin embargo, en este caso los sitios metálicos de Co están en estrecha interacción con el silicio que protege contra el SMSI e incluso de la desactivación del catalizador al impedir la formación de especies oxídicas inactivas.

5.5 Referencias Bibliográfica

1. Ishihara, T., Horiuchi, N., Eguchi, K., Arai, H. The effect of supports on the activity and selectivity of CoNi alloy catalysts for CO hydrogenation. *J. Catal.* **130**, 202–211 (1991).
2. Munirathinam, R., Pham Minh, D., Nzihou, A. Effect of the Support and Its Surface Modifications in Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 16137–16161 (2018).
3. Valero-Romero, M. J., Rodríguez-Cano, M. Á., Palomo, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. Carbon-Based Materials as Catalyst Supports for Fischer-Tropsch Synthesis: A Review. *Front. Mater.* **7**, 455 (2021).
4. Borg, Ø. Eri S., Blekkan E. A., Storsaeter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. Fischer-Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *J. Catal.* **248**, 89–100 (2007).
5. Qiu, C., Odarchenko Y., meng Q., Cong P., Schoen M. A. W., Kleibert A., Forrest T., Beale A. M. Direct observation of the evolving metal-support interaction of individual cobalt nanoparticles at the titania and silica interface. *Chem. Sci.* **11**, 13060–13070 (2020).
6. Hernández Mejía, C., Van Der Hoeven, J. E. S., De Jongh, P. E., De Jong, K. P. Cobalt-Nickel Nanoparticles Supported on Reducible Oxides as Fischer-Tropsch Catalysts. *ACS Catal.* **10**, 7343–7354 (2020).
7. Tsakoumis, N. E., Rønning, M., Borg, Ø., Rytter, E., Holmen, A. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review. *Catal. Today* **154**, 162–182 (2010).
8. Carvalho, A., Ordonsky V V., Luo Y., Marinova M., Muniz A. R., Marcilio N. R., Khodakov A. Y. Elucidation of deactivation phenomena in cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis using SSITKA. *J. Catal.* **344**, 669–679 (2016).
9. Bartholomew, C. H., Rahmati, M., Reynolds, M. A. Optimizing preparations of Co Fischer-Tropsch catalysts for stability against sintering. *Appl. Catal. A Gen.* **602**, 117609 (2020).
10. Cats, K. H., Weckhuysen, B. M. Combined Operando X-ray Diffraction/Raman

Spectroscopy of Catalytic Solids in the Laboratory: The Co/TiO₂ Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Showcase. *ChemCatChem* **8**, 1531–1542 (2016).

11. Wolf, M., Fischer, N., Claeys, M. Water-induced deactivation of cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts. *Nat. Catal.* **3**, 962–965 (2020).
12. Rodríguez-Gómez, A., Platero, F., Caballero, A., Colón, G. Improving the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over Au-Pd/SBA-15 catalysts by selective functionalization. *Mol. Catal.* **445**, 142–151 (2018).
13. Rashid, M. M., Simončič, B., Tomšič, B. Recent advances in TiO₂-functionalized textile surfaces. *Surfaces and Interfaces* **22**, 100890 (2021).
14. Karapati, S., Giannakopoulou T., Todorova N., Boukos N., Antiohos S., Papageorgiou D., Chaniotakis E., Dimotikali D., Trapalis C. TiO₂ functionalization for efficient NO_x removal in photoactive cement. *Appl. Surf. Sci.* **319**, 29–36 (2014).
15. Deng, S., Chen N., Deng D., Li Y., Xing X., Wang Y. Meso- and macroporous coral-like Co₃O₄ for VOCs gas sensor. *Ceram. Int.* **41**, 11004–11012 (2015).
16. Nakate, U. T., Bhuyan, P., Yu, Y. T., Park, S. Synthesis and characterizations of highly responsive H₂S sensor using p-type Co₃O₄ nanoparticles/nanorods mixed nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 8145–8154 (2022).
17. Ma, H. L., Yang J. Y., Dai y., Zhang Y. B., Lu B., Ma G. H., Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7497–7500 (2007).
18. Zhu, W., Chen X., Jin J., Di X., Liang C., Liu Z. Insight into catalytic properties of Co₃O₄-CeO₂ binary oxides for propane total oxidation. *Chinese J. Catal.* **41**, 679–690 (2020).
19. Colón, G., Hidalgo M. C., Munuera G., Ferino I., Cutrufello M. G., Navío J. A. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **63**, 45–59 (2006).
20. Li, Y., Qiu W., Qin F., Fang H., Hadjiev V. G., Litvinov D., Bao J. Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **120**, 4511–4516 (2016).

21. Bubacz, K., Tryba, B., Morawski, A. W. The role of adsorption in decomposition of dyes on TiO₂ and N-modified TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiations. *Mater. Res. Bull.* **47**, 3697–3703 (2012).
22. Rabee, A. I. M., Gaid, C. B. A., Mekhemer, G. A. H., Zaki, M. I. Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co₃O₄. *Mater. Chem. Phys.* **289**, 126367 (2022).
23. Li, X., Nisa, M. U., Chen, Y., Li, Z. Co-Based Catalysts Supported on Silica and Carbon Materials: Effect of Support Property on Cobalt Species and Fischer-Tropsch Synthesis Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 3459–3467 (2019).
24. Kamath, G., Badoga, S., Shakouri, M., Hu, Y., Dalai, A. K. Influence of calcination on physico-chemical properties and Fischer-Tropsch activity of titanasilicate supported cobalt catalysts with different pore sizes. *Appl. Catal. A Gen.* **598**, 117563 (2020).
25. Eschemann, T. O., Bitter, J. H., De Jong, K. P. Effects of loading and synthesis method of titania-supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today* **228**, 89–95 (2014).
26. Jia, C. J., Schwickardi M., Weidenthaler C., Schmidt W., Korhonen S., Weckhuysen B. M., Schuth F. Co₃O₄-SiO₂ Nanocomposite: A very active catalyst for co oxidation with unusual catalytic behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11279–11288 (2011).
27. Zhong, L., Kropp T., Baaziz W., Ersen O., Teschner D., Schlogl R., Mavrikakis M., Zafeiratos S. Correlation between Reactivity and Oxidation State of Cobalt Oxide Catalysts for CO Preferential Oxidation. *ACS Catal.* **9**, 8325–8336 (2019).
28. Echeverria, E., Kaphle A., Austin A., Bastatas L., Hari P., McIlroy D. Evolution of the Stoichiometry and Electronic Structure of Cobalt Oxide in Thermally Treated Co-Doped ZnO Nanorods for Solar Cells. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 4113–4120 (2019).
29. Todorova, S., Naydenov A., Kolev H., Holgado J. P., Ivanov G., Kadinov G., Caballero A. Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **413–414**, 43–51 (2012).
30. Huck-Iriart, C., Soler L., Casanovas A., Marini C., Prat J., Llorca J., Escudero C. Unraveling the Chemical State of Cobalt in Co-Based Catalysts during Ethanol Steam

Reforming: an in Situ Study by Near Ambient Pressure XPS and XANES. *ACS Catal.* **8**, 9625–9636 (2018).

31. Bertella, F., Concepción, P., Martínez, A. TiO₂ polymorph dependent SMSI effect in Co-Ru/TiO₂ catalysts and its relevance to Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today* **289**, 181–191 (2017).

32. Krishnamoorthy, S., Li, A., Iglesia, E. Pathways for CO₂ formation and conversion during Fischer-Tropsch synthesis on iron-based catalysts. *Catal. Letters.* **80**, 1-2, (2002)

33. Jiang, F., Zhang, M., Liu, B., Xu, Y., Liu, X. Insights into the influence of support and potassium or sulfur promoter on iron-based Fischer-Tropsch synthesis: understanding the control of catalytic activity, selectivity to lower olefins, and catalyst deactivation †. *Cite this Catal. Sci. Technol* **7**, 1245 (2014).

34. Iran, J., Chem. Cobalt Loading Effects on the Structure and Activity for Fischer-Tropsch and Water-Gas Shift Reactions of Co/Al₂O₃ Catalysts. *Chem. Eng* **26**, (2007).

35. Scalbert, J., Clémenton I., Lecour P., Braconnier L., Diehl F., Legens C. Simultaneous investigation of the structure and surface of a Co/alumina catalyst during Fischer-Tropsch synthesis: discrimination of various phenomena with beneficial or disadvantageous impact on activity. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 4193–4201 (2015).

36. Rodrigues, A., Tatibouët, J. M., Fourré, E. Operando DRIFT Spectroscopy Characterization of Intermediate Species on Catalysts Surface in VOC Removal from Air by Non-thermal Plasma Assisted Catalysis. *Plasma Chem. Plasma Process.* **36**, 901–915 (2016).

37. Sanchez-Escribano, V., Larrubia Vargas, M. A., Finocchio, E., Busca, G. On the mechanisms and the selectivity determining steps in syngas conversion over supported metal catalysts: An IR study. *Appl. Catal. A Gen.* **316**, 68–74 (2007).

38. Meunier, F. C. The design and testing of kinetically-appropriate operando spectroscopic cells for investigating heterogeneous catalytic reactions. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4602–4614 (2010).

39. Gonugunta, P., Dugulan, A. I., Bezemer, G. L., Brück, E. Role of surface carboxylate deposition on the deactivation of cobalt on titania Fischer-Tropsch catalysts.

Catal. Today **369**, 144–149 (2021).

40. Schweicher, J., Bundhoo A., Frennet A., Kruse N., Daly H., Meunier F. DRIFTS/MS studies during chemical transients and SSITKA of the CO/H₂ reaction over Co-MgO catalysts. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2248–2255 (2010).

41. Lustemberg, P. G., Bosco, M. V., Bonivardi, A., Busnengo, H. F., Ganduglia-Pirovano, M. V. Insights into the Nature of Formate Species in the Decomposition and Reaction of Methanol over Cerium Oxide Surfaces: A Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 21452–21464 (2015).

42. Singh, J. A., Yang N., Liu X., Tsai C., Stone K. H., Johnson B., Koh A. L. Bent S. F. Understanding the Active Sites of CO Hydrogenation on Pt-Co Catalysts Prepared Using Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. C* **122**, 2184–2194 (2018).

43. Koley, P., Shit S. C., Sabri Y. M., Rao B. S., Nakka L., Tardio J., Mondal J. Looking into More Eyes Combining in Situ Spectroscopy in Catalytic Biofuel Upgradation with Composition-Graded Ag-Co Core-Shell Nanoalloys. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **9**, 3750–3767 (2021).

6. Estudio del efecto promotor del rutenio en sistemas bimetálicos CoRu/TiO₂

Capítulo 6. Estudio del efecto promotor del rutenio en sistemas bimetálicos CoRu/TiO₂

6.1 Introducción

6.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

6.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

6.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos

6.2.3 Estudio de la dispersión metálica

6.3 Estudio de la actividad catalítica

6.4 Caracterización *in situ/operando* y post reacción

6.5 Conclusiones

6.6 Referencias bibliográficas

6.1 Introducción

En el *capítulo 3*, se puso de manifiesto como el efecto SMSI provoca una drástica caída en la actividad del sistema catalítico Co/P90. En los siguientes capítulos, se propuso la síntesis de óxidos de titanio con estructura mesoporosa bien definida, así como la funcionalización de la superficie del soporte comercial P90, como posibles vías de mejora del rendimiento catalítico del sistema. Asimismo, en la bibliografía pueden encontrarse numerosas referencias acerca del uso de promotores como vía para la mejora de la actividad y/o selectividad del catalizador.^{1,2} Así, se ha estudiado el efecto de la adición de cantidades relativamente pequeñas de una gran variedad de metales como promotores, entre ellos los alcalinos (Li, Na o K)³, alcalinotérreos (Mg, Ca o Ba)⁴, metales de transición (Zr, Mn, Cr, Fe o Ni)⁵ y metales nobles (Pt, Ru, Re o Ag),⁶ Lo que en muchos casos induce diferentes modificaciones estructurales y electrónicas en el sistema catalítico. En el caso del proceso Fischer-Tropsch, la mayoría de estos trabajos se centran en el uso de catalizadores soportados en Al₂O₃ y SiO₂, que son los soportes más ampliamente estudiados y que como hemos mencionado anteriormente no presentan los efectos negativos de la SMSI. Sin embargo, no existen todavía muchos estudios que correlacionen el efecto de estos aditivos en catalizadores de Co soportados en TiO₂.

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos para un sistema catalítico bimetálico de CoRu/P90, con una carga nominal de 10 % en peso de Co, y al que se le ha añadido como promotor un 0.5% en peso de Ru. Se realizó una exhaustiva caracterización del mismo con objeto de conocer las modificaciones promovidas por el rutenio en comparación con el sistema monometálico Co/P90, estudiado anteriormente. De esta forma, se han obtenido resultados relevantes que nos han permitido correlacionar las diferencias observadas en el rendimiento catalítico con las características físico-químicas de ambos sistemas.

6.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

El sistema catalítico monometálico con un contenido en cobalto del 10 % en peso (Co/P90), y el bimetálico con un 10 % de Co y un 0.5 % en peso de Ru (CoRu/P90) fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂, quimisorción de H₂, XRD, ICP, TPR, XPS, STEM y DRIFTS. Los resultados obtenidos para ambos sistemas catalíticos se discuten a continuación.

6.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

Los difractogramas obtenidos mediante XRD para el soporte y los sistemas catalíticos Co/P90 y CoRu/P90, tras ser calcinados a 400 °C en aire, se presentan en la **Figura 6.1**. Como ya se discutió en capítulos anteriores, para el soporte se observa una mezcla de fases 90 % anatasa y 10 % rutilo, de acuerdo con las especificaciones de la composición del TiO₂ comercial P90. Tras la adición de la fase metálica y la posterior etapa de calcinación a 400 °C no se observan cambios significativos en la estructura del soporte en ninguno de los dos sistemas catalíticos. En ambos catalizadores aparecen una serie de picos que se corresponden con la presencia de una fase de espinela de cobalto (Co₃O₄).^{7,8} No fue posible calcular el tamaño de cristalito debido a la baja intensidad de estos picos y su superposición con las difracciones mostradas por el TiO₂. En el caso del sistema bimetálico, no se observa la presencia de picos asociados a fases de rutenio, lo que indica que la pequeña cantidad añadida de este metal se encuentra dispersa en la superficie del soporte, siendo indetectable por esta técnica.

Las propiedades texturales del soporte y de ambos sistemas catalíticos se determinaron mediante fisisorción de nitrógeno y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 6.1**. El soporte de P90 presenta una superficie específica BET de 101 m²g⁻¹, acorde las especificaciones del fabricante. Tras la adición de la fase metálica y posterior etapa de calcinación se observa una pérdida de superficie similar en ambos sistemas de en torno al 30 %. Teniendo en cuenta que la cantidad de Co, obtenida mediante ICP, es

similar en ambos sistemas, 9.5 y 9.3 % para el catalizador mono y bimetalico respectivamente, esta pérdida, como ya se comentó en capítulos anteriores, está relacionada con el depósito de las fases de óxidos metálicos en los poros del soporte.

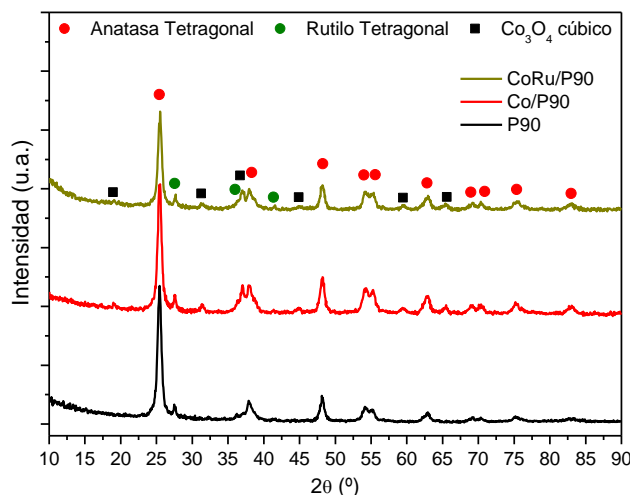


Figura 6.1 Diagramas de difracción de rayos-X obtenidos para el soporte P90 y los sistemas Co/P90 y CoRu/P90 tras el tratamiento de calcinación.

Las isothermas de adsorción-desorción que presentan ambos sistemas son muy similares, ambas de Tipo IV, características de sólidos mesoporosos, y ligeramente diferentes en su ciclo de histéresis a la que se observa para el soporte (**Figura 6.2**), diferencias motivadas por la interacción entre el soporte y la fase metálica. En lo que respecta a la distribución de tamaño de poro (**Figura 6.2**), se observa como en ambos sistemas la adición de la fase metálica también provoca modificaciones importantes, dando lugar a una nueva familia de poros similar en ambos catalizadores de tamaños en torno a 10 nm y 12 nm para el sistema mono y bimetalico respectivamente. Esta nueva nueva distribución de tamaños de poro puede asociarse a la cobertura de la superficie del P90 por partículas de óxido de cobalto, tal y como discutió en capítulos anteriores. Por tanto, estos resultados ponen de manifiesto que la adición de Ru como segundo metal no produce diferencias significativas en las características texturales del sistema catalítico de Co.

Tabla 6.1 Propiedades texturales para el soporte P90 y los sistemas Co/P90 y CoRu/P90 tras el tratamiento de calcinación.

Muestra	Co wt% *	S_{BET} (m^2g^{-1})	Volumen de poro (cm^3g^{-1})	Tamaño de poro (nm)
P90	-	101	0.23	3 + 30
Co/P90	9.5	72	0.23	10
CoRu/P90	9.3	68	0.24	12

*Obtenido mediante ICP.

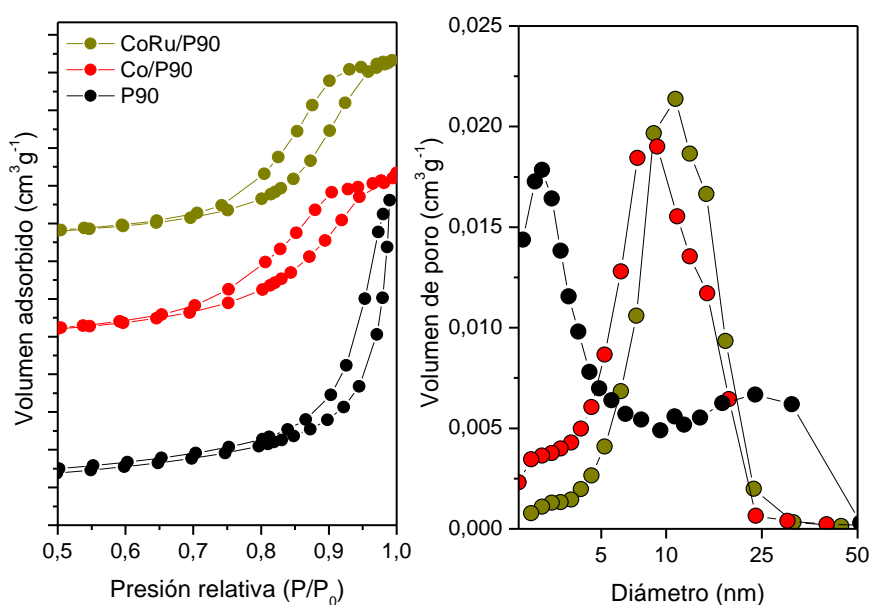


Figura 6.2 Isothermas de adsorción-desorción (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) para el soporte y los catalizadores Co/P90 y CoRu/P90.

6.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos

La reducibilidad de las fases metálicas en ambos sistemas catalíticos se estudiaron mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR). Los perfiles de reducción así obtenidos se representan en la **Figura 6.3**.

Como ya se discutió en capítulos anteriores, el sistema Co/P90 muestra la presencia de dos procesos de reducción bien diferenciados y centrados aproximadamente a 390 °C y 530 °C respectivamente, los cuales se asocian con una reducción en dos pasos desde Co₃O₄ a Co⁰ (Co₃O₄ → CoO; CoO → Co⁰).⁹ En el caso del sistema bimetálico, el consumo de hidrógeno es similar, siendo de 1.9 y 2.0 μmol para el sistema mono y bimetálico respectivamente, sin embargo, se observan cambios importantes en la reducibilidad. Así, aunque siguen apareciendo dos procesos de reducción bien diferenciados, estos se encuentran a una temperatura muy inferior a la mostrada por el sistema monometálico. En este caso, los picos aparecen centrados a 190 °C y 390 °C, un desplazamiento a menor temperatura de 200 °C y 140 °C, respectivamente. Este efecto, observado previamente en otros sistemas, se puede relacionar con un fenómeno de *spill over* característicos de algunos metales nobles, entre ellos el Pt y el Ru. De este modo, el rutenio adsorbería disociativamente las moléculas de H₂, favoreciendo la difusión de los átomos de hidrógeno hacia las partículas de óxidos de cobalto, favoreciendo la reducción de las mismas a cobalto metálico a una menor temperatura.¹⁰

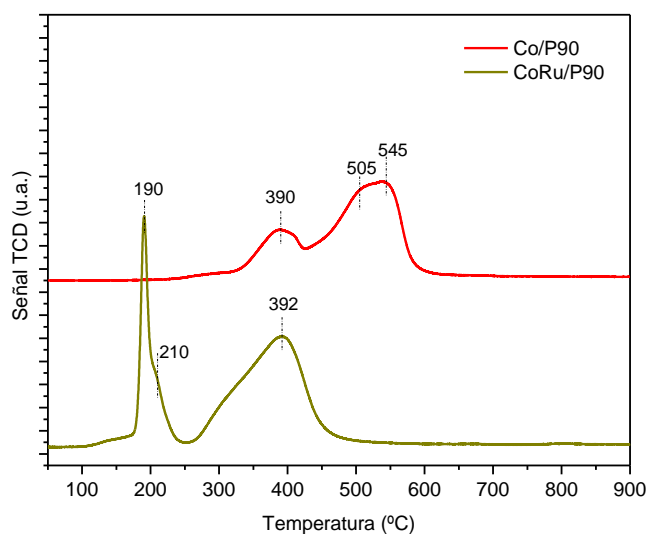


Figura 6.3 Perfil de reducción a temperatura programada de los diferentes sistemas calcinados.

Para poder entender de forma más clara el impacto del metal noble en la reducibilidad del sistema catalítico, en particular en las condiciones en las que se evaluarán sus prestaciones catalíticas (ver apartado 6.3) se llevaron a cabo una serie de experimentos complementarios de TPR realizando una reducción previa a 260 °C y 400 °C durante 13 h, respectivamente (**Figura 6.4**). De esta forma, se determinaron los

porcentajes de Co metálico obtenidos tras ambos procesos de reducción (**Tabla 6.2**) por comparación con el perfil de reducción general.

De esta forma, tras el tratamiento de reducción a 260 °C, en el sistema monometálico solo se observa la reducción parcial del cobalto. De acuerdo con la cuantificación del consumo de hidrógeno durante ambos experimentos de TPR, aproximadamente un 45 % del total del cobalto se encuentra reducido hasta Co^0 . Por el contrario, y como puede observarse en la **Figura 6.4**, en el sistema bimetalico prácticamente todo el cobalto y rutenio presente se encuentran en estado metálico, incluso al reducir a baja temperatura (260 °C). Por tanto, la adición de rutenio da lugar a un considerable aumento, más del doble, de la fase activa de cobalto metálico disponible para la reacción de Fischer-Tropsch. Tras el tratamiento de reducción a alta temperatura (400 °C), en ambos catalizadores la fase metálica se encuentra totalmente reducida al estado metálico (Co^0/Ru^0). La cinética del proceso durante las 13 h de duración del pretratamiento de reducción consigue que en ambos sistemas todo el cobalto se haya reducido, aun cuando parte del proceso de reducción aparece a temperaturas superiores (**Figura 6.3**).

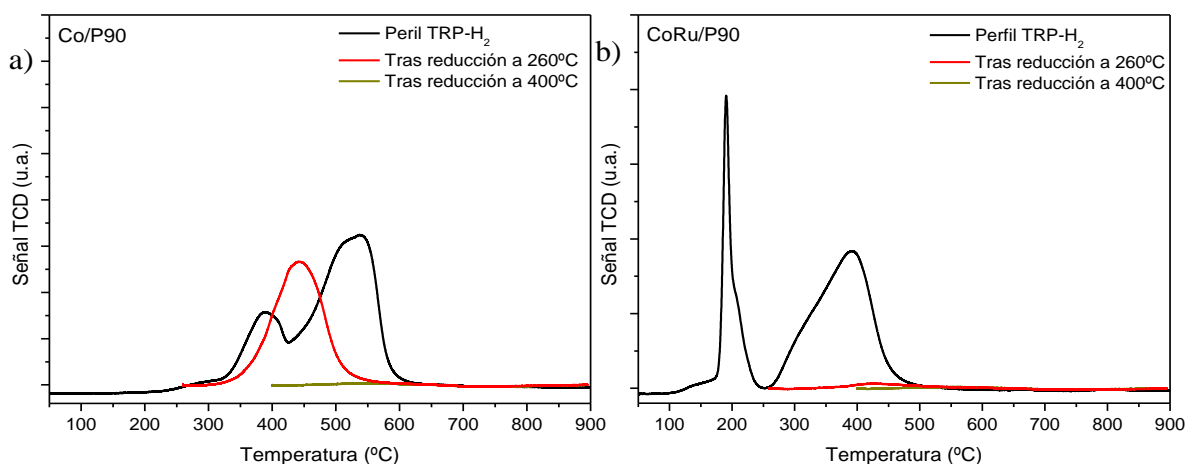


Figura 6.4 Perfil de reducción a temperatura programada de los sistemas (a) Co/P90 y (b) CoRu/P90 después de reducción a 260 °C y 400 °C.

El estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos mono y bimetalico se ha completado mediante una serie de experimentos de XPS tras distintos tratamientos de calcinación y de reducción *in-situ* a 260 °C (**Figura 6.5**). En el caso del sistema monometálico Co/P90, y como ya se discutió en el *capítulo 3*, se produce una reducción

progresiva desde la fase de Co₃O₄ a Co²⁺, caracterizada por un pico centrado a 780.6 eV frente a los 779.0 eV de la fase de espinela de cobalto, que se completa tras 6 h en flujo de H₂ a 260 °C. Una vez completado el proceso de reducción tras 12 h, la presencia de una nueva contribución a 777.5 eV pone de manifiesto la presencia de una fase de cobalto metálico Co⁰, resultado que concuerda con lo observado previamente en los experimentos de TPR.

En lo que respecta al sistema bimetálico de CoRu/P90, los espectros de XPS de la **Figura 6.5** muestran como prácticamente todo el Co³⁺ presente en la fase espinela inicial se ha reducido a Co²⁺ tras la primera hora en flujo de H₂ a 260 °C. En este caso, tras un tratamiento de reducción de 6 h ya se observa claramente la presencia de Co metálico, caracterizado por el pico a 777.5 eV. El tratamiento de reducción de 12 h no modifica sustancialmente la cantidad de cobalto metálico observado a las 6 h en flujo de H₂, la cual, es muy superior en cualquier caso a la observada en el sistema monometálico de Co/P90. De nuevo, estos resultados confirman la mejora de la reducibilidad del Co en presencia de Ru, tal y como se observó en los experimentos previos de TPR.

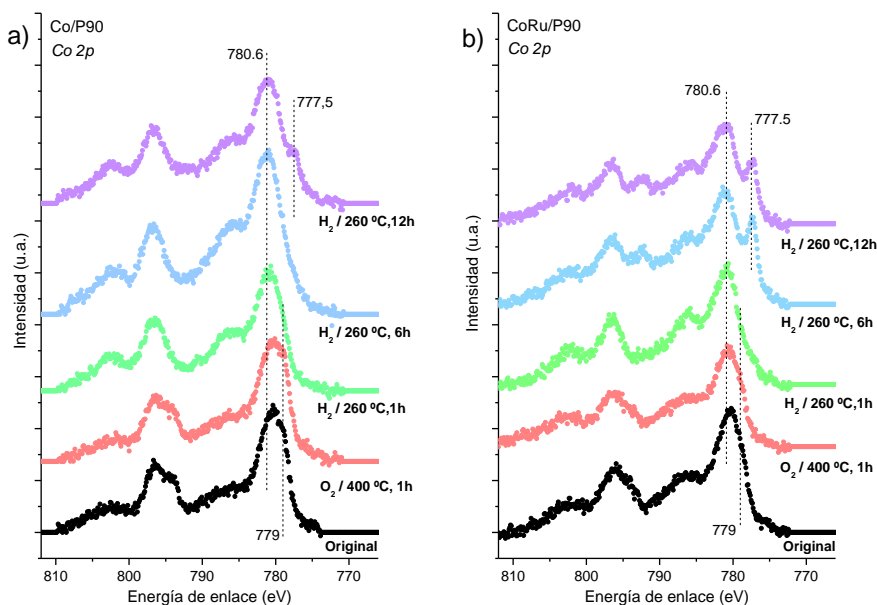


Figura 6.5. Evolución de la señal Co2p obtenida por XPS durante el tratamiento de reducción a 260 °C para los sistemas (a) Co/P90 y (b) CoRu/P90.

La relación Co/Ti calculada a partir de los espectros (**Tabla 6.2**) muestra que no hay diferencias significativas en la dispersión en superficie de la fase de cobalto entre los sistemas mono y bimetálicos calcinados. De la misma forma, se observa como el tratamiento de reducción a 260 °C no modifica significativamente la relación Co/Ti.

Tabla 6.2 Análisis químico superficial mediante XPS para los sistemas Co/TiO₂ y CoRu/TiO₂.

Catalizador	Co/Ti				
	Original	O ₂ 400 °C, 1h	H ₂ 260 °C, 1 h	H ₂ 260 °C, 6 h	H ₂ 260 °C, 12 h
Co/TiO ₂	0.07	0.07	0.07	0.09	0.08
CoRu/TiO ₂	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06

6.2.3 Estudio de la dispersión metálica

El efecto de la adición de Ru en la dispersión de la fase de cobalto en superficie se determinó mediante un estudio de microscopía electrónica. En las imágenes HAADF-STEM obtenidas para ambos sistemas calcinados a 400 °C (**Figura 6.6**) se observa la presencia en ambos catalizadores de un rango de tamaño de partículas de óxido de cobalto heterogéneo comprendidos entre 15 y 30 nm para el sistema monometálico Co/P90 y algo inferior, en torno a 12-13 nm, para el sistema bimetálico CoRu/P90. No se detectó la presencia de una fase de Ru, indicando que esta debe encontrarse altamente dispersa en el soporte de titania.

El estudio mediante microscopía se continuó analizando las muestras reducidas *ex situ* y posteriormente expuestas al aire para su introducción en la cámara del microscopio. De esta forma se observa como el proceso de reducción a 260 °C modifica de manera importante el estado de las partículas de cobalto en el sistema monometálico (**Figura 6.7**), tal y como se discutió en el *capítulo 3*. Así, en estas condiciones se produce una migración de las partículas de cobalto, concentrándose en ciertas zonas de la superficie del soporte,

aunque no se observa un proceso de sinterización, por lo que las partículas de Co no experimentan cambios de tamaño significativos. Por el contrario, un tratamiento equivalente en el sistema bimetálico no modifica sustancialmente la distribución de la fase de cobalto, manteniéndose un tamaño medio de partícula en torno a 13.7 nm. Cabe destacar que, tras este proceso de reducción a 260 °C, se observa también la fase de rutenio, la cual no era perceptible en el sistema calcinado. Estas partículas de Ru aparecen en algunos casos junto a las de cobalto, así como asiladas en la superficie del soporte. En cuanto a la distribución de tamaño de partícula se observa un rango relativamente estrecho de entre 6 y 14 nm, con un tamaño medio de partícula de en torno a 10 nm.

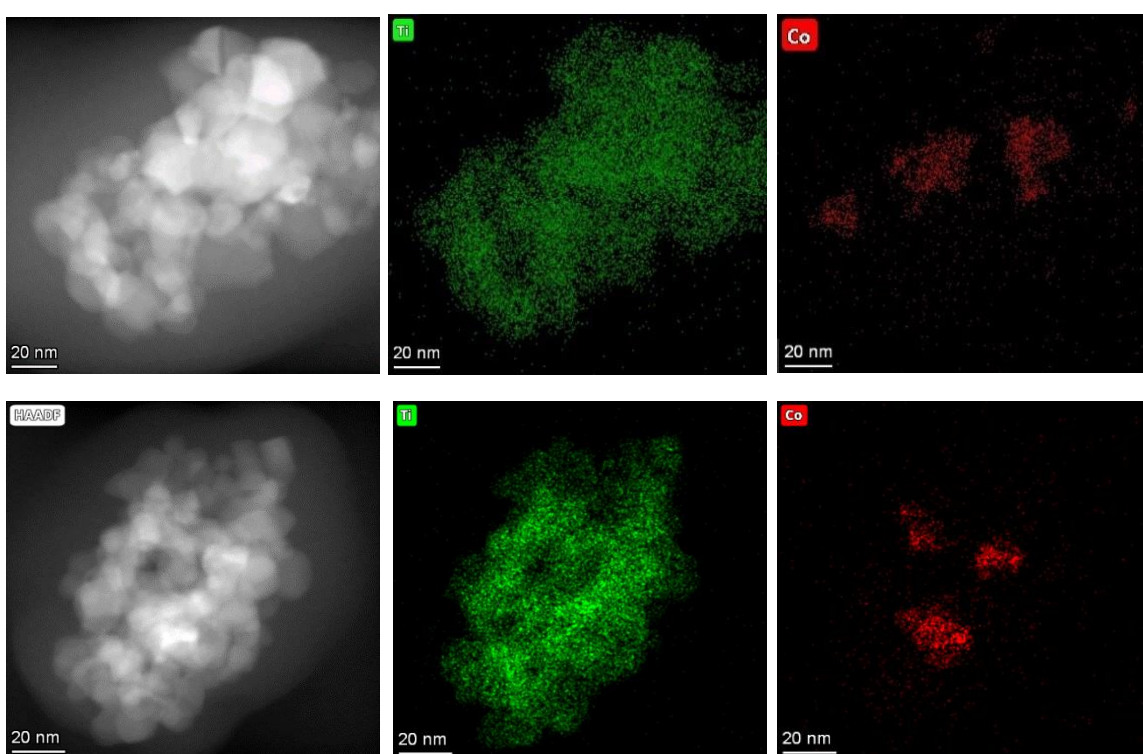


Figura 6.6 Imágenes HAADF-SETM de los sistemas calcinados Co/P90 (arriba) y CoRu/P90 (abajo).

Las imágenes obtenidas tras el tratamiento de reducción a alta temperatura (400 °C) (**Figura 6.8**), muestran como esta temperatura provoca en el sistema monometálico una sinterización parcial de las partículas de Co, aumentando notablemente el tamaño de las mismas hasta un rango de entre 30 y 50 nm, observándose incluso algunas partículas de hasta 60 nm de diámetro. Un efecto similar, aunque mucho menos acusado, se observa en el sistema bimetálico. Estas claras diferencias en el tamaño de partícula entre ambos sistemas muestran cómo, además del aumento en la reducibilidad, la adición de Ru mejora significativamente la resistencia a la sinterización de las partículas de cobalto, mejorando

por tanto la dispersión de la fase de Co^0 en el sistema reducido a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente, es interesante observar como la distribución de la fase de Ru en estas condiciones es similar a la observada tras la reducción a $260\text{ }^\circ\text{C}$, con un tamaño medio de partícula de 9.5 nm (**Figura 6.8**).

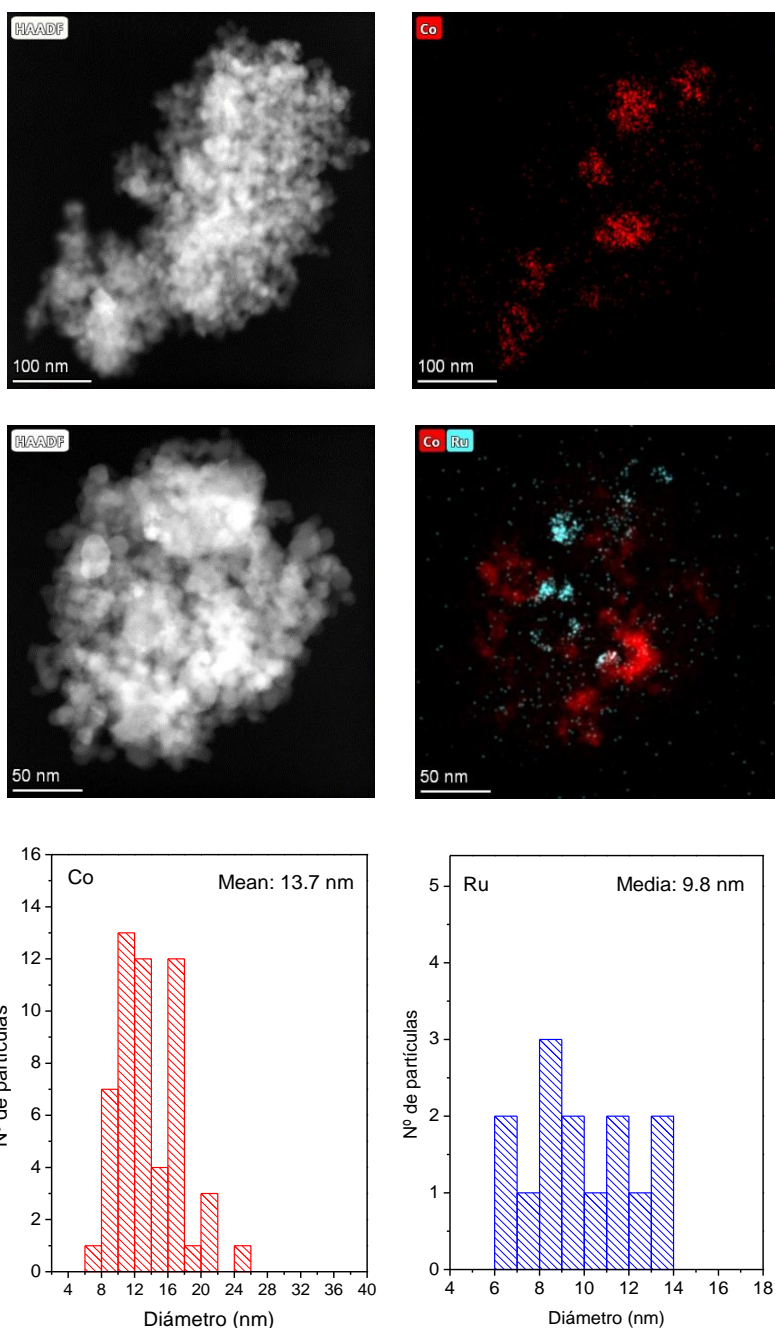


Figura 6.7 Imágenes HAADF-STEM de los sistemas reducidos a $260\text{ }^\circ\text{C}$ Co/P90 (arriba) y CoRu/P90 (abajo) e histograma de distribución de tamaño de partícula para el sistema CoRu/P90.

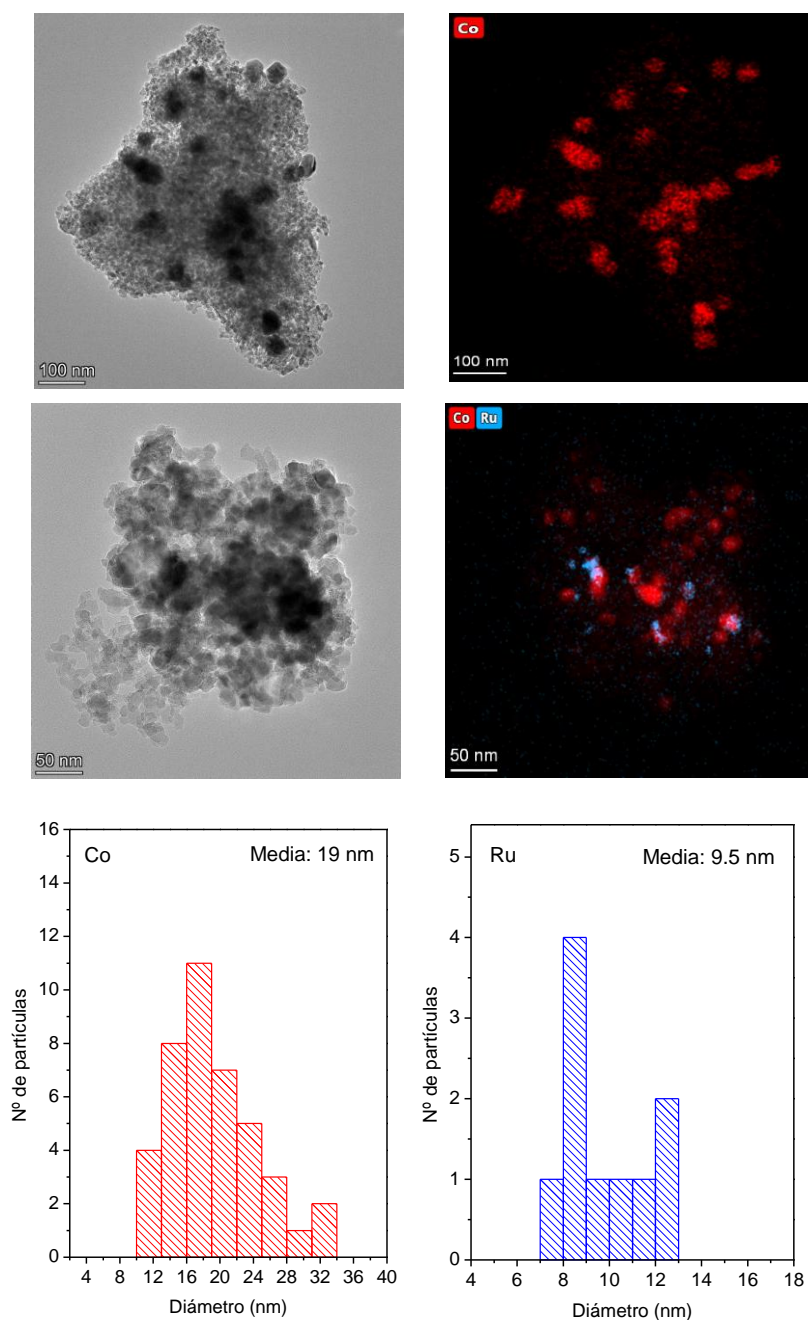


Figura 6.8 Imágenes STEM de los sistemas reducidos a 400 °C Co/P90 (arriba) y CoRu/P90 (abajo) e histograma de distribución de tamaño de partícula para el sistema CoRu/P90.

Para confirmar esta mejora en la dispersión de la fase de Co⁰ en el sistema bimetalico se llevó a cabo un estudio de quimisorción volumétrica de H₂ en ambos catalizadores tras los respectivos tratamientos de reducción a temperaturas de 260 °C y 400 °C durante 13h. Las isothermas obtenidas se representan en la **Figura 6.9**. El % de dispersión de la fase de Co⁰ (**Tabla 6.3**) se calculó teniendo en cuenta la masa de catalizador utilizada para el experimento, la cantidad de hidrógeno adsorbido por el

mismo, el cobalto total presente en los sistemas obtenido a través de ICP (**Tabla 6.1**) y el grado de reducción del cobalto en las condiciones dadas, calculado mediante TPR, tal y como se indicó anteriormente.

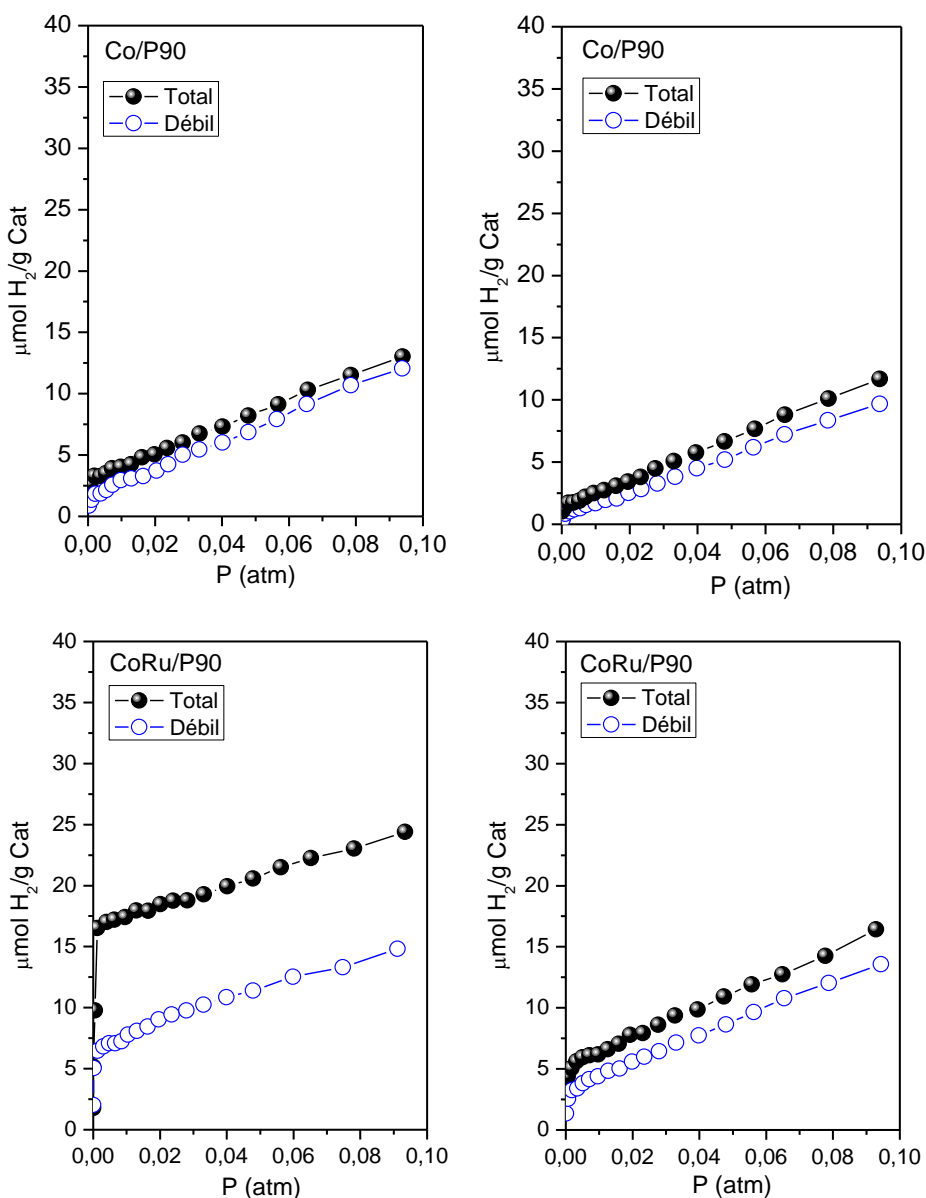


Figura 6.9 Isotermas de adsorción obtenidas mediante quimisorción volumétrica de H₂ para los sistemas catalíticos Co/P90 (arriba) y CoRu/P90 (abajo) reducidos a 260 °C (panel izquierdo) y 400 °C (panel derecho).

Así, y teniendo en cuenta estos datos de reducción de la fase de cobalto (96 % en el sistema bimetalico por un 45 % en el monometalico), los resultados de quimisorción muestran un valor de dispersión en el sistema bimetalico del 2.2 %, por un 1.3 % para el

sistema monometálico. Se puede concluir, por tanto, que en condiciones de reducción suave a 260 °C, la presencia de rutenio provoca además de una notable mejoría en la reducibilidad del cobalto, un aumento considerable en su dispersión, lo que concuerda con lo observado previamente en los experimentos de microscopia.

Por otro lado, el tratamiento de reducción a alta temperatura (400 °C) provoca una fuerte disminución en la dispersión de la fase de cobalto, que en el caso del sistema bimetálico cae del 2.2 % a un 0.5 %. Esta importante disminución, observada asimismo en el sistema monometálico (de 1.3 a 0.2 %), puede relacionarse con la aparición del efecto SMSI, tal y como ya se discutió en el *capítulo 3*. A pesar de los bajos valores obtenidos, el catalizador bimetálico presenta un porcentaje de dispersión notablemente mayor que el sistema monometálico, lo que puede deberse al menor tamaño de partícula observado para el sistema CoRu/P90 en estas condiciones (**Figura 6.8**), aunque no puede descartarse un menor impacto del efecto SMSI en este sistema.

Tabla 6.3 Grado de reducción del cobalto a Co⁰ y dispersión de la fase reducida para los sistemas Co/P90 y CoRu/P90.

Catalizador	Grado de reducción a Co ⁰ (%)		Dispersión Metálica (%) ^b	
	Red 260 °C	Red 400 °C	Red 260 °C	Red 400 °C
Co/P90	45	98	1.3	0.2
CoRu/P90	96	100	2.2	0.5

^a Porcentaje de reducción a Co⁰, tras los diferentes tratamientos de reducción, calculado mediante TPR.

^b Dispersión metálica del Co⁰ calculada por quimisorción de H₂.

6.3 Estudio de la actividad catalítica

Las prestaciones catalíticas en la reacción de Fisher-Tropsch de ambos sistemas, mono y bimetalico, se evaluó tras ser los catalizadores sometidos a los tratamientos de reducción a 260 °C y 400 °C (**Figura 6.10 y Tabla 6.4**).

Tabla 6.4 Datos de conversión de CO y selectividad en la reacción de FT para los diferentes sistemas catalíticos tras reducción a 260°C y 400°C durante 13 h.

Catalizador	T ^a de reducción (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)			
			CH ₄	C2-C4	C5+	CO ₂
Co/P90	260	9	19	23	51	7
	400	1	25	24	47	4
CoRu/P90	260	70	28	24	44	4
	400	32	23	24	51	2

Tras el tratamiento de reducción a baja temperatura (260 °C) se observan grandes diferencias en el rendimiento de ambos catalizadores. Así, el catalizador monometálico presenta un máximo de conversión a tiempos cortos de reacción, seguido de un proceso de desactivación significativo y progresivo durante todo el tiempo de reacción (TOS), sin llegar a alcanzar el denominado estado pseudoestacionario. Esta desactivación podría ser causada por la deposición progresiva de coque y/o por la formación de especies oxídicas inactivas, como ya se discutió en capítulos anteriores. Al final del experimento (6 h en reacción) el sistema presenta un 9 % de conversión. Por el contrario, y aunque el catalizador bimetalico presenta un periodo inicial de desactivación similar, este sistema llega a estabilizarse, alcanzado una actividad estable tras 4 h en condiciones de reacción. Al final del experimento el sistema presenta un 70 % de conversión, mejorando notablemente la actividad con respecto al sistema monometálico. En lo que respecta a la selectividad, no se observan grandes diferencias entre ambos sistemas, siendo mayoritaria la producción de hidrocarburos pesados C5+ (51-44 %), con valores muy inferiores de producción de metano (19-28 %). Se puede concluir por tanto que la mejora en la reducibilidad y la dispersión provocada por la adición de pequeñas cantidades de Ru,

mejora drásticamente el rendimiento catalítico del sistema de cobalto, con un aumento muy significativo de la conversión, sin que se afecte de manera importante la distribución de productos, mayoritariamente hacia hidrocarburos C₅+ (**Tabla 6.4**).

El tratamiento de reducción a alta temperatura (400 °C) provoca cambios muy importantes en ambos sistemas, tanto en lo que respecta a la conversión como a la distribución de productos. Así, el sistema monometálico Co/P90 se muestra prácticamente inactivo a las 6 h en TOS, lo que en principio puede explicarse debido a la aparición el efecto SMSI, tal y como ya se discutió en capítulos anteriores. En el catalizador bimetálico CoRu/P90, se observa igualmente una disminución importante de la conversión respecto a la obtenida tras la reducción a baja temperatura, pasando de un 70 % a un 32 %, aproximadamente. Este descenso debe asimismo estar relacionado con el efecto SMSI observado en este sistema, lo que conlleva a una disminución en la dispersión de la fase de Co⁰ (**Tabla 6.3**) y a el cubrimiento parcial de las partículas metálicas por el soporte de titania. En cualquier caso, es de destacar como en el sistema bimetálico la influencia del efecto SMSI es mucho menos importante, lo que probablemente unido a la presencia de partículas de cobalto de menor tamaño (**Figura 6.8**), provoca que, aún en estas condiciones, la actividad del sistema mejore notablemente con la adición de rutenio. En cuanto la selectividad, en el sistema monometálico esta es mayoritaria hacia hidrocarburos ligeros (C₂-C₄), aunque la producción del catalizador es muy baja, ya que este se muestra prácticamente inactivo a las 6 h en reacción. En el sistema bimetálico la selectividad es similar a la observada tras el tratamiento de reducción a 260 °C, produciéndose un ligero aumento hacia los hidrocarburos pesados C₅+ (44 a 51 %) en detrimento de CH₄ (28 a 23 %).

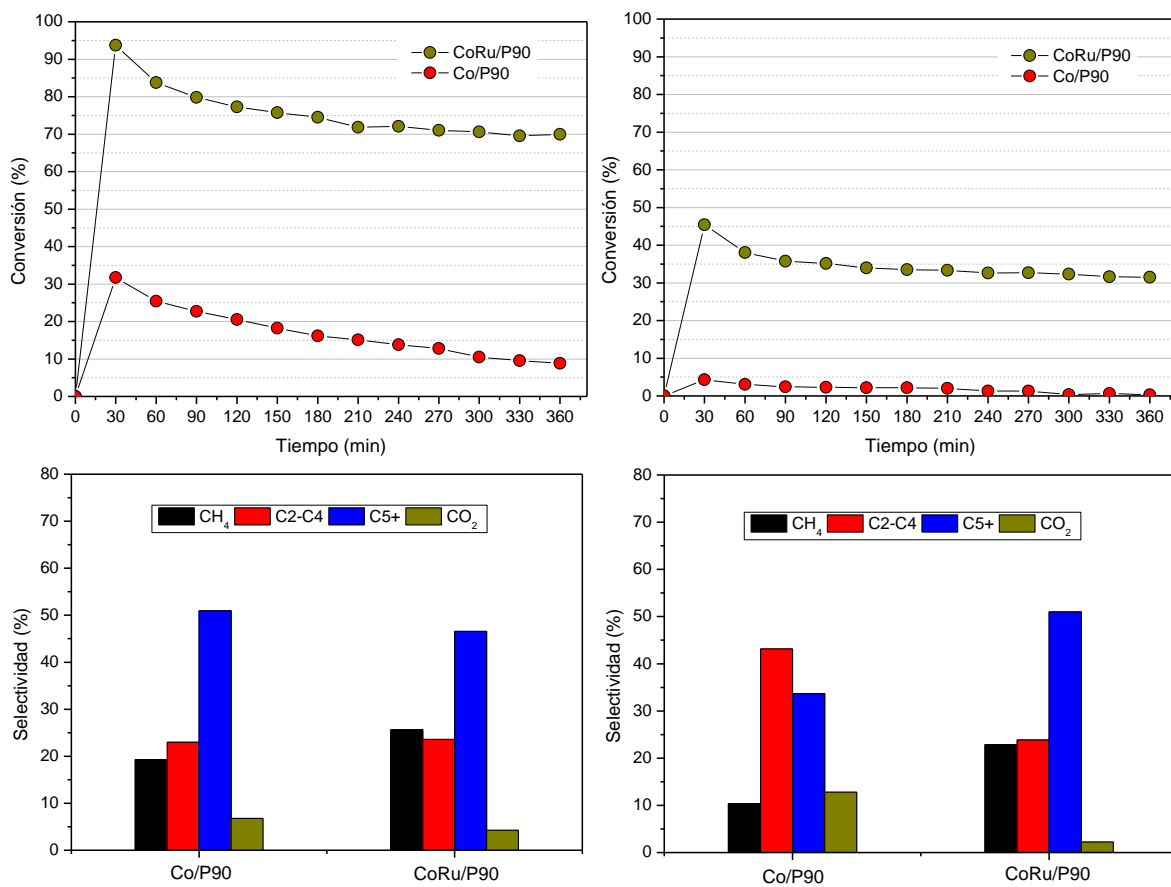


Figura 6.10 Conversión de CO y selectividad en la reacción de FT para los diferentes sistemas catalíticos tras reducción a 260°C (izquierda) y 400°C (derecha) durante 13 h. Condiciones de reacción: 260 °C, 10 bares, GHSV = 4200 h⁻¹ y una relación H₂/CO 2:1.

6.4 Caracterización *in situ/operando* y post reacción

La de caracterización de los sistemas mono y bimetalicos se ha completado con una serie de estudios *in situ/operando* y *post* reacción, con el fin de determinar el estado final de los sistemas catalíticos, y en particular de las fases metálicas activas en la reacción de Fischer-Tropsch.

En la **Figura 6.11** se muestra los DRIFTS obtenidos durante diferentes tratamientos con CO e H₂ para ambos sistemas catalíticos tras ser reducidos en H₂ a 400 °C durante 90 minutos. Para su interpretación, se han tenido en cuenta la asignación de bandas recogidas en la bibliografía, y que de forma resumida se recoge en la **Tabla 6.5**.

Así, tras el tratamiento inicial de la muestra reducida con una mezcla de H₂/CO a la temperatura de reacción (260°C), se observa la aparición para ambos sistemas de una serie de bandas en el rango de 3100-2750 cm⁻¹, que denotan la presencia de grupos metilo y metileno pertenecientes a diversos hidrocarburos, confirmando por tanto la formación de productos de reacción en la superficie de los catalizadores.^{11,12} En concreto, la banda a 3015 cm⁻¹ se debe a la presencia de fase gaseosa de metano, y se asigna a la tensión de los enlaces C-H de esta molécula. Se observa que esta banda solo aparece bajo flujo de CO o H₂/CO a 260 °C, pero desaparece al bajar a temperatura ambiente, ya que los sistemas no son activos en esas condiciones. Asimismo, en el catalizador bimetalico aparece también un pico a 1302 cm⁻¹ que corresponde a la flexión en los enlaces de la molécula CH₄, confirmando así la presencia de metano en fase gaseosa a alta temperatura.⁹

Las dos señales más intensas en esta región a 2925 cm⁻¹ y 2855 cm⁻¹ se atribuyen a los modos de vibración asimétrico $\nu_{as}(-CH_2-)$ y simétrico $\nu_s(-CH_2-)$ respectivamente. La señal a mayor frecuencia (2960 cm⁻¹) se atribuye al modo de vibración asimétrico $\nu_{as}(-CH_3)$. Todas estas bandas, indican por tanto la formación de especies hidrocarbonadas, incluyendo especies de formiato adsorbidas, como productos de la reacción de Fischer-Tropsch. Es de destacar que la mayor intensidad de estas bandas en el sistema bimetalico CoRu/P90, indican de nuevo la mayor actividad catalítica de este sistema, tal y como se observó en los experimentos de reactividad presentados en la **Figura 6.10**.

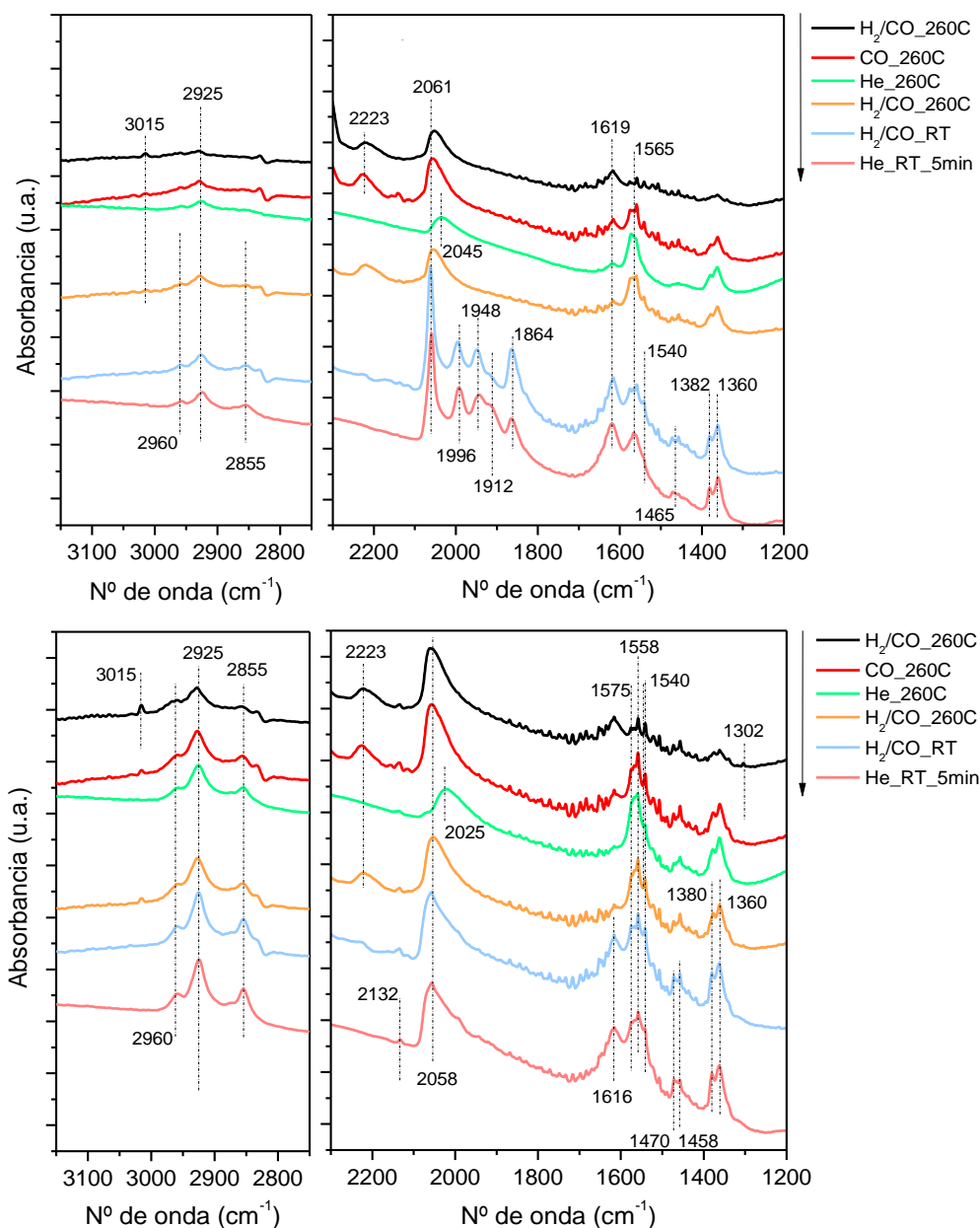


Figura 6.11 Evolución de los espectros DRIFTS *in operando* tras reducción a 400°C durante 90 min para el sistema Co/P90 (arriba) y CoRu/P90 (abajo).

Relacionadas con estas, aparecen otra serie de bandas a menor frecuencia (1700-1300 cm^{-1}) que evolucionan a medida que aumenta el tiempo de exposición a la corriente gaseosa, y que se relacionan con otras especies que pueden actuar como intermedios de reacción. Así, la banda a 1565 cm^{-1} que aparece en el sistema monometálico, y que se divide en hasta tres bandas en el sistema bimetálico, junto con la banda que aparece en torno a 1470 cm^{-1} , se atribuyen a las vibraciones asimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y simétricas

$\nu_s(\text{COO}^-)$ de especies de carboxilatos que se depositan en el soporte como resultado de un proceso de carbonatación.^{13,14,15,16} Por otro lado, las bandas que aparecen en la región de 1380-1360 cm^{-1} , pueden estar asociadas con las vibraciones simétricas y asimétricas de carbonatos mono y bidentados adsorbidos en la superficie del soporte de titania, y que coinciden en posición con las bandas correspondientes a especies de formiato e incluso con la formación de especies de hidrocarburos intermedios (C_xH_y) por la hidrogenación del CO.¹⁷

Las bandas situadas en el rango aproximado de 2100-1850 cm^{-1} se atribuyen a la formación de carbonilos de cobalto.¹⁸ De acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía, las bandas a mayor frecuencia ($> 2000 \text{ cm}^{-1}$) están asociadas a la formación de complejos lineales de cobalto $\text{Co}^n\text{-CO}$, mientras que las de menor frecuencia ($< 2000 \text{ cm}^{-1}$) se asocian a la interacción de la molécula de CO con sitios superficiales de cobalto metálico con defectos, o bien, con la adsorción del CO en configuraciones tipo puente con el metal.^{19,20} Asimismo, el estado de oxidación del metal afecta de forma importante a la posición en energía de estas bandas, ya que la retrodonación π hacia la molécula de CO aumenta a medida que lo hace el grado de oxidación, disminuyendo la frecuencia de la banda correspondiente. En nuestro caso, en ambos sistemas se observa una banda ancha en torno a 2060 cm^{-1} , correspondiente por tanto a la formación de un carbonilo de cobalto lineal en el que el cobalto se encuentra parcialmente oxidado ($\text{CO-Co}^{\delta+}$). La intensidad de esta banda es también mayor en el catalizador bimetalico, lo que denota una mayor cantidad de CO adsorbido para este sistema en las condiciones de reacción. En el sistema CoRu/P90 se detecta también una banda poco intensa a 2132 cm^{-1} , que no se observa en el sistema monometalico, y que se asigna a especies de CO adsorbidas en Ru parcialmente oxidado ($\text{CO-Ru}^{\delta+}$).²¹

La mayor parte de las especies detectadas están adsorbidas irreversiblemente, dado que el tratamiento 260°C en He no modifica sustancialmente los espectros de IR, exceptuando la región de carbonilos metálicos, cuya banda se desplaza a menor frecuencia, ahora centrada a 2045 cm^{-1} , y que correspondería a especies de cobalto completamente reducidas (CO-Co^0), lo que evidencia el carácter más reversible de las especies adsorbidas sobre cobalto parcialmente oxidado ($\text{CO-Co}^{\delta+}$). Este hecho indica que son estas especies de $\text{Co}^{\delta+}$ las que con mayor probabilidad forman los centros activos

en la reacción de Fischer-Tropsch, de acuerdo con el bien conocido Principio de Sabatier.²²

Tabla 6.5. Resumen de asignación de bandas

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
3015 y 1302	Tensión y flexión respectivamente de los enlace C-H molécula de metano en fase gaseosa
2960	Vibración asimétrica del grupo -CH ₃
2925 y 2855	Vibración asimétrica y simétrica respectivamente del grupo -CH ₂ -
2130	CO-Ru ^{δ+}
~2060	CO-Co ^{δ+}
~2000	CO-Co ⁰
1998-1912	Policarbonilos adsorbidos en clústeres de Co
1900-1850	Carbonilo de cobalto tipo puente
1570-1470	Carboxilatos
1468	Flexión de los enlaces del grupo -CH ₂ -
1380-1360	Carbonatos de titanio mono y bidentados y/o formiatos

Al descender hasta temperatura ambiente en presencia de la mezcla de reacción CO/H₂, condiciones en las que se favorece la formación de las especies superficiales más lábiles, el comportamiento de ambos sistemas catalíticos es muy diferente. Así, en el sistema monometálico la región de carbonilos metálicos se modifica radicalmente, apareciendo junto con la banda a 2060 cm⁻¹, ahora más aguda, todo un grupo de bandas situadas a frecuencias inferiores a 2000 cm⁻¹. Estas bandas se asignan a la formación de carbonilos de cobalto en configuraciones tipo puente, sin descartar la posible formación de policarbonilos adsorbidos en clústeres de cobalto de baja nuclearidad.²⁰ Por el contrario, en el catalizador bimetalico se mantiene la forma de la banda, evidenciando la formación exclusiva de especies de carbonilos lineales en este sistema, siendo prácticamente indetectable la formación de especies puente (Co-CO-Co). Este hecho puede relacionarse, bien con la presencia de partículas metálicas de menor tamaño, de acuerdo con lo observado previamente por microscopía electrónica (**Figura 6.8**), y/o la presencia de fases bimetalicas Co-Ru, incapaces de estabilizar estas especies puente (Co-

CO-Ru). Todo ello estaría relacionado con la mayor actividad observada en el sistema bimetálico.²³

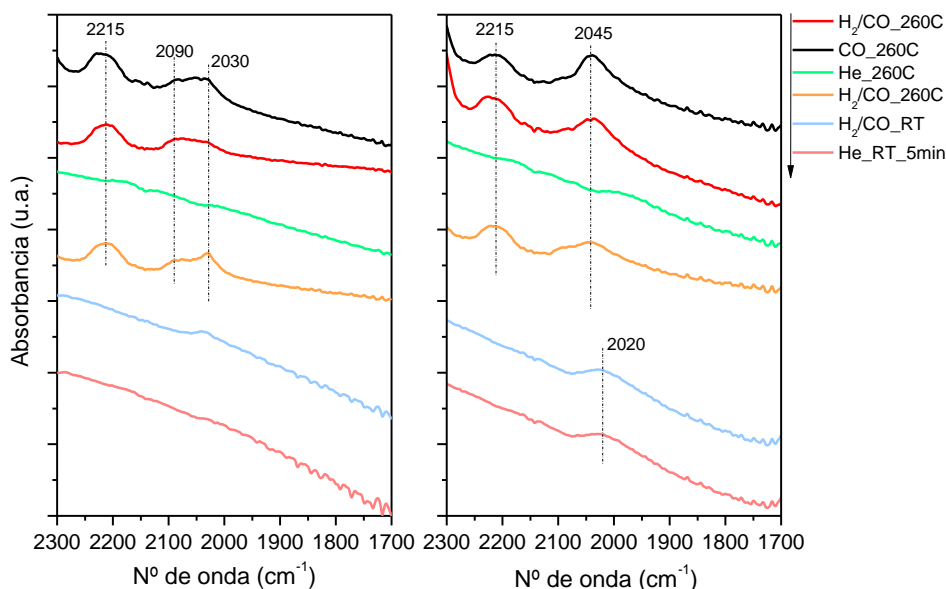


Figura 6.12 Evolución de los espectros DRIFTS *in operando* tras reducción a 400°C durante 13 h para el sistema Co/P90 (panel izquierdo) y CoRu/P90 (panel derecho).

Por último, se ha realizado un experimento DRIFTS similar al anterior tras un tratamiento de reducción a 400 °C durante 13 h, idéntico al efectuado en las experiencias de actividad catalítica. Los resultados obtenidos, recogidos en la **Figura 6.12** muestran una importante disminución en la intensidad de las bandas en la zona de los carbonilos de cobalto, especialmente en el caso del sistema monometálico Co/P90. Este hecho, que debe estar relacionado con la pérdida de sitios metálicos expuestos en superficie debido al efecto SMSI, pone en evidencia como la presencia de Ru inhibe, al menos parcialmente, este efecto SMSI, aumentando la cantidad de sitios activos, favoreciendo a su vez la formación de partículas de Co metálico de menor tamaño, lo que finalmente redonda en una notable mejora de las prestaciones catalíticas del sistema CoRu/P90 reducido a alta temperatura.

La caracterización de los sistemas soportados en P90 se ha completado mediante un estudio *post mortem* por microscopia electrónica. En este, los catalizadores reducidos a 400 °C durante 13 h y utilizados en la reacción de Fischer-Tropsch, presentan diferencias notables en la estructura de las partículas metálicas de cobalto (**Figuras 6.13**

y 6.14). Como se discutió previamente en el *capítulo 3*, en el catalizador monometálico Co/P90 se observan partículas de Co de menor tamaño que las originales, indicando por tanto que el efecto SMSI favorece la redispersión de los aglomerados de cobalto inicialmente observados (**Figura 6.13**). Este efecto estaría de acuerdo con las observaciones previas de otros autores, así como de nuestro grupo de investigación, en sistemas similares sometidos a condiciones de SMSI.^{24,25} En lo que respecta al sistema bimetalico, aunque se observan igualmente partículas redispersadas de menor tamaño, también es posible detectar otras de mayor tamaño situadas en la superficie del soporte, lo que, de acuerdo con lo expuesto anteriormente, estaría relacionado con un menor impacto del efecto SMSI en este sistema catalítico bimetalico.

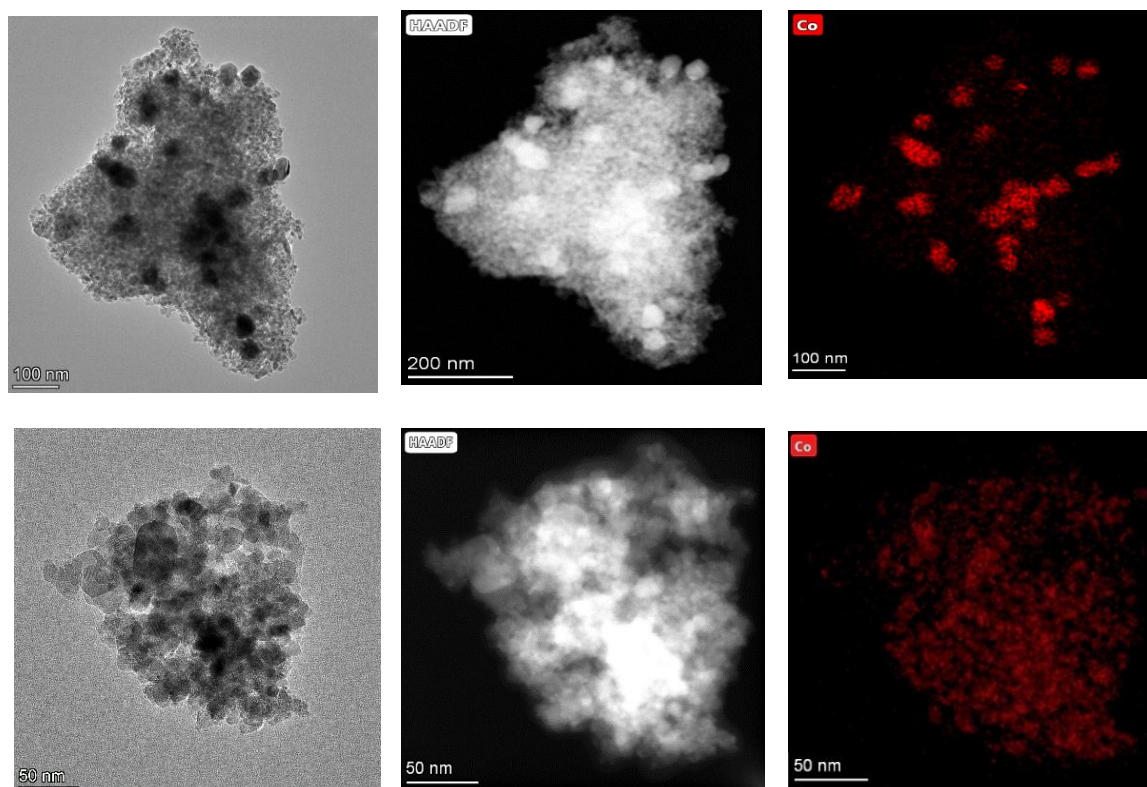


Figura 6.13 Imágenes TEM y HAADF-STEM del sistema Co/P90 reducido a 400 °C (arriba) y tras reacción a 260 °C (abajo).

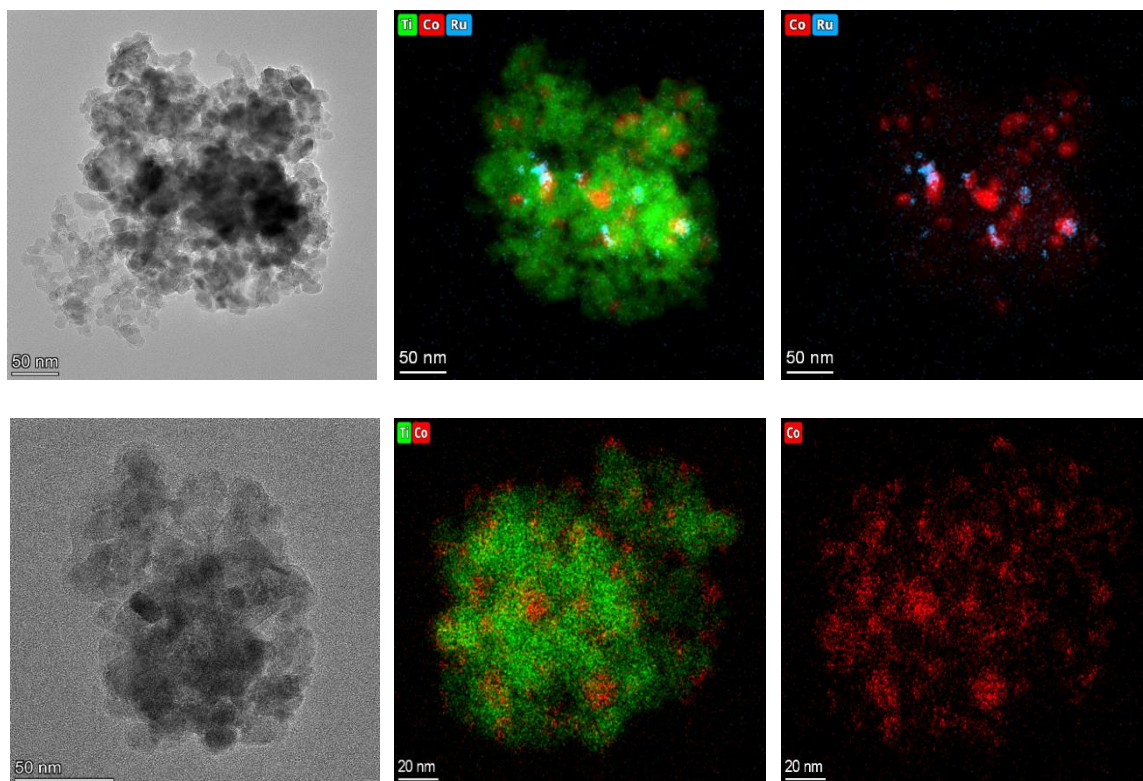


Figura 6.14 Imágenes STEM del sistema CoRu/P90 reducido a 400 °C (arriba) y tras reacción a 260 °C (abajo).

6.5 Conclusiones

En este capítulo se han descrito las modificaciones inducidas por la adición de una pequeña cantidad de rutenio en las propiedades de un sistema monometálico Co/P90, así como la influencia de las mismas en las prestaciones catalíticas.

Así, la adición de Ru mejora de forma importante la reducibilidad del sistema catalítico, modificación que presumiblemente está causada por el efecto *spill over* de H₂, que facilita la formación de especies de hidrógeno atómico altamente reactivas. Como consecuencia de ello, prácticamente todo el cobalto presente en el catalizador se encuentra disponible como Co⁰ al reducir a baja temperatura (260 °C). Este importante aumento en la cantidad de fase activa disponible, así como una mayor dispersión de la misma, hace que el catalizador bimetálico mejore drásticamente la actividad catalítica en condiciones de reducción suave (260 °C), pasando de una conversión de 9 % para el sistema Co/P90 a un 70 % para CoRu/P90, manteniendo unos valores similares de selectividad a hidrocarburos pesados. Junto a esto, es importante asimismo señalar que los resultados obtenidos mediante espectroscopia DRIFT parecen indicar que, además de las especies de Co en estado metálico, también algunas especies de cobalto parcialmente oxidado (Co^{δ+}) actúan como fase activa en la reacción de Fischer-Tropsch.

En condiciones de reducción a alta temperatura (400 °C) el sistema se ve afectado por el efecto SMSI, característico de soportes reducibles como la titania P90. Sin embargo, de nuevo la presencia de Ru modifica el sistema catalítico. Así, de acuerdo con las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica, la presencia de Ru estabiliza las partículas metálicas de Co, evitando su aglomeración al reducir a alta temperatura. Este comportamiento se ve confirmado por los resultados obtenidos mediante DRIFTS *in situ/operando*, que muestran una mayor adsorción de reactivos en los centros activos durante el proceso de reacción, así como una mayor producción de especies de hidrocarburos e intermedios de reacción. En ambas situaciones, se mantienen los valores de selectividad, mayoritaria hacia los productos deseados (C₅+).

Por tanto, el menor impacto del efecto SMSI en el catalizador bimetálico hace que se obtenga un catalizador con mejores prestaciones catalíticas, incluso tras el proceso de reducción a alta temperatura, por lo que se puede concluir que la adición de pequeñas cantidades de Ru (0.5 % en peso) mejora de forma notable el rendimiento del sistema catalítico.

6.6 Referencias Bibliográficas

1. Gholami, Z., Tišler, Z., Rubáš, V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors. *Catal. Reviews* **63**, 3, 512–595 (2020).
2. Suo, Y., Yao, Y., Zhang, Y., Xing, S., Yuan, Z. Y. Recent advances in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.* **115**, 92–119 (2022).
3. Eliseev, O. L., Tsapkina M. V. Lapidus A. L. Promotion of cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis with alkali metals. *Kinet. Catal.* **54**, 207–212 (2013).
4. Eliseev, O. L., Tsapkina, M. V, Lapidus, A. L. Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts with Alkaline Earth Metal Additives. *Khimiya Tverd. Topl.* **50**, 9–12 (2016).
5. Jacobs, G. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **233**, 263–281 (2002).
6. Cook, K. M., Perez, H. D., Bartholomew, C. H., Hecker, W. C. Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **482**, 275–286 (2014).
7. Li, L., Ren, J. Rapid preparation of spinel Co_3O_4 nanocrystals in aqueous phase by microwave irradiation. *Mater. Res. Bull.* **41**, 2286–2290 (2006).
8. Pudukudy, M., Yaakob, Z. Sol-gel synthesis, characterisation, and photocatalytic activity of porous spinel Co_3O_4 nanosheets. *Chem. Pap.* **68**, 1087–1096 (2014).
9. Rabee, A. I. M., Gaid, C. B. A., Mekhemer, G. A. H., Zaki, M. I. Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co_3O_4 . *Mater. Chem. Phys.* **289**, 126367 (2022).
10. Ma, W., Jacobs, G., Keogh, R. A., Bukur, D. B., Davis, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/ Al_2O_3 catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **437–438**, 1–9 (2012).
11. McNab, A. I., Heinze, T., McCue, A. J., Dionisi, D., Anderson, J. A. Quantification of hydrocarbon species on surfaces by combined microbalance-FTIR. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **181**, 65–72 (2017).

12. McNab, A. I., McCue, A. J., Dionisi, D., Anderson, J. A. Quantification and qualification by in-situ FTIR of species formed on supported-cobalt catalysts during the Fischer-Tropsch reaction. *J. Catal.* **353**, 286–294 (2017).
13. Gonugunta, P., Dugulan, A. I., Bezemer, G. L., Brück, E. Role of surface carboxylate deposition on the deactivation of cobalt on titania Fischer-Tropsch catalysts. *Catal. Today* **369**, 144–149 (2021).
14. Schweicher, Bundhoo A., Frennet A., Kruse N., Daly H., Meunier F. C. DRIFTS/MS studies during chemical transients and SSITKA of the CO/H₂ reaction over Co-MgO catalysts. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2248–2255 (2010).
15. Lustemberg, P. G. Insights into the Nature of Formate Species in the Decomposition and Reaction of Methanol over Cerium Oxide Surfaces: A Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 37, 21452–21464 (2015).
16. Datka, J., Sarbak, Z., Eischens, R. P. Infrared Study of Coke on Alumina and Zeolite. *J. Catal.* **145**, 544–550 (1994).
17. Fredriksen, G. R., Blekkan E. A., Schanke D., Holmen A. CO Hydrogenation over Supported Cobalt Catalysts: FTIR and Gravimetric Studies. *Chem. Eng. Technol* **18**, 125–138 (1995).
18. Singh, J. A., Yang N., Liu X., Tsai C., Stne K. H., Johnson B., Koh A. L., Bent S. F. Understanding the Active Sites of CO Hydrogenation on Pt–Co Catalysts Prepared Using Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. C* **122**, 2184–2194 (2017).
19. Davydov, A. A., Coville, N., Borekov, A. K. States of cobalt and iron in catalysts supported on TiO₂ from data of diffuse reflectance IR spectra of adsorbed carbon monoxide. *Russ. Chem. Bull. 11ol* **44**, (1995).
20. Bertella, F., Martínez Feliu Valencia, A. Structural, promotion and metal-support interaction effects in Co/TiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. (2018).
21. María, J. & Carballo, G. Diseño de Catalizadores de Rutenio para la Síntesis Fischer-Tropsch. Memoria para aspirar al grado de DOCTOR. (2012).
22. Torino, P. A brief history of the science of catalysis - I: From the early concepts

- to single-site heterogeneous catalysts Original Article Published with Copyright (2014) by Tekno Science Publisher Citation Information : M . Piumetti : “A brief history of the science of catalysis – I: From the early concepts to single-site heterogeneous catalysts”, *Chimica Oggi - Chemistry Today* - 32(6), 22-27 (2014)
23. Kumar, N., Jothimurugesan, K., Stanley, G. G., Schwartz, V., Spivey, J. J. In Situ FT-IR Study on the Effect of Cobalt Precursors on CO Adsorption Behavior. *J. Phys. Chem. C* **115**, 990–998 (2011).
 24. Caballero, A., Holgado J. P., Gonzalez-delaCruz V., Habas S. E., Herranz T., Salmeron M. In situ spectroscopic detection of SMSI effect in a Ni/CeO₂ system: hydrogen-induced burial and dig out of metallic nickel. *Chem. Commun.* **46**, 1097–1099 (2010).
 25. Gonzalez-DelaCruz, V. M., Holgado, J. P., Pereñíguez, R., Caballero, A. Morphology changes induced by strong metal–support interaction on a Ni–ceria catalytic system. *J. Catal.* **257**, 307–314 (2008).

7. Estudio del efecto promotor del rutenio en sistemas bimetálicos CoRu/Al₂O₃

Capítulo 7. Estudio del efecto promotor del rutenio en sistemas bimetálicos CoRu/Al₂O₃

7.1 Introducción

7.2 Caracterización físico-de los sistemas catalíticos

7.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

7.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos

7.2.3 Estudio de la dispersión metálica

7.3 Estudio de la actividad catalítica

7.4 Caracterización *in situ/operando* y post reacción

7.5 Conclusiones

7.6 Referencias bibliográficas

7.1 Introducción

En el capítulo anterior se han presentado los resultados obtenidos con el sistema CoRu/P90, en el que se pudo comprobar el efecto positivo que provoca la adición de rutenio como promotor del sistema monometálico de cobalto depositado en un soporte reducible como la titania. Las modificaciones provocadas por el rutenio en la reducibilidad del sistema y la dispersión de la fase de cobalto tuvieron una relación directa con la mejora observada en las prestaciones catalíticas del sistema. Continuando con ello, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos con un sistema análogo de CoRu, en este caso depositado en un soporte de alúmina, y cuyo sistema monometálico Co/Al₂O₃ fue analizado en el *capítulo 3* de la presente Tesis. Para ello, se ha llevado a cabo la síntesis de dos sistemas catalíticos bimetálicos de CoRu/Al₂O₃, con una carga nominal de 10 % en peso de Co y dos cargas diferentes de Ru del 0.5 % y 1 % en peso respectivamente, y con los que se ha podido analizar la influencia del contenido de rutenio en el sistema de Co/Al₂O₃. En ambos sistemas se ha llevado a cabo una completa caracterización físico-química con objeto de conocer las modificaciones inducidas por el rutenio en comparación con el sistema monometálico de Co/Al₂O₃, estudiado anteriormente. Todo ello ha permitido, correlacionar las diferencias observadas entre los distintos sistemas con sus prestaciones catalíticas.

7.2 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

Tanto el catalizador monometálico (Co/Al₂O₃) con un contenido en Co del 10 % en peso, como los sistemas catalíticos bimetálicos con un contenido en Ru del 0,5 % (Co0.5Ru/Al₂O₃) y del 1 % (Co1Ru/Al₂O₃), fueron calcinados a 400 °C y caracterizados mediante fisisorción de N₂, quimisorción de H₂, XRD, ICP, TPR, XPS, STEM y DRIFTS. Los resultados obtenidos se presentan y discuten a continuación.

7.2.1 Determinación de propiedades estructurales y texturales

Los resultados obtenidos mediante XRD para el soporte de Al₂O₃ y los diferentes sistemas catalíticos calcinados se representan en la **Figura 7.1**. El difractograma obtenido para el soporte revela la presencia de una estructura cúbica de γ -Al₂O₃ (grupo espacial *Fd3m*, JCPDS: 29-0063). En los tres sistemas catalíticos se observan, además de los picos correspondientes al soporte de alúmina, una serie de picos centrados a 19, 31, 37, 45, 59 y 65° que pueden atribuirse a la fase espinela de cobalto (Co₃O₄)^{1,2} (JCPDS: 1-074-1657). Es importante señalar que, debido a la fuerte interacción que se da entre la fase metálica y la alúmina en este tipo de sistemas al calcinar a altas temperaturas, no puede descartarse la formación de una fase superficial de aluminato de cobalto (CoAl₂O₄) de estructura espinela. Aunque el patrón de difracción de ambas fases de cobalto es similar, no resultando fácil discernir entre ambas, la ausencia de un pequeño pico a 49.2° que se corresponde con el plano (331), característico de la fase de aluminato³, hace pensar que el cobalto presente en el sistema se encuentra como Co₃O₄, al menos de forma mayoritaria. Es interesante señalar que los picos de esta fase de espinela aumentan su anchura a medida que aumenta el contenido en rutenio. Este hecho, indica una mayor cristalinidad de esta fase en la muestra monometálica, con respecto a los sistemas bimetálicos. Por tanto, podríamos inferir presumir que la presencia de rutenio da lugar a partículas de óxido de cobalto de menor tamaño, efecto que se hace más intenso con mayores contenidos de este segundo metal. De hecho, el cálculo de tamaño medio de cristalito realizado mediante la fórmula de Scherrer, aplicada en la reflexión (311) que se corresponde con el pico situado a 37.6° de la fase Co₃O₄, confirma un menor tamaño de cristalito en la fase de cobalto a medida que aumenta la cantidad de rutenio (**Tabla 7.1**). Asimismo, es importante señalar que en ningún caso se han observado reflexiones

asociadas a fases de rutenio, probablemente debido a que la pequeña cantidad de este metal en el sistema se encuentre por debajo del límite de detección de esta técnica.

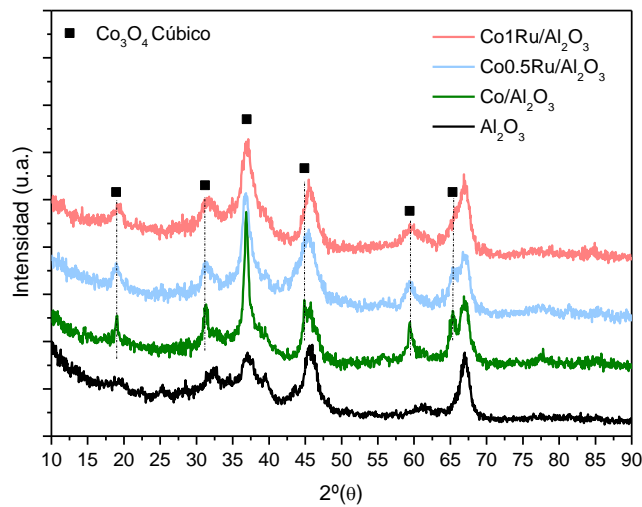


Figura 7.1 Diagramas de difracción de rayos-X obtenidos para el soporte Al₂O₃ y los sistemas Co/Al₂O₃, Co0.5Ru/Al₂O₃ y Co1Ru/Al₂O₃ tras el tratamiento de calcinación.

El estudio de caracterización estructural se ha ampliado mediante una serie de experimentos de espectroscopia Raman en el rango de 100-1000 cm⁻¹ (**Figura 7.2**). Como ya se discutió en el *capítulo 3*, la alúmina es inactiva en Raman, por lo que no puede detectarse a través de esta técnica. Sin embargo, el análisis de los catalizadores reveló información sobre la fase de cobalto presente en los sistemas. Así, en todos los catalizadores se observan bandas a 195, 472, 523, 612 y 680 cm⁻¹ que se atribuyen respectivamente a los modos de vibración F_{2g}, E_g, F_{2g}, F_{2g} y A_{1g} de la fase Co₃O₄.⁴ De nuevo, y confirmando lo observado previamente mediante XRD, puede descartarse la posibilidad de formación de una fase de aluminato superficial CoAl₂O₄, ya que esta presenta dos picos característicos a 412 y 735 cm⁻¹ que pueden usarse para detectar claramente la formación de aluminato de cobalto en superficie,^{5,6} los cuales no se observan en los espectros obtenidos para nuestros sistemas. Por último, es interesante destacar el desplazamiento a menor número de onda de la banda principal, correspondiente al modo de vibración A_{1g}, a medida que aumenta la cantidad de rutenio en el sistema (**Figura 7.2, derecha**). De acuerdo con la bibliografía, este desplazamiento al rojo, que se hace más acusado al aumentar la cantidad de Ru, puede asignarse a la distorsión de la red de Co₃O₄ debido a la inserción de cationes de rutenio y/o al aumento de dispersión de la misma observado mediante XRD.⁷

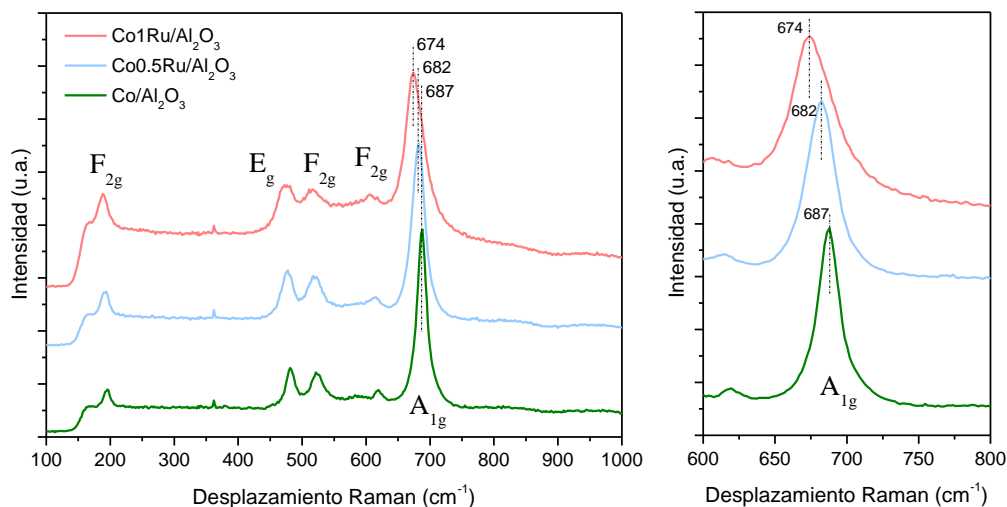


Figura 7.2 Espectros Raman obtenidos para los catalizadores tras tratamiento de calcinación y detalle del pico correspondiente a la vibración A_{1g} .

Las isothermas de adsorción de N_2 y la distribución de tamaño de poro se muestran en la **Figura 7.3**. Las propiedades texturales derivadas de estas isothermas se recogen en la **Tabla 7.1**. Todos los sistemas estudiados presentan isothermas de adsorción de Tipo III, típicas de sólidos macroporosos en los que el adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, con lo cual una vez adsorbida una molécula, ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba, conduciendo a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas por monocapa y partes cubiertas con multicapa. En estas isothermas, a presiones relativas altas (> 0.85), se observa un rápido aumento en la cantidad de N_2 adsorbido, característico de la presencia de grandes mesoporos y macroporos en el soporte. A partir de estas isothermas, se ha determinado un valor para la superficie específica BET del soporte de $118 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que se mantiene prácticamente constante tras la adición de los metales, especialmente en el caso del catalizador $\text{Co1Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este hecho podría estar relacionado con un menor tamaño de óxidos de cobalto presentes en este sistema. Cabe destacar que la cantidad de cobalto total presente en los sistemas, obtenida mediante ICP, es muy similar.

Tabla 7.1 Propiedades texturales para el soporte Al₂O₃ y los sistemas Co/Al₂O₃, Co0.5Ru/Al₂O₃ y Co1Ru/Al₂O₃ tras el tratamiento de calcinación.

Muestra	Co wt% ^a	Tamaño de cristalito (nm) ^b	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)
Al ₂ O ₃	-	-	118	0.24	25
Co/Al ₂ O ₃	10	17	107	0.58	24
Co0.5Ru/Al ₂ O ₃	10.5	11	105	0.54	28
Co1Ru/Al ₂ O ₃	10	7	116	0.58	22

^aObtenido mediante ICP.

^bCalculado a través de la fórmula de Scherrer.

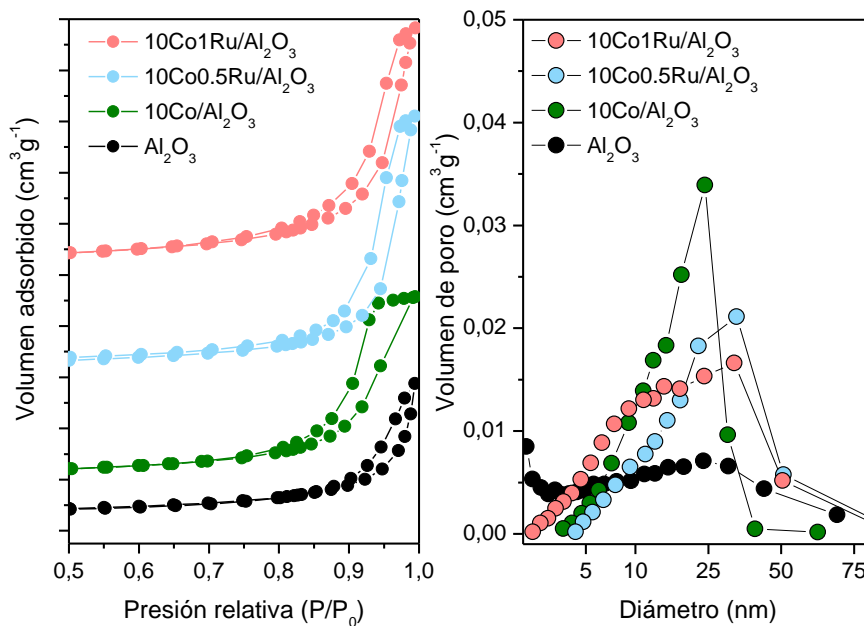


Figura 7.3 Isotherma de adsorción (izquierda) y distribución de tamaño de poro (derecha) para el soporte y los catalizadores Co/Al₂O₃, Co0.5Ru/Al₂O₃ y Co1Ru/Al₂O₃.

7.2.2 Estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos

La reducibilidad de los sistemas catalíticos se estudió mediante reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2 -TPR). Los correspondientes perfiles de reducción obtenidos se presentan en la **Figura 7.4**. Como ya se discutió en el *capítulo 3*, el sistema monometálico Co/Al_2O_3 presenta un perfil de reducción con dos regiones diferenciadas.^{8,9} Así, se observa un primer proceso de reducción por debajo de $500\text{ }^\circ\text{C}$ que se asocia con la reducción en etapas de forma secuencial de la fase bulk de Co_3O_4 a Co^0 ($Co_3O_4 \rightarrow CoO$; $CoO \rightarrow Co^0$). El segundo proceso de reducción a temperaturas superiores, y que supone el mayor consumo de H_2 , se asocia a la reducción de especies de cobalto que presentan una fuerte interacción con la alúmina. Por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ solo se observa un pequeño proceso de reducción que representa solo el 5 % del área total de consumo de H_2 , y que de acuerdo con la bibliografía podría corresponder a una fase de aluminato de cobalto ($CoAl_2O_4$), que en cualquier caso sería minoritaria.^{9,10,11}

La adición de rutenio provoca cambios importantes en el perfil de reducción, similares a los observados en los catalizadores soportados en P90 (*capítulo 6*). Así, en ambos sistemas bimetalicos se observa un notable desplazamiento del perfil reducción a menores temperaturas, siendo mayor a medida que aumenta la cantidad de Ru en el sistema. Este desplazamiento, observado en otros sistemas bimetalicos, se relaciona con el denominado efecto *spill over*, característicos de algunos metales nobles, entre ellos el Ru.¹² De esta forma, el rutenio adsorbería disociativamente las moléculas de H_2 , que posteriormente difundirían en forma atómica sobre la superficie del soporte, favoreciendo la reducción de las partículas de óxidos de cobalto a Co^0 . Es interesante asimismo señalar que en sistemas bimetalicos no se observan procesos de reducción por encima de $500\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica la ausencia de fases de cobalto en fuerte interacción con el soporte como el aluminato de cobalto ($CoAl_2O_4$).

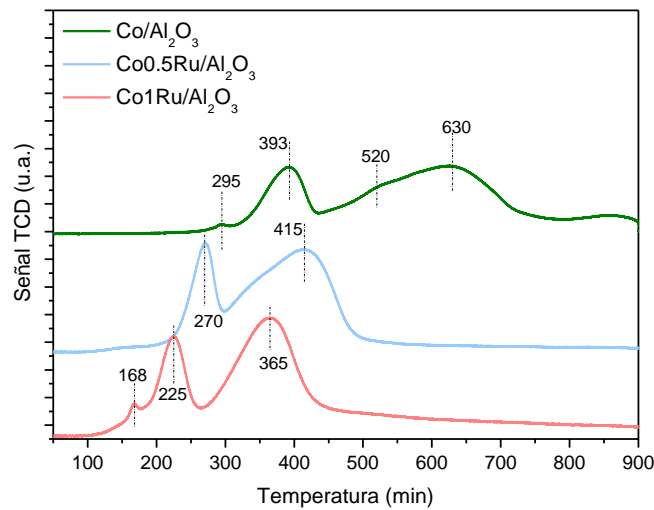


Figura 7.4 Perfil de reducción a temperatura programada de los diferentes sistemas calcinados.

Tal y como se ha hecho en los sistemas bimetálicos depositados en titanía (*capítulo 6*), se han llevado a cabo una serie de experimentos complementarios de TPR en condiciones próximas a las utilizadas en los experimentos de actividad catalítica, realizando previamente reducciones en flujo de H₂ durante 13 h a 260 °C y 400 °C, respectivamente (**Figura 7.5**). De esta forma, y por comparación con los perfiles de reducción generales, se han podido determinar el porcentaje de Co⁰ al inicio de la reacción catalítica, que se presentaran en un apartado posterior de este capítulo (**Tabla 7.2**).

Así, tras la reducción a 400 °C, el sistema monometálico presenta un porcentaje de reducción a Co⁰ del 93 %, valor que aumenta prácticamente al 100 % en el caso de los sistemas bimetálicos. Sin embargo, tras la reducción a 260 °C, las diferencias entre los sistemas mono y bimetálicos son notables. Así, en el catalizador Co/Al₂O₃ solo se produce la reducción de los procesos a más baja temperatura, modificándose solo ligeramente los procesos de reducción a más alta temperatura. No obstante, incluso en este caso se obtiene un porcentaje de reducción considerable, en torno al 40 % del Co total inicialmente presente. En el caso de los sistemas bimetálicos, y como consecuencia del fenómeno de *spill over* mencionado anteriormente, la mayoría del cobalto se reduce en estas condiciones, presentando porcentajes de Co⁰ del 85 % y 82 % para los catalizadores Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ y Co₁Ru/Al₂O₃, respectivamente.

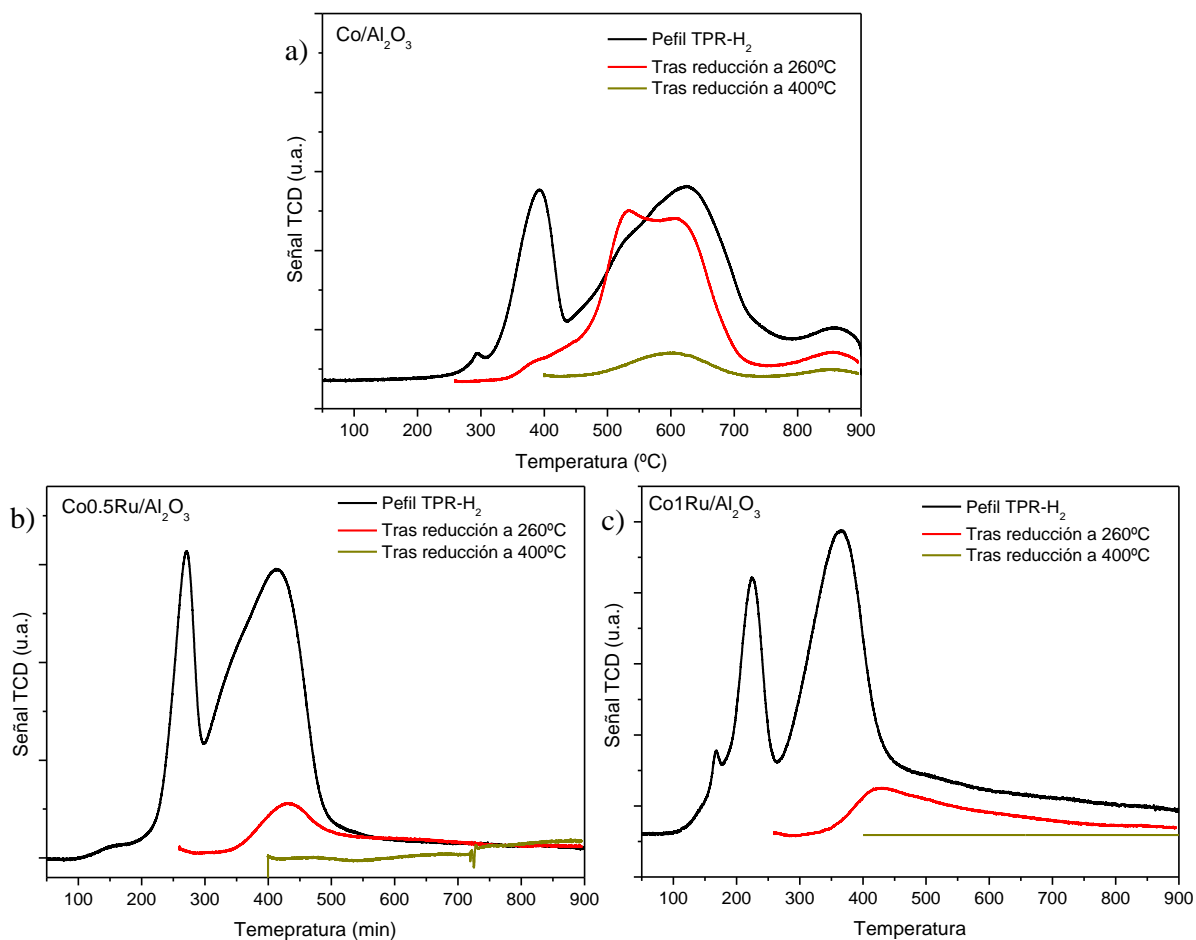


Figura 7.5 Perfil de reducción a temperatura programada de los sistemas (a) Co/Al₂O₃, (b) Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ y (c) Co₁Ru/Al₂O₃ después de reducción a 260 °C y 400 °C.

El estudio de la reducibilidad de los sistemas catalíticos se ha completado mediante una serie de experimentos de XPS *in-situ*, tras los distintos tratamientos de calcinación y de reducción de los catalizadores a 260 °C y 400 °C (**Figura 7.6**). En el caso del sistema monometálico, se observa un desplazamiento en el pico que se atribuye a la fase Co₃O₄ de 780.4 a 780.9 eV, y que se asigna a la reducción parcial de las especies de Co³⁺ presente en la fase espinela original hasta Co²⁺, tal y como ya se discutió en el *capítulo 3*. Tras el tratamiento de reducción de 12 h, se observa la aparición de un hombro centrado a 777.9 eV, y que se corresponde con la presencia de especies reducidas de Co⁰. Una evolución similar, aunque mucho más acusada, se observa en este sistema monometálico tras la reducción a 400 °C, siendo ahora claramente visible la contribución al espectro de las especies de Co⁰ incluso tras 1 h de tratamiento en H₂.

El comportamiento observado en el sistema bimetálico Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ es cualitativamente similar, aunque mucho más acusado. Así, tras la reducción a 400 °C durante 12 h se observa la presencia mayoritaria de especies reducidas de Co⁰.

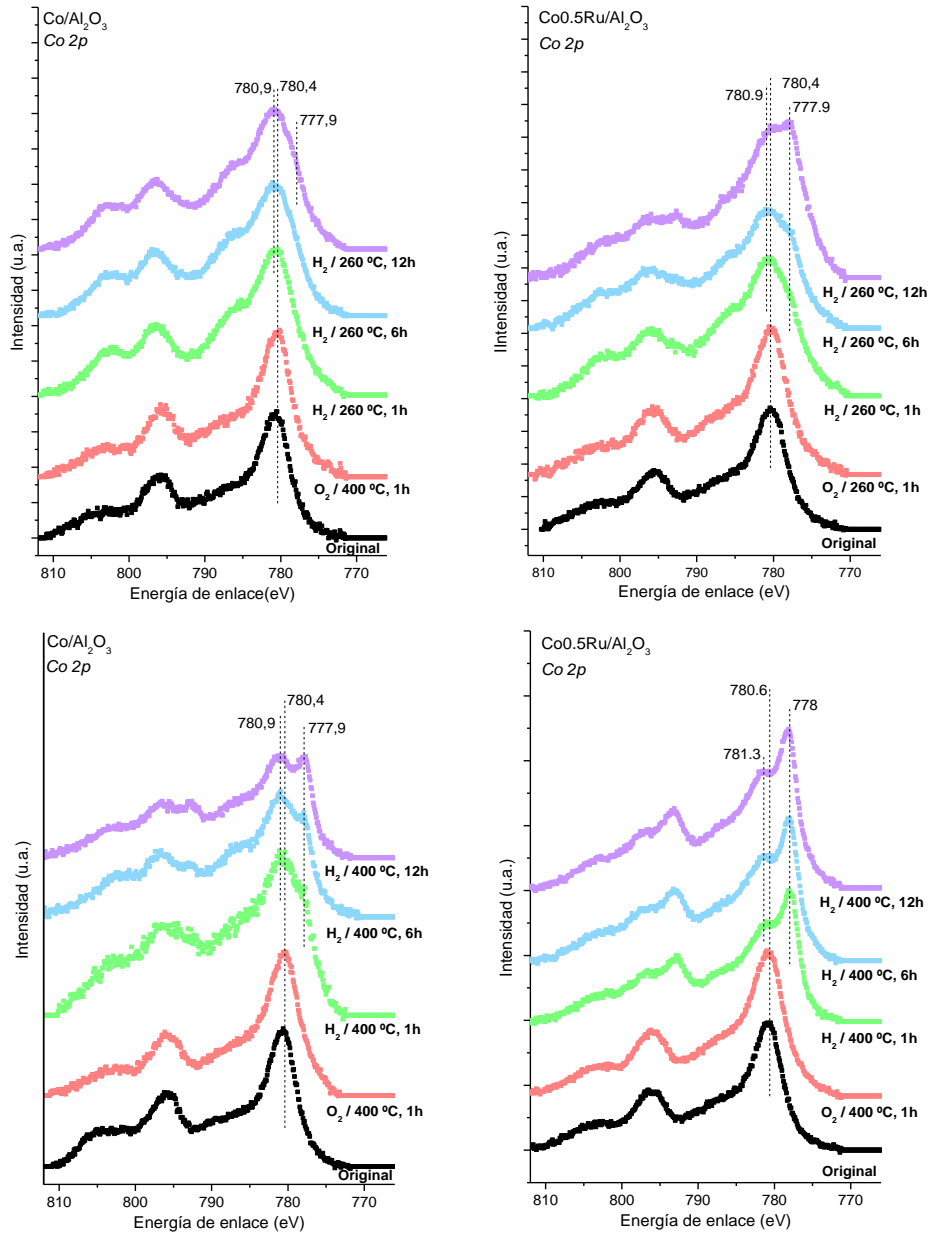


Figura 7.6 Evolución de la señal Co_{2p} obtenida por XPS durante el tratamiento de reducción a 260 °C (arriba) y 400 °C (abajo) para los catalizadores Co/Al₂O₃ (panel izquierdo) y Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ (panel derecho).

En lo que respecta al análisis cuantitativo obtenido a partir de los espectros (**Tabla 7.2**), se observa una la relación Co/Al mayor en el sistema bimetálico que en el monometálico, de 0.04 y 0.02 respectivamente. Este hecho podría estar relacionado con

una mayor dispersión de la fase de Co en superficie para el sistema bimetálico. Cabe destacar que, en todos los casos, la relación Co/Al permanece prácticamente constante durante los procesos de reducción, por lo que no parece que la dispersión del cobalto en superficie esté influenciada por la temperatura de reducción

Tabla 7.2 Análisis químico superficial mediante XPS para los sistemas Co/Al₂O₃ y CoRu/Al₂O₃.

Muestra	Co/Al				
	Original	O ₂ 400 °C, 1 h	H ₂ 260 °C, 1 h	H ₂ 260 °C, 6 h	H ₂ 260 °C, 12 h
Co/Al ₂ O ₃ Red 260 °C	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Co/Al ₂ O ₃ Red 400 °C	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03
CoRu/Al ₂ O ₃ Red 260 °C	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
CoRu/Al ₂ O ₃ Red 400 °C	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03

7.2.3 Estudio de la dispersión metálica

Con el objeto de estudiar la dispersión de la fase de cobalto presente en los sistemas catalíticos se llevó a cabo un estudio mediante microscopía electrónica y quimisorción de hidrógeno. Las imágenes HAADF-STEM obtenidas para los sistemas calcinados (**Figura 7.7**) muestran la presencia de partículas de cobalto de tamaños heterogéneos para el catalizador monometálico, que presenta un tamaño medio de partícula de 15 nm. La adición de Ru mejora notablemente la dispersión de estas partículas por toda la superficie

del soporte. Así, las imágenes obtenidas para el sistema Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ muestran la presencia de partículas de entre 4 y 15 nm, con un tamaño medio de 9.8 nm. Por último, el sistema Co₁Ru/Al₂O₃ presenta un rango de tamaños aún más estrecho, con partículas de entre 2 y 6 nm, y un tamaño medio de 4 nm. De nuevo, estos resultados, ponen de manifiesto el notable efecto del rutenio sobre el tamaño y la dispersión homogénea por toda la superficie del soporte de las partículas de cobalto, de acuerdo con lo observado mediante XPS. Cabe destacar que en ningún se detectó la presencia de una fase de Ru, indicando que esta debe encontrarse altamente dispersa en el soporte.

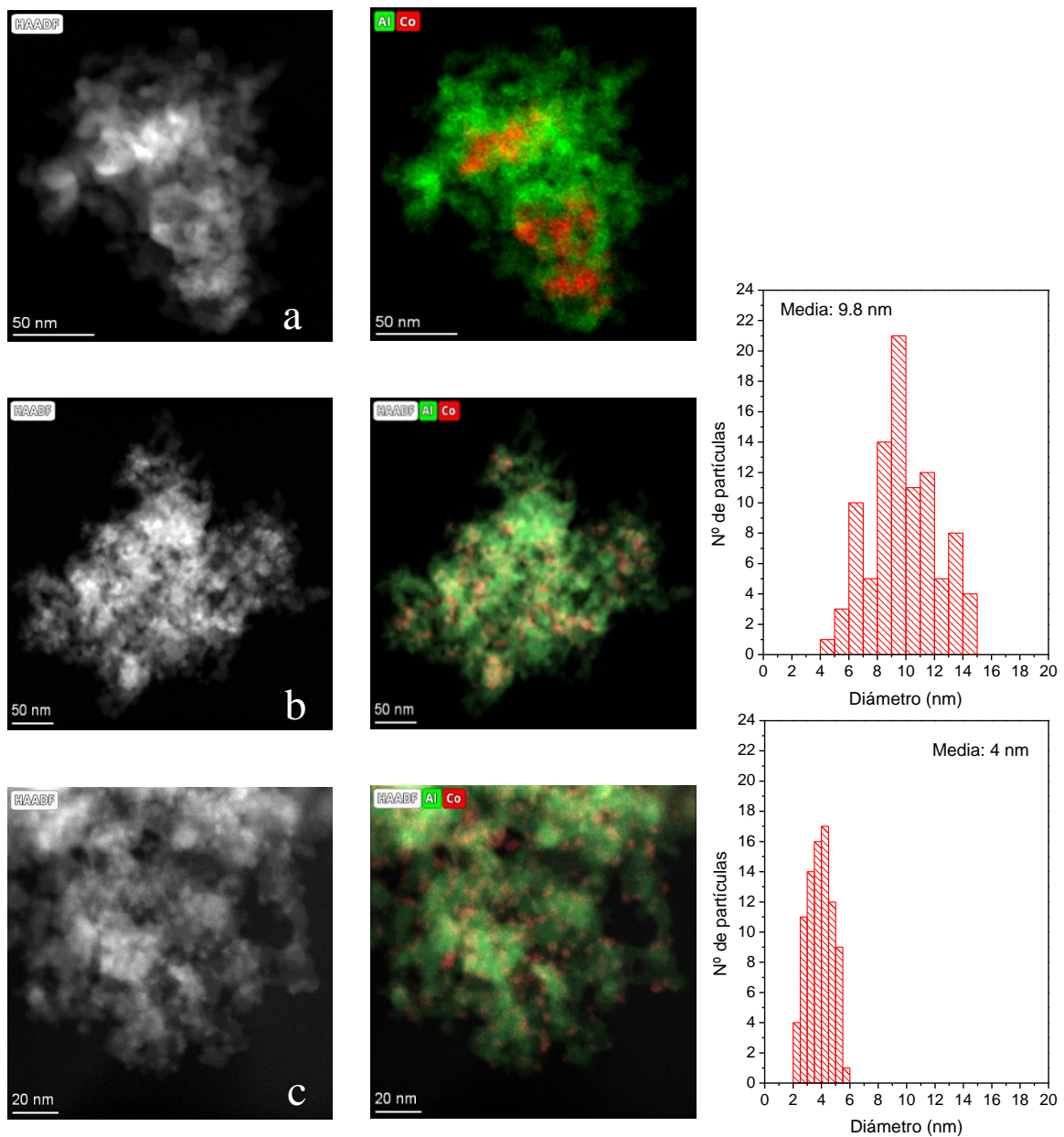


Figura 7.7 Imágenes HAADF-STEM de los sistemas calcinados (a) Co/Al₂O₃, (b) Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ y (c) Co₁Ru/Al₂O₃, e histogramas de distribución de tamaño de partícula para los catalizadores bimetalicos.

Tras el tratamiento de reducción a 260 °C durante 13 h (**Figura 7.8**), no se observan cambios significativos en el tamaño y la disposición de las partículas de cobalto en los sistemas mono y bimetalicos, aunque el tamaño medio de partícula de Co disminuye ligeramente en los catalizadores bimetalicos, pasando de 9.8 a 8 nm en el sistema $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de 4 a 3 nm para el catalizador $\text{Co}_{1}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

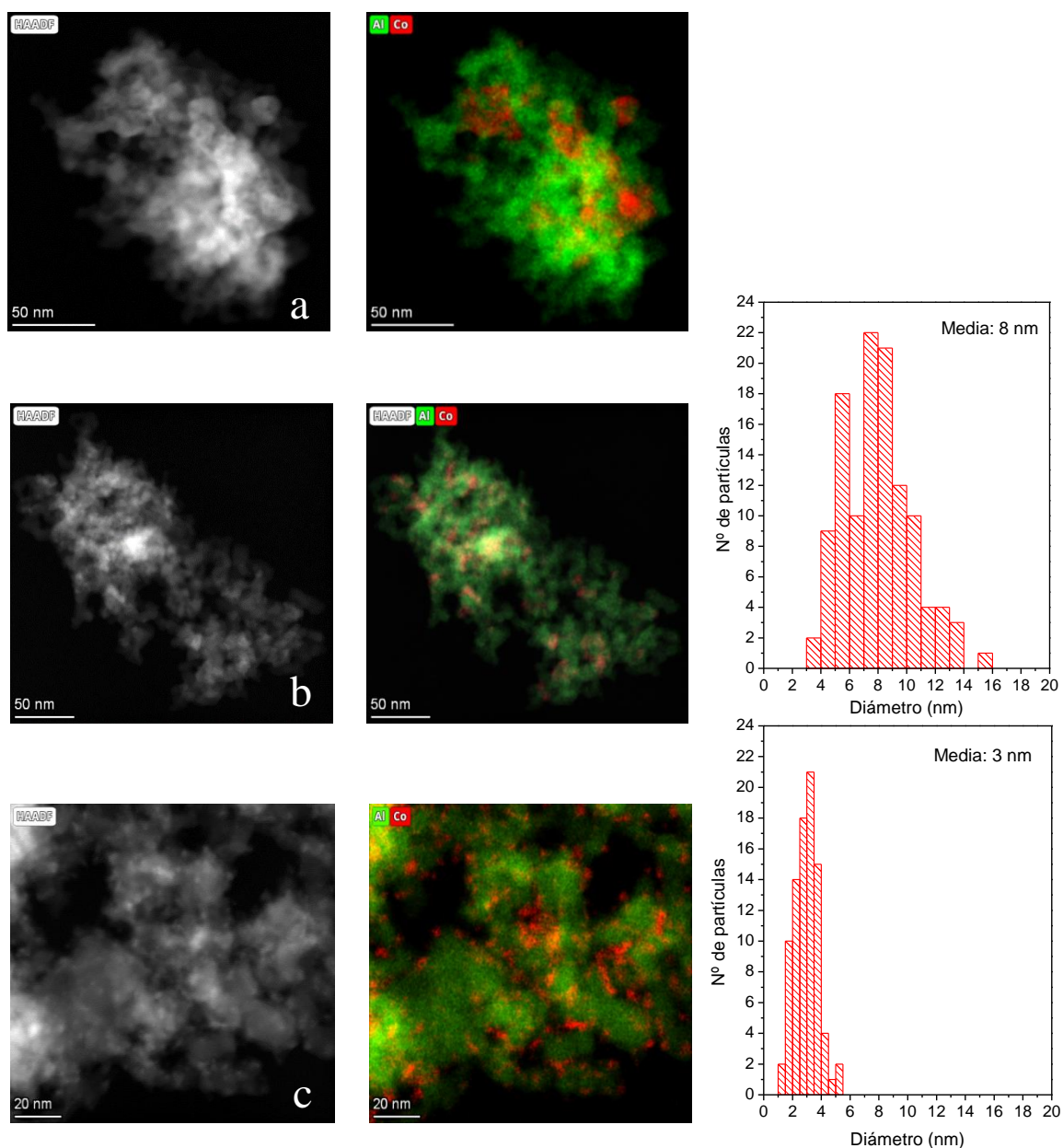


Figura 7.8 Imágenes HAADF-STEM de los sistemas reducidos a 260 °C (a) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y (c) $\text{Co}_{1}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e histogramas de distribución de tamaño de partícula para los catalizadores bimetalicos.

Por último, las imágenes obtenidas tras el tratamiento de reducción a alta temperatura (400 °C) muestran cambios significativos en los sistemas estudiados (**Figura 7.9**). Así, en el caso del catalizador monometálico se observa como las partículas se concentran en ciertas zonas de la superficie del soporte, aunque no se produce un aumento significativo en el tamaño de las mismas. En los sistemas bimetálicos, se observan cambios en la distribución de tamaños, que en el caso del sistema Co1Ru/Al₂O₃ va acompañado de un aumento en el tamaño de partícula de Co, ahora en torno a 6.5 nm. Por otro lado, el sistema Co0.5Ru/Al₂O₃ presenta un tamaño medio de partículas metálicas de 8.5 nm, muy similar a lo observado tras la reducción a 260 °C. Por tanto, de estos resultados se puede inferir que la presencia de Ru no solo favorece la dispersión de las partículas de Co en superficie, sino que también conduce a una mayor estabilidad de las mismas frente a los procesos de reducción en H₂.

Como se indicó anteriormente, el estudio de la dispersión de las fases metálicas mediante una serie de experimentos de quimisorción volumétrica de H₂ tras los respectivos tratamientos de reducción a 260 °C y 400 °C durante 13 h. Las isotermas obtenidas se representan en la **Figura 7.10**. El % de dispersión de la fase de Co⁰ (**Tabla 7.4**) se calculó teniendo en cuenta la masa de catalizador utilizada para el experimento, la cantidad de hidrógeno adsorbido por el mismo, el cobalto total presente en los sistemas obtenido a través de ICP (**Tabla 7.1**) y el grado de reducción del cobalto en las condiciones dadas, calculado mediante TPR, tal y como se indicó anteriormente.

De esta forma, la dispersión de la fase metálica tras el tratamiento de reducción a 260 °C aumenta notablemente a medida que aumenta la cantidad de rutenio en el sistema, pasando de un 1.8 % para el catalizador monometálico a un 3 % y un 11 % para Co0.5Ru/Al₂O₃ y Co1Ru/Al₂O₃, respectivamente. Esta evolución de la dispersión esta cualitativamente de acuerdo con la disminución de tamaño de partícula de Co observada mediante HAADF-STEM al aumentar la cantidad de rutenio en el sistema

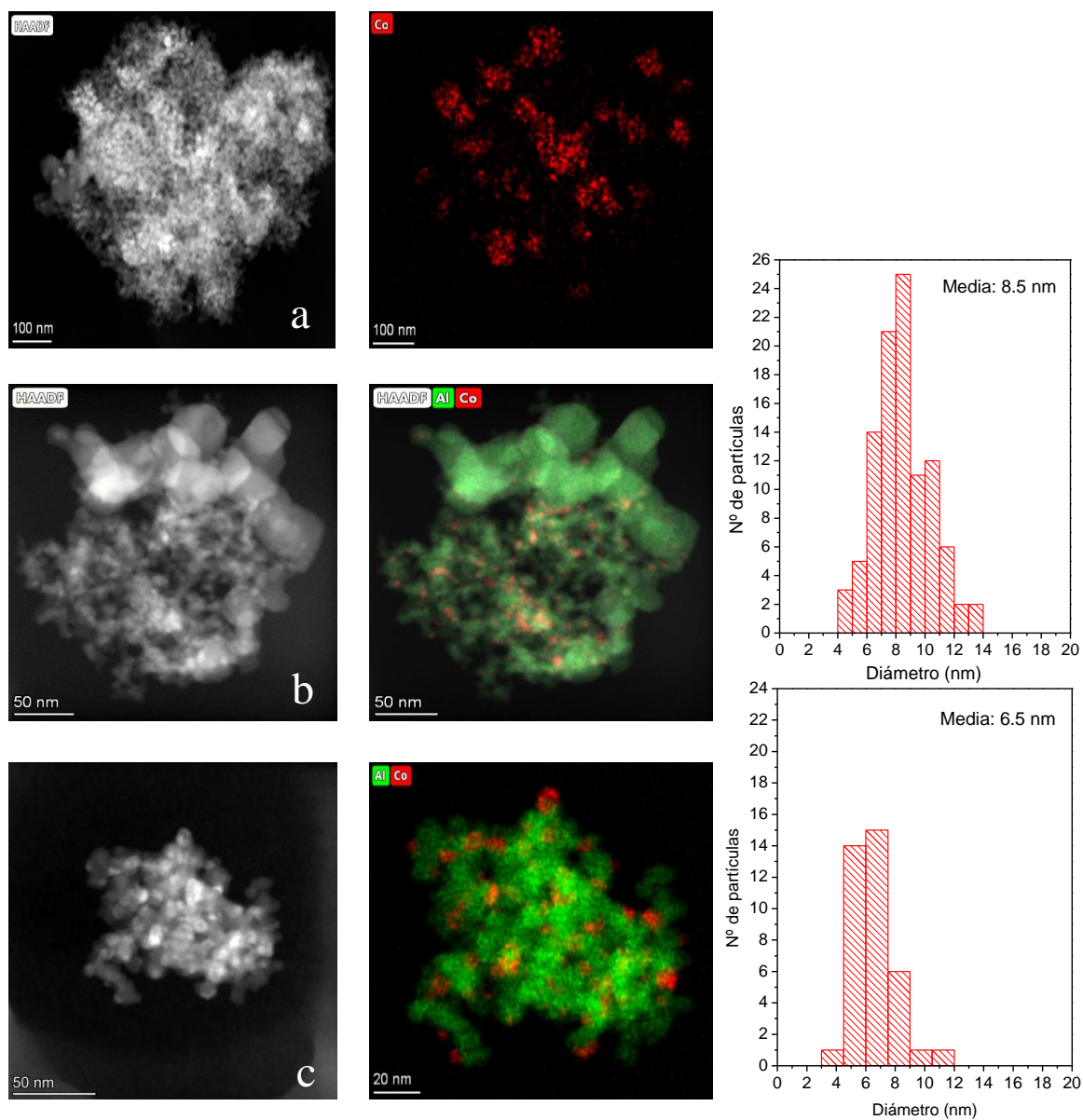


Figura 7.9 Imágenes HAADF-STEM de los sistemas reducidos a 400 °C (a) Co/Al₂O₃, (b) Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ y (c) Co₁Ru/Al₂O₃, e histogramas de distribución de tamaño de partícula para los catalizadores bimetalicos.

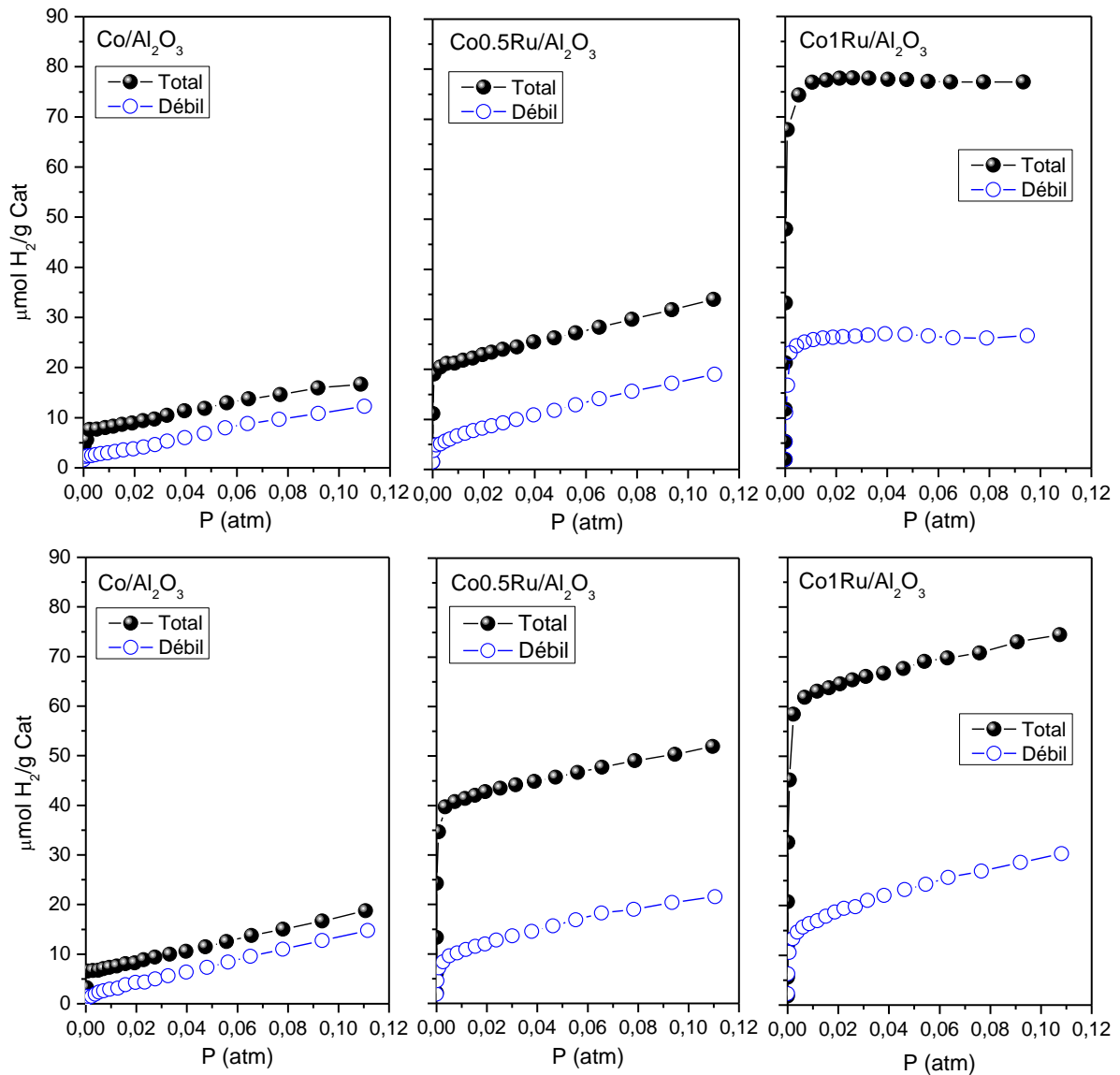


Figura 7.10 Isothermas de adsorción obtenidas mediante quimisorción volumétrica de H₂ para los diferentes sistemas catalíticos reducidos a 260 °C (arriba) y 400 °C (abajo).

Por otro lado, y aunque tras la reducción a alta temperatura (400 °C), el porcentaje de reducción a cobalto metálico es similar en los tres sistemas catalíticos, se observan diferencias importantes en el grado de dispersión del Co⁰ obtenido para cada uno de los sistemas. En el catalizador monometálico se produce una disminución en el grado de dispersión de las partículas metálicas con respecto a la observada al reducir a baja temperatura, pasando de un 1.8 %, para la reducción a 260 °C, a un 1.0 % al reducir a 400 °C. Este descenso en la dispersión está asimismo de acuerdo con la aglomeración de las partículas metálicas observada mediante microscopía electrónica. Un comportamiento similar se observa en el catalizador con un 1 % de Ru, cuya dispersión disminuye desde

un 11 % tras la reducción a 260 °C, a un 7.5 % al reducir a 400 °C. Este descenso está de acuerdo con el aumento de tamaño de partícula observado por microscopía electrónica, donde se pasa de un tamaño medio de 3 nm tras reducir a baja temperatura, a un tamaño medio de 6.5 nm en condiciones de reducción a alta temperatura. Por el contrario, el grado de dispersión de Co^0 para el sistema con un 0.5 % de Ru aumenta en estas condiciones, pasando de 3.0 a 4.8 % tras la reducción a 400 °C. Cabe señalar que mediante microscopía electrónica no se observaron cambios en el tamaño de las partículas metálicas para este sistema al aumentar la temperatura de reducción. Estos resultados apoyan de manera general que la fase de cobalto aumenta su dispersión y disminuye su tamaño de partícula a medida que aumenta la cantidad de rutenio en el sistema.

Tabla 7.4 Grado de reducción del cobalto a Co^0 y dispersión de la fase reducida para los sistemas $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}_{1}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	Grado de reducción a Co^0 (%) ^a		Dispersión metálica (%) ^b	
	Red 260 °C	Red 400 °C	Red 260 °C	Red 400 °C
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	40	93	1.8	1.0
$\text{Co}_{0.5}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	85	100	3.0	4.8
$\text{Co}_{1}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	82	100	11.0	7.5

^a Porcentaje de reducción a Co^0 , tras los diferentes tratamientos de reducción, calculado mediante TPR.

^b Dispersión metálica del Co^0 calculada por quimisorción de H_2 .

7.3 Estudio de la actividad catalítica

Tal y como se indicó anteriormente, se ha llevado a cabo un estudio de la actividad catalítica de los tres sistemas para la reacción de Fischer-Tropsch tras ser sometidos a los diferentes tratamientos de reducción a 260 °C y 400 °C (**Figura 7.11 y Tabla 7.5**).

Tabla 7.5 Datos de conversión de CO y selectividad en la reacción de FT para los diferentes sistemas catalíticos tras reducción a 260°C y 400°C durante 13 h

Catalizador	T ^a de reducción (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)			
			CH ₄	C2-C4	C5+	CO ₂
Co/Al ₂ O ₃	260	3	17	16	56	11
	400	45	31	24	43	2
Co0.5Ru/Al ₂ O ₃	260	82	36	22	30	12
	400	83	33	22	34	11
Co1RuAl ₂ O ₃	260	71	37	24	34	5
	400	68	34	25	36	5

Como puede observarse, tras el tratamiento de reducción a baja temperatura (260 °C), el sistema monometálico presenta una muy baja actividad catalítica, con un valor de conversión del 3 % tras 6 h en reacción (TOS). Por el contrario, los dos sistemas bimetalicos estudiados presentan una actividad muy elevada, con valores de conversión iniciales próximos al 100 %, seguido de un pequeño periodo de desactivación. Tras unas 3 h en reacción, ambos sistemas alcanzan el estado pseudoestacionario, con valores de conversión altos, 82 % para el sistema Co0.5Ru/Al₂O₃ y 71 % para Co1Ru/Al₂O₃. Este notable aumento en la actividad con respecto al sistema monometálico, puede deberse en parte al mayor porcentaje de fase activa presente tras reducir a 260 °C, así como a la mayor dispersión de la fase metálica, tal y como se discutió en los apartados anteriores.

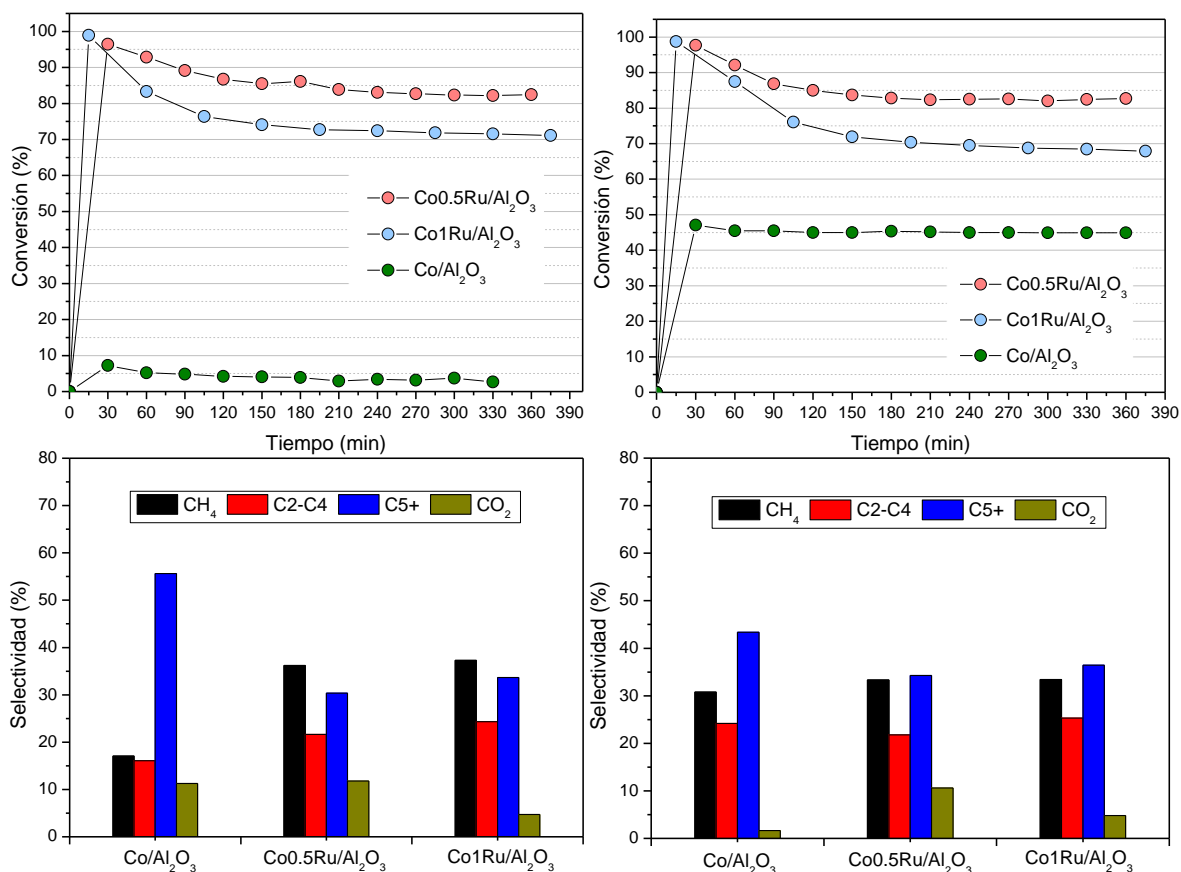


Figura 7.11 Conversión de CO y selectividad en la reacción de FT para los diferentes sistemas catalíticos tras reducción a 260°C (panel izquierdo) y 400°C (panel derecho) durante 13 h. Condiciones de reacción: 260 °C, 10 bares, GHSV = 4200 h⁻¹ y una relación H₂/CO 2:1.

Con respecto a la distribución de productos, cabe destacar que, a tiempos cortos de reacción, el producto mayoritario es el CH₄ (**Figura 7.12**), cuya formación y desorción de los centros activos es rápida, por lo que se obtiene una mayor conversión para el sistema catalítico. A medida que avanza el tiempo de reacción, se favorece el crecimiento de las cadenas de hidrocarburos, lo que conlleva la ocupación de los centros activos por un tiempo medio más prolongado y el consiguiente descenso en la actividad catalítica. En el estado pseudoestacionario (TOS = 6 h), la selectividad del sistema monometálico es notablemente mayoritaria a hidrocarburos pesados (C5+), aunque con valores de conversión muy bajos, en torno al 3 %. En lo que respecta a los dos sistemas bimetálicos, estos presentan una distribución de productos similar. Así, es posible observar que la formación de metano e hidrocarburos ligeros (C2-C4), estaría favorecida en detrimento

de C₅+, presentando una selectividad a metano del 36 y 37 % y del 30 y 34 % a hidrocarburos C₅+ para Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ y Co₁Ru/Al₂O₃ respectivamente. Todos los sistemas presentan valores altos de producción de CO₂, procedente de reacciones secundarias como la WGS y la reacción de Boudouard. Esta diferencia en la selectividad entre el sistema mono y los bimetalicos podría ser debida, tal y como se discutió previamente en el *capítulo 1*, al menor tamaño de las partículas metálicas observado en los sistemas de CoRu, inferiores a 8 nm, lo que favorece la formación de hidrocarburos ligeros, principalmente metano, sobre la formación de hidrocarburos pesados.^{13,14}

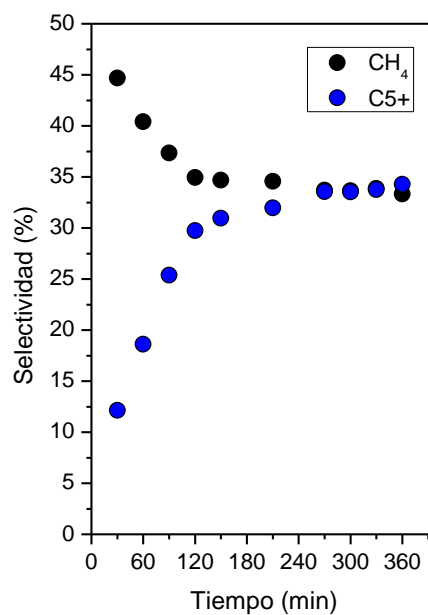


Figura 7.12. Evolución de las selectividades a CH₄ y C₅+ con el tiempo en la reacción para el catalizador Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ reducido previamente a 400 °C.

Tras el tratamiento de reducción a alta temperatura (400 °C), la actividad en el catalizador monometálico aumenta notablemente, ahora con valores en torno al 45 % de conversión, además de presentar una gran estabilidad durante todo el tiempo de reacción. Este incremento en la conversión podría en principio explicarse por la mayor cantidad de Co⁰ tras el tratamiento de reducción a alta temperatura. En lo que respecta a la selectividad se observa una considerable disminución en la producción de C₅+, acompañado del consiguiente aumento en la producción de CH₄ y C₂-C₄. De nuevo, los sistemas bimetalicos presentan una actividad y selectividad similares entre sí, y no muy diferentes de las observadas al reducir a 260 °C. Sí mejora de forma significativa la selectividad a

C5+, ahora ligeramente superior a la de metano. Esta similitud en las prestaciones catalíticas de los sistemas con independencia de la temperatura de reducción, estaría de acuerdo con el hecho de que en ambos sistemas la dispersión de la fase de cobalto sea similar.

7.4 Caracterización *in situ/operando* y post reacción

El estudio de caracterización se ha completado con una serie de experimentos utilizando la técnica de DRIFTS *in situ*, que permitió identificar algunas de las especies superficiales presentes en los catalizadores en condiciones de reacción, así como un análisis *post mortem* mediante microscopía electrónica de transmisión.

En la **Figura 7.13** se muestra la evolución de los espectros DRIFT en condiciones *operando* para los sistemas catalíticos Co/Al₂O₃ y Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ después de ser reducidos en H₂ a 400 °C durante 90 minutos. Así, durante el tratamiento con una mezcla de H₂/CO a la temperatura de reacción (260 °C), aparecen para ambos sistemas una serie de bandas entre 2800 y 3000 cm⁻¹ que se asocian a los modos de vibración de CHx pertenecientes a diversos hidrocarburos, confirmando de esta forma la formación de productos en la superficie de los catalizadores.^{15,16} Las dos señales en torno a 2930 y 2855 cm⁻¹ se atribuyen a los modos de vibración asimétrico $\nu_{as}(-CH_2-)$ y simétrico $\nu_s(-CH_2-)$ respectivamente.¹⁷ La banda que se observa a 2900 cm⁻¹ se asigna a modos adicionales de tensión del grupo C-H.¹⁸ Según la bibliografía, la presencia de especies de formilo (HCO) y/o formiato adsorbidos (HCOO-) son las responsables de la presencia de esta banda.^{19,20,21} A menores frecuencias, todos los sistemas muestran bandas a 1592 y 1375 cm⁻¹ que se asocian con los modos de vibración asimétrico $\nu_{as}(OCO)$ y simétrico $\nu_s(OCO)$ respectivamente, de las especies de formiato.²² Estas bandas aumentan de intensidad con el tiempo de exposición a la mezcla reactiva, así como tras eliminar hidrógeno de la mezcla, lo que podría indicar que juegan un papel como intermedio de reacción en el proceso de síntesis de hidrocarburos. Esta conclusión se ve asimismo apoyada por el hecho de que la intensidad de las mismas es apreciablemente mayor para los sistemas bimetálicos, que son los que presentan una mayor actividad. En el caso del catalizador monometálico, se observa además la presencia de dos bandas situadas a 1645 y 1468 cm⁻¹ cuando el sistema se enfría a temperatura ambiente en presencia de la mezcla reactiva. bandas que pueden asociarse a la formación de especies superficiales de bicarbonatos.²² La adición de rutenio en el sistema, favorecería por tanto la formación de especies de tipo formiato en detrimento de las especies bicarbonato que si se observan para el catalizador Co/Al₂O₃.

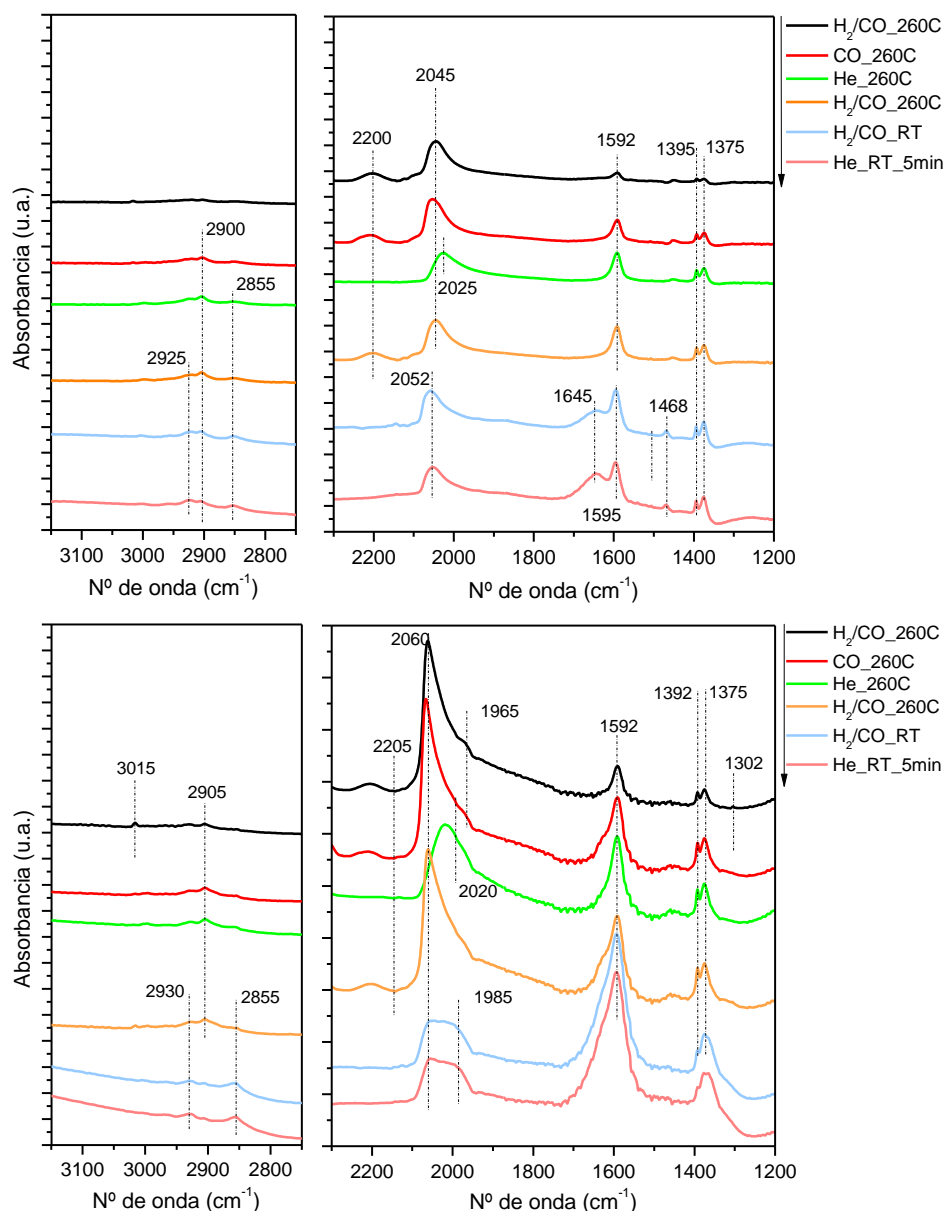


Figura 7.13 Evolución de los espectros DRIFTS *in operando* tras reducción a 400°C durante 90 min para el sistema Co/Al₂O₃ (arriba) y Co_{0.5}Ru/Al₂O₃ (abajo).

Como se describió extensamente en el capítulo 6, las bandas que aparecen en el rango de 2100-1850 cm⁻¹ se atribuyen a la formación de carbonilos superficiales de cobalto.²³ En el sistema monometálico se observa una banda situada a 2045 cm⁻¹ que se correspondería con la adsorción lineal del carbonilo sobre las partículas de cobalto metálico (CO-Co⁰). En el catalizador que contiene un 0.5% de rutenio, la intensidad de las bandas de carbonilo es en general mucho mayor, indicando la presencia de un mayor número de centros activos. La banda principal aparece desplazada respecto al sistema

monometálico, ahora con el máximo situado a 2060 cm⁻¹, lo que podría indicar la mayor presencia de especies de cobalto parcialmente oxidado (CO-Co^{δ+}). Además, se trata de una banda muy ancha, con una larga cola a menores longitudes de onda, por lo que muy probablemente se trate de un conjunto heterogéneo de especies CO-Co⁰, incluyendo el hombro situado a 1965 cm⁻¹, que se asociaría con una adsorción tipo puente de la molécula de CO en los clústeres de Co. Cabe destacar, que durante el tratamiento en He a 260 °C se produce un desplazamiento de la banda del carbonilo metálico a menor frecuencia, análogo al observado en los sistemas P90, situándose ahora a 2025 cm⁻¹. Este hecho, tal y como se discutió en el *capítulo 6*, indicaría que son las especies de cobalto parcialmente oxidadas las que con mayor probabilidad forman los centros activos en la reacción de Fischer-Tropsch, de acuerdo con el Principio de Sabatier.

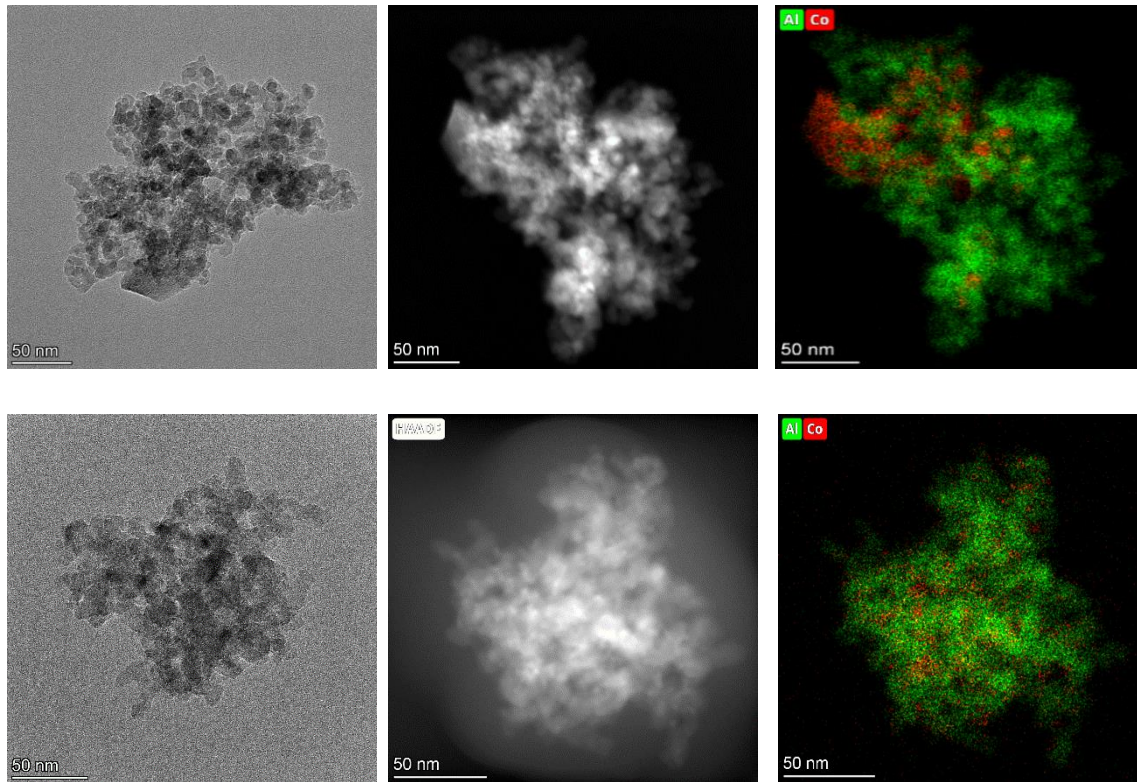


Figura 7.14 Imágenes TEM y HAADF-STEM del sistema Co/P90 (arriba) y del sistema Co/Al₂O₃ (abajo) después de reacción, previa reducción a 400 °C.

El estudio mediante microscopía electrónica del catalizador Co/Al₂O₃ post reacción (**Figura 7.14**), previamente reducido a 400 °C, evidenció la estabilidad de los clústeres de cobalto durante el proceso de reacción, puesto que no se observaron cambios

significativos de los mismo con respecto a lo observado tras el proceso de reducción (**Figura 7.9**), lo que está de acuerdo con la gran estabilidad observada en su comportamiento catalítico (**Figura 7.11**). Esta estabilidad se relacionó con el comportamiento estable mostrado por este sistema a lo largo de todo tiempo de reacción. En el caso del catalizador bimetálico $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, las imágenes obtenidas antes y después de la reacción catalítica son similares, mostrando asimismo partículas de Co que permiten descartar un proceso importante de aglomeración y sinterización de las mismas durante la reacción catalítica.

7.5 Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo el estudio de las modificaciones en las propiedades físico-químicas que induce la presencia de una pequeña cantidad de rutenio en el sistema monometálico Co/Al₂O₃, así como la influencia de las mismas en el comportamiento catalítico.

El estudio realizado mediante TPR y XPS ha puesto de manifiesto una notable mejora en la reducibilidad del sistema catalítico bimetálico debido a modificación presumiblemente causada por un fenómeno de *spill over* de hidrógeno, que facilita la formación de especies de hidrógeno atómico altamente reactivas. Junto a esto, se ha observado una menor tendencia a formar especies de aluminato de cobalto superficiales, difícilmente reducibles. Como consecuencia de ello, prácticamente todo el cobalto presente en los catalizadores bimetálicos se encuentra como Co⁰ tras el proceso de reducción a baja temperatura (260 °C). Esto, unido al notable aumento en la dispersión de la fase de Co, observado por microscopía electrónica y quimisorción de H₂, da lugar a una importante mejora en la actividad catalítica de los sistemas bimetálicos, obteniéndose un máximo en conversión para el catalizador Co_{0.5}Ru/Al₂O₃. Sin embargo, esta mejora va acompañada de un aumento en la selectividad a metano, lo que muy probablemente se debe al menor tamaño de partícula de Co obtenido en estos sistemas, en torno o inferiores a 8 nm, lo que favorece la producción de este hidrocarburo. Otro efecto destacable de la presencia de Ru es la mayor estabilidad observada en la fase de Co, la cual no se ve afectada de manera significativa por la temperatura de reducción, por lo que tras el proceso de reducción a alta temperatura (400 °C), el comportamiento de los sistemas bimetálicos es similar al observado en condiciones suaves de reducción.

Se puede concluir, por tanto, que la presencia de Ru mejora de forma notable la reducibilidad y estabilidad de la fase de Co, provocando en consecuencia una mejora en las prestaciones catalíticas del sistema bimetálico. Sin embargo, un aumento excesivo en la dispersión de la fase metálica de Co tiene como consecuencia un aumento de la selectividad a metano, con una menor producción por tanto de hidrocarburos pesados.

7.6 Referencias Bibliográficas

1. Prabakaran, D. D. M., Sadaiyandi, K., Mahendran, M., Sagadevan, S. Precipitation method and characterization of cobalt oxide nanoparticles. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **123**, (2017).
2. Blanco, O., Morán-Lázaro J. P., Rodríguez-Betancourt V. M., Reyes-Gómez J., Barrera A. Colloidal synthesis of CoAl₂O₄ nanoparticles using dodecylamine and their structural characterization. *Superf. y vacío* **29**, 78–82 (2016).
3. Nakate, U. T., Bhuyan, P., Yu, Y. T., Park, S. Synthesis and characterizations of highly responsive H₂S sensor using p-type Co₃O₄ nanoparticles/nanorods mixed nanostructures. *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 8145–8154 (2022).
4. Province, L. Co₃O₄ Morphology-Controlled Synthesis of Co₃O₄ Nanocubes and. **30**, 382–388 (2014).
5. Jongsomjit, B., Panpranot, J., Goodwin, J. G. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts. *J. Catal.* **204**, 98–109 (2001).
6. Álvarez-Docio, C. M., Reinoso, J. J., Del Campo, A., Fernández, J. F. Investigation of thermal stability of 2D and 3D CoAl₂O₄ particles in core-shell nanostructures by Raman spectroscopy. *J. Alloys Compd.* **779**, 244–254 (2019).
7. Choya, A., de Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz, J. I., López-Fonseca, R. Comparative study of strategies for enhancing the performance of Co₃O₄/Al₂O₃ catalysts for lean methane combustion. *Catalysts* **10**, (2020).
8. Khodakov, A. Y., Chu, W., Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* **107**, 1692–1744 (2007).
9. Chu, W., Chernavskii P. A., Gengembre L., Pankina G. A., Fongarland P., Khodakov A. Y. Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer–Tropsch catalysts. *J. Catal.* **252**, 215–230 (2007).
10. Parnian, M. J., Khodadadi, A. A., Taheri Najafabadi, A., Mortazavi, Y. Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **470**, 221–231

- (2014).
11. Ji, L., Lin, J., Zeng, H. C. Metal-Support Interactions in Co/Al₂O₃ Catalysts: A Comparative Study on Reactivity of Support. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1783-1790 (2000).
 12. Ma, W., Jacobs, G., Keogh, R. A., Bukur, D. B., Davis, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **437–438**, 1–9 (2012).
 13. Den Breejen, J. P., Radstake P. B., Bezemer G. L., Bitter J. H., Froseth V., Holmen A., de Jong K. P. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7197–7203 (2009).
 14. Prieto, G., Martínez, A., Concepción, P., Moreno-Tost, R. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. *J. Catal.* **266**, 129–144 (2009).
 15. McNab, A. I., McCue, A. J., Dionisi, D., Anderson, J. A. Quantification and qualification by in-situ FTIR of species formed on supported-cobalt catalysts during the Fischer-Tropsch reaction. *J. Catal.* **353**, 286–294 (2017).
 16. McNab, A. I., Heinze, T., McCue, A. J., Dionisi, D., Anderson, J. A. Quantification of hydrocarbon species on surfaces by combined microbalance-FTIR. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **181**, 65–72 (2017).
 17. Fredriksen, G. R., Blekkan, E. A., Schanke, D., Holmen, A. CO hydrogenation over supported cobalt catalysts: FTIR and gravimetric studies. *Chem. Eng. Technol.* **18**, 125–131 (1995).
 18. McNab, A. I., McCue, A. J., Dionisi, D., Anderson, J. A. Quantification and qualification by in-situ FTIR of species formed on supported-cobalt catalysts during the Fischer-Tropsch reaction. *J. Catal.* **353**, 286–294 (2017).
 19. Anton, A. B., Parmeter, J. E., Weinberg, W. H. Adsorption of Formaldehyde on the Ru(001) and Ru(001)-p(2X2)0 Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1823–1833 (1986).
 20. Van Den Brink, R. W., Muldr P., Louw R., Siquin G., Petit C., Hindermann J. P.

- Catalytic Oxidation of Dichloromethane on γ -Al₂O₃: A Combined Flow and Infrared Spectroscopic Study. *J. Catal.* **180**, 153–160 (1998).
21. Paredes-Nunez, A., Loerito D., Guilhaume N., Mirodatos C., Schuurman Y., Meunier F. C. Nature and reactivity of the surface species observed over a supported cobalt catalyst under CO/H₂ mixtures. *Catal. Today* **242**, 178–183 (2015).
 22. Cárdenas-Arenas, Quindimil A., Davó-Quiñonero, A., Bailón-García E., Lozano-Castelló D., De-La-Torre U., Pereda-Ayo B., González-Marcos J. A., Gozález-Velasco J. R., Bueno-López A. Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **265**, (2020).
 23. Singh, J. A., Yang N., Liu X., Tsai C., Stone K., Johnson B., Koh A. L., Bent S. F. Understanding the Active Sites of CO Hydrogenation on Pt–Co Catalysts Prepared Using Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. C* **122**, 2184–2194 (2017).

8. Conclusiones generales

8.1 Conclusiones Generales

Los resultados presentados en esta Tesis se han resumido al final de cada capítulo. A continuación, se muestra un resumen de las conclusiones:

En el *capítulo 3* se presentó el estudio de las características físico-químicas y de las prestaciones catalíticas para la síntesis de Fischer-Tropsch de dos sistemas de cobalto soportado en un soporte reducible como el TiO₂-P90 y uno no reducible como la γ -Al₂O₃, ambos comerciales, que sirvieron como referencia a lo largo de la Tesis Doctoral. A partir de los resultados de caracterización y del estudio de las prestaciones catalíticas se puede concluir que:

1. El sistema basado en alúmina presenta una mayor dispersión y estabilidad de la fase de cobalto. Este sistema mostró procesos menos significativos de aglomeración de la fase metálica tras los tratamientos de reducción, como se comprobó mediante microscopía electrónica y quimisorción volumétrica de H₂.
2. La cinética del proceso de reducción a lo largo de las 13 h en H₂ hace que el grado de reducción a Co⁰ sea similar en ambos sistemas, a pesar de la presencia de especies de Co con una interacción más fuerte con el soporte de alúmina, que reducen a mayor temperatura.
3. La temperatura de reducción influye en las prestaciones catalíticas de los sistemas. El bajo grado de reducción a Co⁰ observado en los sistemas tras el tratamiento de reducción a 260 °C provoca una baja actividad catalítica, siendo la conversión de 3 y 9 % para los catalizadores Co/Al₂O₃ y Co/P90 respectivamente.
4. El carácter reducible del soporte TiO₂ influye negativamente en las prestaciones catalíticas del sistema Co/P90 tras reducir a 400 °C, el cual se muestra prácticamente inactivo, debido a la presencia de un efecto SMSI. Este efecto se confirmó mediante

microscopia electrónica de las muestras post reacción, que mostró una redispersión de la fase de Co, provocando la formación de especies oxídicas inactivas.

Una vez evaluadas las características y prestaciones de los dos sistemas de referencia, se estudió el efecto de la estructuración del soporte (*capítulo 4*). Para ello, se llevó a cabo la síntesis de una serie de soportes de TiO₂ de alta superficie específica y con una estructura de red de mesoporos bien definida. A partir de los resultados de caracterización y del estudio de las prestaciones catalíticas se puede concluir que:

1. La formación de la estructura mesoporosa depende de la temperatura de calcinación del soporte, siendo óptima a 380 °C. Asimismo, la deposición del cobalto y posterior calcinación, no afecta de forma significativa la estructura porosa.
2. La deposición de cobalto en los canales de la estructura mesoporosa conduce a la migración parcial de las especies de Co a la superficie y a una mayor dispersión de la misma tras el proceso de reducción. Este hecho contrasta de forma importante con el comportamiento observado para el sistema impregnado sobre el soporte comercial.
3. La estructura mesoporosa sirve como confinamiento de las partículas de Co durante el proceso de reducción, protegiendo contra el cubrimiento promovido por el efecto SMSI.
4. La estructura mesoporosa no es estable en condiciones de reacción y colapsa, formándose partículas metálicas de gran tamaño en la superficie que se estabilizan quedando libres del cubrimiento por parte del soporte de titania. Así, se consigue una notable mejora en la estabilidad del sistema durante la reactividad, siendo la conversión de 40 y 55 %, y en la selectividad a hidrocarburos pesados, siendo de 35 y 45 % para los sistemas Co/P90 y Co/TiO₂-380 respectivamente.

Se comprobó también el efecto del anclaje de la fase metálica a la superficie del soporte (*capítulo 5*). Para ello, se llevó a cabo la síntesis de un sistema de óxido de titanio P90 funcionalizado en superficie mediante el método denominado *grafting*, usando APTES como agente funcionalizante. A partir de los resultados de caracterización del estudio de las prestaciones catalíticas se puede concluir que:

1. La presencia de APTES permite la deposición selectiva de cobalto en la superficie del soporte a través de los grupos amino del agente funcionalizante.
2. La inmovilización de la fase de Co en el soporte a través del APTES, induce importantes modificaciones superficiales y estructurales con respecto al sistema de referencia.
3. La estrecha interacción de los sitios metálicos de Co con el silicio protege, al menos parcialmente, contra el efecto SMSI e impiden la formación de especies oxídicas inactivas. Así, se consigue una notable mejora en la actividad catalítica del sistema tras reducir a 400 °C, siendo la conversión de 1 y 19 % para los sistemas Co/P90-WI y Co/P90-F respectivamente, y manteniéndose una selectividad a hidrocarburos pesados similar.

Por último, se estudió el efecto de la adición de una pequeña cantidad de un segundo metal que actúa como promotor, en este caso rutenio, tanto en el sistema soportado en P90 (*capítulo 6*) como el soportado en alúmina (*capítulo 7*). A partir de los resultados de caracterización y del estudio de las prestaciones catalíticas se puede concluir que:

1. Los sistemas bimetálicos presentan una notable mejora en la reducibilidad, dispersión y estabilidad de la fase de cobalto con respecto a los sistemas monometálicos.
2. La adición de Ru provocó una notable mejora en la actividad catalítica. Además, la selectividad mostrada por el sistema CoRu/P90 hacia hidrocarburos pesados fue

similar a la observada en el sistema monometálico. En el caso de los sistemas bimetalicos soportados en alúmina, esta mejora en la actividad vino acompañada de un aumento en la selectividad a CH₄ e hidrocarburos ligeros debido al pequeño tamaño de partícula de Co⁰ obtenido, entre 3 y 8 nm, que favorece la producción de estos hidrocarburos.

3. Se comprobó mediante espectroscopia DRIFTS que, además de las especies de Co metálico, también algunas especies de Co parcialmente reducido (Co^{δ+}) pueden actuar como fase activa en la reacción de Fischer-Tropsch.

