

## PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE HIERRO Y COBALTO SOPORTADOS EN AEROGEL DE CARBONO

## PREPARATION OF IRON AND COBALT CATALYSTS SUPPORTED ON CARBON AEROGELS

## PREPARAÇÃO DE CATALIZADORES DE FERRO E COBALTO SUPORTADOS EM AEROGEL DE CARBONO

Ingrid Y. Aguilar<sup>1</sup>, Nelson O. Briceño<sup>1</sup>, José de J. Díaz<sup>1,2</sup>

Recibido: 6/02/10 – Aceptado: 04/05/10

### RESUMEN

Se prepararon catalizadores de hierro y cobalto, soportados en aerogel de carbono (AGC), por los métodos de humedad incipiente, intercambio catiónico y adición de una sal del metal a la mezcla precursora de los aerogel. La caracterización de los catalizadores se realizó por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, descomposición con temperatura programada (DTP) y difracción de rayos X (DRX). Se encontró que los catalizadores preparados por humedad incipiente e intercambio catiónico tienen una textura microporosa, mientras que los preparados por adición de la sal del metal a la mezcla inicial son mesoporosos. Los resultados de DTP muestran que la química superficial del aerogel está influida por el método de preparación y la naturaleza química del metal, y los análisis de DRX pusieron en evidencia que la matriz carbonosa de los aerogel tiene

un carácter reductor capaz de carburizar o reducir el metal incorporado.

**Palabras clave:** aerogel de carbono, catalizadores de hierro y cobalto, preparación de catalizadores.

### ABSTRACT

Iron and cobalt catalysts supported on carbon aerogels (CA) were prepared by incipient wetness, cationic interchange and the addition of a metal salt to the precursory mixture of the aerogels. The catalysts were characterized by adsorption of N<sub>2</sub> at 77 K, temperature programmed decomposition analysis (TPD), and X-ray diffraction (XRD). The results show that the catalysts prepared by incipient wetness and cationic interchange have a microporous texture, whereas the prepared by addition of a metal salt to the initial mixture are mesoporous. TPD results show that the surface chemistry of

<sup>1</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá - Colombia.

<sup>2</sup> jddiazv@unal.edu.co

the aerogels is influenced by the preparation method and the chemical nature of the metal. XRD analyses reveal that the reducing character of the aerogels carbonaceous matrix is able to carburize and/or to reduce the built-in metal.

**Key words:** carbon aerogels, iron and cobalt catalysts, catalysts preparation.

## RESUMO

Foram preparados catalisadores de ferro e cobalto suportados nos aerogéis de carbono (AGC) pelos métodos de umidade incipiente, intercâmbio catiônico e adição de um sal do metal à mistura precursora dos aerogéis. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção do  $N_2$  em 77 K, desorção a temperatura programada (DTP), e difração de raios X (DRX). Os resultados mostram que os catalisadores preparados por umidade incipiente e intercâmbio catiônico têm uma textura microporosa, enquanto que os preparados pela adição de um sal de metal à mistura inicial são mesoporosos. Os resultados de DTP mostram que a química de superfície dos aerogéis está influenciada pelo método da impregnação e pela natureza química do metal. As análises de DRX revelam que a matriz carbonosa dos aerogéis tem um caráter reductor capaz de carburar e/ou reduzir o metal incorporado.

**Palavras-chave:** aerogéis de carbono, catalisadores de ferro e cobalto, preparação de catalisadores.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de soportes para catalizadores requiere materiales con micro y mesoporosidad bien desarrollada (1), estables

bajo las condiciones de trabajo, mecánicamente resistentes y con una elevada área superficial, donde la fase activa se encuentre altamente dispersa (2, 3). Entre los soportes más utilizados se encuentran alúmina, sílica y carbón activado (4); sin embargo, la fuerte interacción del metal con la superficie de los dos primeros limita el uso de estos soportes.

El uso de aerogeles de carbono (AGC) se presenta como una opción de nuevos materiales con muchas propiedades interesantes que incluyen alta homogeneidad, elevada pureza, alta resistencia mecánica, alta área superficial, mesoporosidad pronunciada y un grado relativamente bajo de microporosidad (3-10). Estas propiedades se derivan de la microestructura de los materiales, que consta de una red de partículas interconectadas (3, 5-6) cuyas características dependen de las condiciones experimentales de preparación de los AGC. En el presente trabajo se prepararon aerogeles de carbono por policondensación sol-gel, carbonización en atmósfera de nitrógeno e incorporación de hierro y cobalto por disolución de las sales precursoras en la mezcla inicial resorcinol-formaldehído (7-8), humedad incipiente (9) e intercambio catiónico (10-11). Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por adsorción de nitrógeno a 77 K, DRX, DTP y análisis elemental.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de los catalizadores

Los geles se sintetizaron siguiendo el método de Pekala (5, 6). El resorcinol (R) y el formaldehído (F) se mezclaron con agua destilada (A) y  $K_2CO_3$  (Cat) que sirvió como catalizador de polimerización en re-

laciones molares  $R/F = 0,50$ ,  $R/A = 0,13$  y  $R/Cat = 800,00$ . La mezcla se agitó hasta obtener una solución homogénea que se colocó en tubos de vidrio y se sometió a un proceso de gelificación por 1 día a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 días a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 5 días a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las barras de gel obtenido se cortaron en cilindros de 5 mm y se colocaron en acetona durante tres días. Posteriormente, los cilindros de gel se dispusieron en un autoclave presurizado Parr 4842 con  $\text{CO}_2$  líquido a 6,21 Mpa y a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un baño termostatado, manteniendo estas condiciones por 4 horas antes de drenar el  $\text{CO}_2$  y recargar de nuevo el autoclave 3 veces al día durante 3 días. Con la última recarga, se inició un programa de calentamiento del reactor a una velocidad de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , manteniendo esta temperatura y la presión en 17,24 Mpa por 30 min. Pasado este tiempo, el equipo se despresurizó a la temperatura de  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , luego se enfrió hasta temperatura ambiente. Los aerogeles orgánicos se carbonizaron en un horno vertical, el cual se calentó a  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose 5 horas en un flujo de  $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .

Para la preparación de los catalizadores por la técnica de humedad incipiente asistida por ultrasonido, se tomaron 2,8 g de AGC que se sumergieron en 50 mL de disolución acuosa 0,1 M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  o  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  durante 2 horas en un baño bajo la acción de ultrasonido. Después de este tiempo, se secaron a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 h. Los aerogeles de carbono preparados mediante este método se denominaron A-i (blanco; el índice -i se refiere al método de preparación por la técnica de humedad incipiente), Fe-i (aerogel impregnado con hierro) y Co-i (aerogel impregnado con cobalto). El método de disolución de la sal precursora en la mezcla inicial se rea-

lizó sin utilizar  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , adicionando una cantidad de  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  o  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para obtener 1 % del metal en la mezcla. También se preparó un gel como blanco, sin sal metálica. Los aerogeles de carbono preparados mediante este método se denominaron A-m (blanco; el índice -m se refiere al método de preparación por disolución de sal precursora), Fe-m (aerogel impregnado con hierro) y Co-m (aerogel impregnado con cobalto).

En la preparación de los catalizadores por intercambio iónico, una suspensión de ácido 2,4-dihidroxibenzoico (D) en agua destilada (A) se neutralizó con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  agitando vigorosamente. A la suspensión neutralizada se le adicionó el formaldehído (F), seguido por una cantidad adicional de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Cat). Las relaciones molares A/F, D/A y D/Cat fueron 0,50, 0,02 y 36,00 respectivamente. Posteriormente, el material obtenido se colocó en tubos de vidrio y se sometió a gelificación por 1 día a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 2 días a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los geles se cortaron en cilindros de 5 mm y se sumergieron en una solución 0,10 M de HCl,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  o  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  por 3 días, cambiando por disolución fresca cada día. Los geles intercambiados se trataron en agua desionizada por 72 h para remover cualquier especie no enlazada. Para el secado y carbonización se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente, obteniendo los aerogeles de carbono A-ic (blanco; el índice -ic se refiere al material obtenido por intercambio catiónico), Fe-ic (aerogel impregnado con hierro), Co-ic (aerogel impregnado con cobalto).

### Caracterización de los catalizadores

Para evaluar las áreas superficiales de los materiales se realizaron isotermas de ad-

sorción de nitrógeno a 77 K, usando un analizador Micromeritics GEMINI 2375. Se determinó el área superficial aparente, aplicando la ecuación BET y el volumen de microporo, mediante la ecuación DR. El volumen de mesoporo se determinó como la diferencia entre el volumen adsorbido de  $N_2$  a una presión relativa de 0,95 y el volumen de microporo. El ancho promedio de microporo  $L_0$  se calculó aplicando la ecuación de Stoeckli, mediante el uso de la energía de adsorción característica.

Los difractogramas de los aerogeles de carbono se obtuvieron en un equipo X PertPRO MPD PANALytical, usando la línea  $Cu K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), a 40 kV y 30 mA. El análisis cualitativo se desarrolló con la aplicación X'pert HighScore usando la base de datos JCPDS. El tamaño de los cristalitos para las fases reducidas de hierro y cobalto se calculó aplicando la ecuación de Scherrer, considerando el plano (110) para el hierro reducido y el plano (111) para cobalto reducido.

Los grupos funcionales oxigenados en los catalizadores se determinaron por DTP. Estos ensayos se realizaron tomando de 0,20 g de catalizador previamente tamizado a malla 60 o  $246 \mu\text{m}$  y colocándolos en un reactor de cuarzo en forma de U, a través del cual se pasó una corriente de  $22,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de He. El reactor se calentó hasta  $1.100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . El CO y el  $\text{CO}_2$  se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector TCD y una columna capilar HP plot Q. La cuantificación se realizó por descomposición del perfil DTP, ajustando cada pico a una función gaussiana, mediante la utilización del programa SDP (desarrollado por A. Conde, Departamen-

to de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia).

El contenido de hierro y cobalto en cada aerogel de carbono se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, para lo cual una muestra del catalizador se sometió a calcinación a  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 8 horas. Las cenizas remanentes se solubilizaron en  $\text{HNO}_3$  7,0 M y se analizaron en un equipo Perkin Elmer AAnalyst 600. Los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno en los catalizadores preparados se determinaron en un equipo LECO CHN-600, Leco Corporation. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia entre el 100 % y los contenidos de C, H, N y el metal incorporado. La densidad de los aerogeles se estableció por medida del diámetro y el largo de los cilindros para calcular el volumen antes y después del proceso de carbonización, y por determinación de su peso.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mezcla del resorcinol y formaldehído en agua y con el catalizador de polimerización fue inicialmente transparente e incolora. A medida que avanzó el proceso de gelificación se observó un cambio de coloración a amarillo, luego naranja y finalmente rojo oscuro; se obtuvieron geles duros, opacos, libres de grietas y burbujas. La mezcla preparada con acetato de hierro, resorcinol y formaldehído se gelificó rápidamente debido a la presencia del catión  $\text{Fe}^{3+}$  que favorece la reacción de condensación, y a la presencia del ion acetato, que fue capaz de catalizar la reacción.

La mezcla preparada con el ácido 2,4-dihidroxibenzoico (2,4-DHBA) y formaldehído en agua y catalizador pre-

sentó las mismas características de color durante el periodo de curado. Sin embargo, los geles obtenidos fueron traslúcidos y quebradizos debido al bajo contenido de sólidos en la mezcla inicial. A los materiales preparados por este método se les determinó el cambio de pH en las soluciones de intercambio catiónico, antes y después del primer día del proceso, observándose que el pH de las soluciones de HCl y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  aumentó tras el proceso de intercambio catiónico de los iones  $\text{K}^+$  en el gel, por los iones  $\text{H}^+$  de la disolución acuosa. La intensidad del color de las soluciones de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  disminuyó con el transcurso del proceso por el intercambio de iones  $\text{K}^+$  por los iones  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Co}^{2+}$  en la estructura de los geles.

En el proceso de secado con  $\text{CO}_2$  supercrítico se observó una reducción del tamaño de los geles, que puede darse por una contracción en la estructura en el intercambio de acetona por  $\text{CO}_2$  líquido y es más pronunciada en los geles con baja resistencia mecánica. Los geles preparados con resorcinol y formaldehído (A-m, Fe-m, Co-m y A-i) presentaron una pequeña reducción de tamaño, mientras que

los geles dopados por intercambio catiónico (A-ic, Co-ic y Fe-ic) mostraron una mayor reducción, lo cual puede estar asociado con el método de preparación y la cantidad de sólidos de partida.

Durante el proceso de carbonización todos los aerogeles mostraron una pérdida de masa alrededor del 50% (Tabla 1), que concuerda con lo reportado en la literatura (12); esta pérdida de masa está acompañada por la reducción de volumen y el consecuente cambio de densidad. Los aerogeles orgánicos presentan densidades alrededor de  $0,8 \text{ g cm}^{-3}$ , mientras que para los aerogeles de carbono está alrededor de  $1,0 \text{ g cm}^{-3}$  (Tabla 1). Luego del proceso de carbonización existe un desarrollo de área superficial, que está asociado con la eliminación de los heteroátomos (5, 7, 12).

Los catalizadores preparados por adición del acetato del metal en la mezcla inicial de resorcinol y formaldehído presentan isotermas de adsorción tipo IV, características de materiales mesoporosos, en tanto que los catalizadores preparados mediante humedad incipiente en aerogeles de carbono (Fe-i y Co-i) muestran

**Tabla 1.** Área superficial aparente y densidad de los aerogeles orgánicos y de los aerogeles de carbono y pérdida de masa durante el proceso de carbonización.

Muestra	Aerogel orgánico		Pérdida de masa (%)	Aerogel de carbono	
	Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )		Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
A-m	0,83	19	48,9	0,95	630
Fe -m	0,81	26,9	47,1	0,84	308
Co -m	0,9	108	54,3	0,96	208
A -i	0,8	291	51,4	0,99	642
A-ic	0,89	124	53,1	0,97	455
Fe -ic	0,9	10,9	52,9	0,94	305
Co -ic	0,94	4,4	56,3	1,16	215

isotermas de adsorción modificadas tipo I, que corresponden a una estructura microporosa bien desarrollada con una significativa contribución de mesoporosidad. Los aerogeles de carbono A-ic y Fe-ic presentan una isoterma de adsorción tipo I, mientras que el catalizador Co-ic muestra una mayor mesoporosidad que A-ic. Las características texturales determinadas a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K se indican en la Tabla 2. Las mayores áreas superficiales las presentan los aerogeles sin carga metálica con valores muy cercanos para los A-m y A-i (630 y 642 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), mientras que para el A-ic el área es menor. Al incorporar el metal se observa una disminución del área superficial, que es más notable para los catalizadores preparados por el método de adición de la sal precursora a la mezcla inicial.

Al comparar el área superficial y el volumen de microporo del aerogel de carbono A-m con los catalizadores Co-m y Fe-m, se observa una disminución de estos dos parámetros debido a la incorporación de la fase metálica, la cual bloquea la accesibilidad a los microporos (3, 8).

En el caso de catalizador Fe-m, la deposición de la fase metálica se da en los microporos más grandes, como lo indica la disminución en el ancho promedio de los microporos, mientras que en el catalizador Co-m, la deposición se presenta en los microporos más pequeños. En el caso del catalizador Co-i, la deposición de la fase metálica sucede en los mesoporos, con la consecuente disminución del volumen adsorbido a altas presiones relativas respecto al aerogel de carbono A-i.

El método de preparación e incorporación del hierro en los aerogeles de carbono influye en la porosidad y área superficial de los catalizadores resultantes. El catalizador Fe-i muestra la mayor microporosidad y el área superficial más alta de los tres materiales de la serie, en tanto que los catalizadores Fe-m y Fe-ic presentan una microporosidad y área superficial muy parecida. Cabe resaltar la gran diferencia en la mesoporosidad del catalizador Fe-m con respecto a los otros materiales que podría ser favorable para su aplicación en procesos donde se requiera un balance entre la micro y la mesoporosidad.

**Tabla 2.** Características texturales de los materiales preparados.

Muestra	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V micro	V meso cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V total	V meso / V total	Lo (nm)
A-m	630	0,2657	0,3066	0,5723	0,54	2,22
Fe-m	308	0,1199	0,1521	0,2720	0,56	1,71
Co-m	208	0,0897	0,2846	0,3743	0,76	2,60
A-i	642	0,2527	0,1308	0,3836	0,34	1,82
Fe-i	501	0,2014	0,0443	0,2457	0,18	1,91
Co-i	616	0,2496	0,0504	0,3000	0,17	1,95
A-ic	455	0,1844	0,0138	0,1982	0,07	1,76
Fe-ic	305	0,1399	0,0000	0,1399	0,00	2,23
Co-ic	215	0,0829	0,0868	0,1697	0,51	1,74

En la Tabla 3 se presenta el análisis elemental de los catalizadores. Todos los materiales muestran un contenido alto de carbono, dado su origen a partir de un material polimérico orgánico sometido a carbonización. El contenido de nitrógeno está alrededor del 1 %, que puede darse durante el proceso de carbonización por la atmósfera de nitrógeno utilizada. El contenido de oxígeno en los catalizadores Fe-m y Fe-ic es muy cercano, al igual que para los catalizadores Co-m y Co-ic mientras que los catalizadores preparados por humedad incipiente presentan un contenido de oxígeno superior, que puede deberse a que la fase metálica se encuentra como nitrato.

El contenido metálico en los catalizadores preparados por adición de acetato de hierro o acetato de cobalto en la mezcla inicial es muy cercano al contenido esperado, teniendo en cuenta las pérdidas de peso durante los procesos de secado y carbonización, lo que indica que durante estos procesos no hay una pérdida significativa del metal. Los contenidos de hierro y cobalto incorporados por el método de humedad incipiente son menores que los incorporados por los otros métodos usados en la preparación de los catalizadores.

Esta baja incorporación de los cationes metálicos puede deberse a que el pH tanto de la solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  [1,54] como de la solución  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  [7,18] es menor al punto de carga cero del aerogel de carbono [7,89], por lo cual la incorporación de los cationes no se favorece. Los contenidos de metal mayores en los catalizadores preparados por intercambio catiónico pueden deberse a que los grupos carboxilato ( $-\text{COO}^- \text{K}^+$ ) existentes en el gel facilitan el anclaje, y, por tanto, la incorporación del metal en la estructura del mismo. En este caso la cantidad de hierro incorporada es mucho menor que la de cobalto, ya que en estos geles se presentó el intercambio  $\text{K}^+$  por  $\text{H}^+$ , debido al bajo pH de la solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

En la Tabla 4, se muestran las fases metálicas predominantes, detectadas por difracción de rayos-X, así como el tamaño del cristalito de la fase metálica reducida,  $D_p$ . Para los catalizadores de hierro preparados por adición del acetato de hierro en la mezcla inicial y por intercambio catiónico, se detectó la fase metálica reducida y un carburo de hierro (cementita), mostrando que la matriz carbonosa fue capaz de reducir y carburizar la fase metálica durante la

**Tabla 3.** Análisis elemental de los catalizadores.

Catalizador	%C	%H	%N	%O	%metal
A-i	97,05	1,65	1,30	0,00	0,00
Fe-i	93,98	2,06	1,37	2,08	0,51
Co-i	94,39	2,01	1,16	1,67	0,77
A-m	96,39	1,77	1,26	0,58	0,00
Fe-m	94,11	0,51	1,25	0,68	3,45
Co-m	93,24	0,89	1,32	0,54	4,01
A-ic	95,78	1,48	1,16	1,59	0,00
Fe-ic	94,09	1,21	1,14	0,69	2,87
Co-ic	87,42	0,87	1,35	0,42	9,95



**Tabla 4.** Fases metálicas predominantes detectadas por DRX.

Catalizador	Fases Metálicas	D <sub>p</sub> , fase reducida (nm)
Fe-m	Fe, Fe <sub>3</sub> C	3,17
Fe-ic	Fe, Fe <sub>3</sub> C	2,39
Fe-i	N. D.*	-
Co-m	Co, CoO	2,72
Co-ic	Co	3,80
Co-i	N. D.*	-

\* N.D: No se detectó ninguna fase metálica en los catalizadores.

carbonización de los aerogeles (13, 14). La presencia de cementita en los aerogeles de carbono resulta de gran importancia para la síntesis de Fischer- Tropsch, ya que los carburos de hierro son las formas catalíticamente activas (13, 15-17).

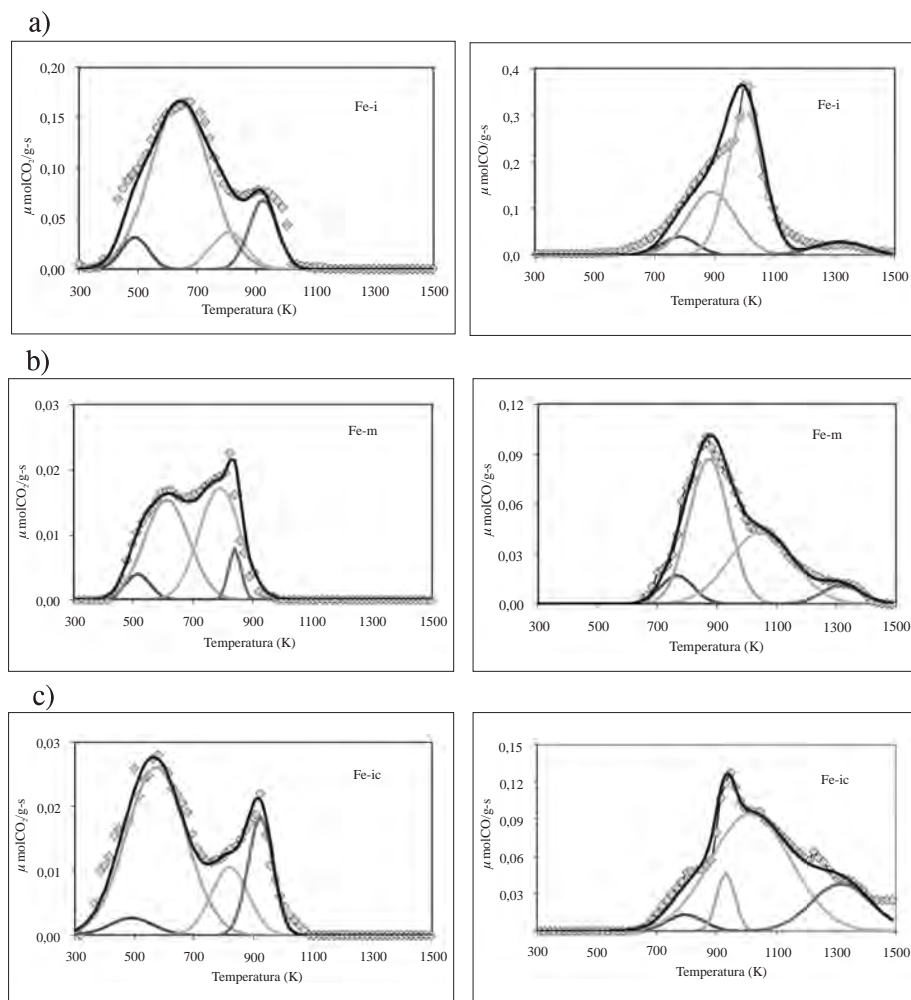
En el catalizador Co-m se detectó la coexistencia de CoO y cobalto en su forma reducida, mientras que para el catalizador Co-ic solamente se detectó la fase metálica reducida. Para los catalizadores preparados por humedad incipiente no se detectó ninguna fase metálica, ya que estas pueden estar en su fase amorfa o como pequeñas nanopartículas por debajo del tamaño límite de detección de DRX. Cuando el tamaño del cristalito es elevado, el número de átomos superficiales frente al número total de átomos metálicos es pequeño y la dispersión es baja. Por el contrario, si el tamaño de cristalito es pequeño, el número de átomos superficiales frente al total es mayor, y la dispersión tiende a la unidad. La mejor dispersión para la serie de catalizadores de hierro se logró al incorporar el metal por intercambio catiónico, mientras que para la serie de catalizadores de cobalto se obtuvo una mejor dispersión preparando

el catalizador por adición del acetato de cobalto en la mezcla inicial de resorcinol y formaldehído.

La química superficial de los materiales carbonosos, especialmente los grupos superficiales oxigenados, es un factor que afecta su aplicación como soportes, ya que por lo general muestra un gran efecto sobre la actividad y selectividad del catalizador soportado. La descomposición con temperatura programada (DPT) es una técnica que provee una buena apreciación de los grupos superficiales oxigenados (18-19). Las curvas de DTP de los catalizadores de hierro y cobalto se muestran en las Figuras 1 y 2.

Puede observarse que la evolución de CO<sub>2</sub> y CO de todos los catalizadores es pequeña, lo cual indica que en el proceso de elaboración de los aerogeles de carbono se eliminaron gran parte de las funcionalidades de oxígeno. En los catalizadores preparados por adición de la sal precursora en la mezcla sol-gel, no se observa una diferencia significativa en las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> liberados, lo cual demuestra que al incorporar el metal desde la preparación del gel orgánico no existe gran influencia del hierro o del co-



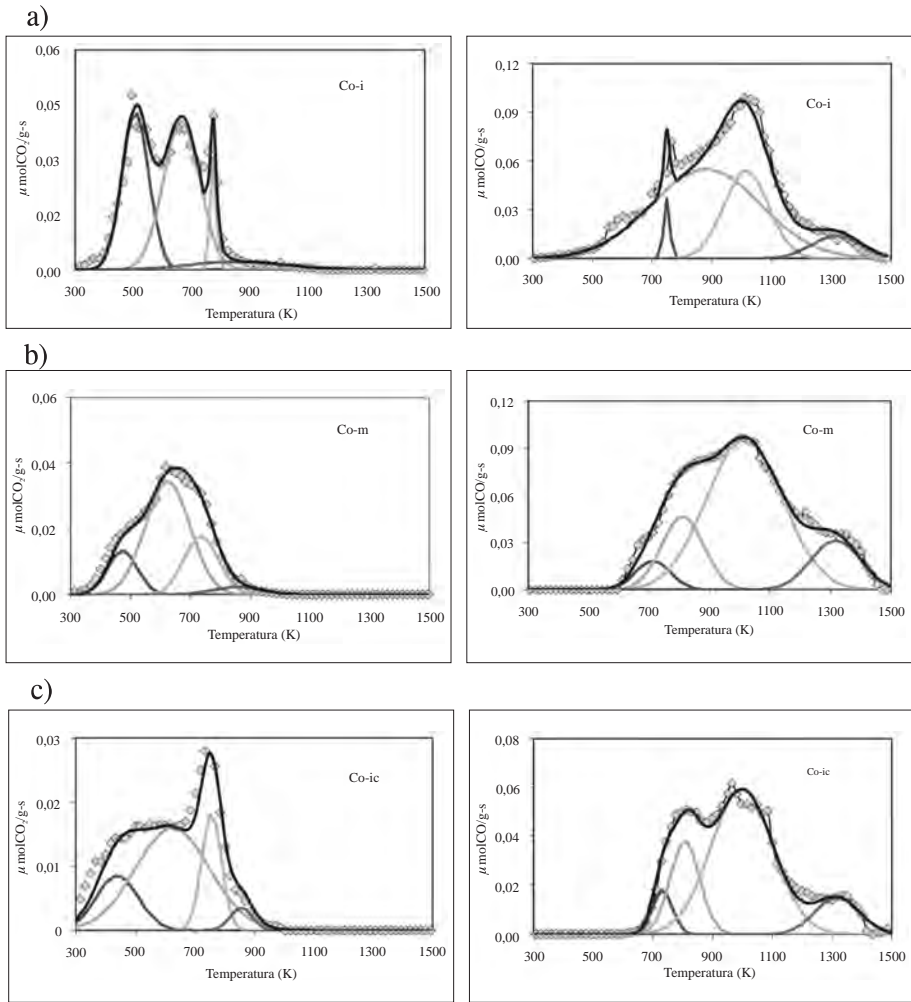


**Figura 1.** Espectros DTP y su descomposición para las muestras a) Fe-i, b) Fe-m, c) Fe-ic (◆) Datos experimentales.

balto en la composición superficial de la matriz carbonosa.

La relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  es alta para los catalizadores preparados por adición del acetato en la mezcla resorcinol-formaldehído y para el catalizador de hierro por intercambio catiónico, en tanto que la incorporación de hierro por impregnación muestra una relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  baja, lo

cual implica un aumento en la acidez del aerogel de carbono, debido a la introducción de hierro en su estructura (19, 20). Cuando se incorpora cobalto en el aerogel de carbono se observa un aumento de la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Los grupos superficiales oxigenados más abundantes son los carbonilos y las quinonas, al igual que para los catalizadores de cobalto Co-m y Co-ic, mientras que para el catalizador



**Figura 2.** Espectros DTP y su descomposición para las muestras a) Co-i, b) Co-m, c) Co-ic. (◆) Datos experimentales.

Co-i, los fenoles son los grupos más abundantes en la matriz carbonosa.

**CONCLUSIONES**

Los materiales a los cuales se les incorporó el metal mediante los métodos de humedad incipiente e intercambio catiónico tuvieron una estructura microporosa

con una contribución significativa de mesoporosidad, mientras que las muestras en las cuales se incorporó el metal mediante adición del acetato metálico en la mezcla sol-gel resultaron mesoporosas. La cantidad de metal cargada mediante humedad incipiente es menor al 1%. Por intercambio catiónico se incorporó una mayor cantidad tanto de hierro como de

cobalto, aunque la de hierro fue menor a la de cobalto debido al pH ácido de la solución precursora de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . El área superficial (BET) de los catalizadores se encuentra entre 208 y  $616 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Las mayores áreas se presentan en los aerogeles en los cuales se incorporó el metal mediante humedad incipiente. Las muestras Fe-m y Co-m presentan los volúmenes de mesoporo más altos, así como los mayores valores en la relación  $V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$  de todos los catalizadores preparados.

Los ensayos de difracción de los catalizadores de hierro muestran la reducción y carburización de la fase metálica, mientras que en los catalizadores de cobalto se observa la reducción parcial. Las muestras en las cuales se incorporó el metal en la mezcla sol-gel indican menor intensidad en los picos de difracción de las fases metálicas, lo que implica una mayor dispersión de las partículas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la DIB por el patrocinio a esta investigación a través del proyecto "Preparación de catalizadores soportados en aerogeles de carbono para la síntesis F-T", Código Quipu 201010013227.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemical Reviews*. 2002. **102** (11): 4243-4266.
- Baumann, T. F.; Satcher, J. H. Homogeneous Incorporation of Metal Nanoparticles into Ordered Macroporous Carbons. *Chemistry of Materials*. 2003. **15** (20): 3745-3747.
- Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon*. 2005. **43** (3): 455-465.
- Rodríguez-reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998. **36** (3): 159-175.
- Pekala, R. W.; Schaefer, D. W. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules*. 1993. **26** (20): 5487-5493.
- Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; LeMay, J. D. Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1990. **125** (1-2): 67-75.
- Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J.; Rivera-Utrilla, J.; Rodríguez-Castellón, E. Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene. *Applied Catalysis A: General*. 1999. **183** (2): 345-356.
- Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F. Physicochemical Surface Properties of Fe, Co, Ni, and Cu-Doped Monolithic Organic Aerogels. *Langmuir*. 2003. **19** (14): 5650-5655.
- Fu, R.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Zheng, B.; Liu, J.; Satcher, J.; Baumann, T. F. The growth of carbon nanostructures on co-

- balt-doped carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. **318** (3): 223-232.
10. Baumann, T. F.; Fox, G. A.; Satcher, J. H.; Yoshizawa, N.; Fu, R.; Dresselhaus, M. S. Synthesis and Characterization of Copper-Doped Carbon Aerogels. *Langmuir*. 2002. **18** (18): 7073-7076.
  11. Fu, R.; Baumann, T. F.; Cronin, S.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Satcher, J. H. Formation of Graphitic Structures in Cobalt- and Nickel-Doped Carbon Aerogels. *Langmuir*. 2005. **21** (7): 2647-2651.
  12. Fairén-Jiménez, D.; Carrasco-Marrín, F.; Moreno-Castilla, C. Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon*. 2006. **44** (11): 2301-2307.
  13. Raróg-Pilecka, W.; Jedynek-Koczuk, A.; Petryk, J.; Miskiewicz, E.; Jodzis, S.; Kaszukur, Z.; Kowalczyk, Z. Carbon-supported cobalt-iron catalysts for ammonia synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2006. **300** (2): 181-185.
  14. Suzuki, T.; Inoue, K.; Watanabe, Y. Temperature-programmed desorption and carbon dioxide-pulsed gasification of sodium- or iron-loaded Yallourn coal char. *Energy & Fuels*. 1988. **2** (5): 673-679.
  15. Zhang, C.-H.; Yang, Y.; Teng, B.-T.; Li, T.-Z.; Zheng, H.-Y.; Xiang, H.-W.; Li, Y.-W. Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper. *Journal of Catalysis*. 2006. **237** (2): 405-415.
  16. Hughes, I. S. C.; Newman, J. O. H.; Bond, G. C. The characterisation of unsupported iron and manganese-promoted iron catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed reduction. *Applied Catalysis*. 1987. **30** (2): 303-311.
  17. Leith, I. R.; Howden, M. G. Temperature-programmed reduction of mixed iron—manganese oxide catalysts in hydrogen and carbon monoxide. *Applied Catalysis*. 1988. **37**: 75-92.
  18. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. **37** (9): 1379-1389.
  19. Quintanilla, A.; Menéndez, N.; Tornero, J.; Casas, J. A.; Rodríguez, J. J. Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008. **81** (1-2): 105-114.
  20. Chen, W.; Pan, X.; Willinger, M.-G.; Su, D. S.; Bao, X. Facile Autoreduction of Iron Oxide/Carbon Nanotube Encapsulates. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. **128** (10): 3136-3137.