

CATALIZADORES DE Fe DISPERSO EN FIBRAS DE CARBONO: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN EN LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

M. Guerrero-Alba, F. J. García-Mateos, M. J. Valero-Romero, R. Ruiz-Rosas,
J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

*Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y
Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga
España*

mirasol@uma.es

Palabras clave: Síntesis de Fischer-Tropsch, electrohilado, fibras de lignina, catalizadores de Fe.

Introducción

La creciente demanda de combustibles a nivel mundial genera presión sobre los recursos que, junto a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, resaltan la importancia de encontrar alternativas sostenibles para su obtención. En este sentido, la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) representa una tecnología de gran interés para la transición energética por su capacidad de producir combustibles líquidos y productos petroquímicos (olefinas) a partir de fuentes no convencionales y renovables, como los residuos biomásicos, al emplear gas de síntesis obtenido mediante su gasificación, lo que reduce la dependencia de los combustibles fósiles.

Este trabajo propone la preparación de catalizadores de hierro disperso sobre fibras submicrométricas de carbono, obtenidas mediante electrohilado de soluciones de lignina, para la producción de hidrocarburos mediante la SFT. Los catalizadores fibrilares ofrecen una elevada dispersión de la fase activa y, al mismo tiempo, reducen la pérdida de carga y los problemas difusionales en reactores continuos de lecho fijo catalíticos.

Experimental

Los catalizadores han sido preparados empleando disoluciones de lignina/etanol/nitrato de hierro con una relación másica de 0.86/1/0.2. Las fibras de lignina han sido estabilizadas a 200 °C en aire y, posteriormente, carbonizadas a distintas temperaturas (400-800 °C) y tiempos (0-12 h) en atmósfera inerte. Los catalizadores se han denominado Fe@CF-T-x, siendo T la temperatura de carbonización (°C), y x el tiempo de carbonización (h). La SFT se ha realizado en un reactor de lecho fijo catalítico a 20 bar, 320-340 °C, distintas velocidades espaciales (120-200 L_{gas} g_{Fe}⁻¹ h⁻¹) y relaciones de H₂/CO (1 y 2).

Resultados y discusión

Los catalizadores presentan superficies específicas en el rango de 300-400 m² g⁻¹, con una estructura esencialmente microporosa y una mejora en el desarrollo de la mesoporosidad cuando aumenta la temperatura de carbonización. El contenido másico de Fe se encuentra entre el 4 y el 6 % m/m, siendo mayor a temperaturas y tiempos de carbonización más elevados.

Se ha observado mediante TEM-EDX que una menor temperatura de carbonización favorece la dispersión del Fe, mientras que el aumento de esta temperatura favorece la sinterización y formación de especies menos activas para la reacción de interés, como es la formación de cementita, Fe₃C (identificadas mediante XRD) (Figura 1). La Tabla 1 resume los datos de conversión, selectividad y relación olefina/parafina (O/P) para los catalizadores estudiados después de 48 horas de reacción. Se observa un aumento en la conversión de CO para los catalizadores obtenidos a 500 °C cuando se carbonizan a

mayores tiempos, particularmente durante 3 y 6 horas (Fe@CF-500-3 y Fe@CF-500-6), posiblemente asociado a un aumento de la concentración y mayor estabilización de las fases de carburos de hierro activas en la SFT. Además, se observa una mayor selectividad hacia hidrocarburos de cadena corta para estos sistemas catalíticos. No obstante, para aquellos catalizadores preparados a temperaturas de carbonización superiores a 650 °C o tiempos prolongados de carbonización la conversión de CO disminuye notablemente, siendo los catalizadores carbonizados durante 3 horas a 650 °C, y durante 1 hora a 800 °C inactivos para la reacción de FT. Se han obtenido relaciones O/P entre 0.8 y 1.4, y selectividades a hidrocarburos de cadena corta en torno al 30 % (Tabla 1), comparables a los mejores resultados publicados en bibliografía para catalizadores de Fe contenidos en materiales de base carbonosa [1].

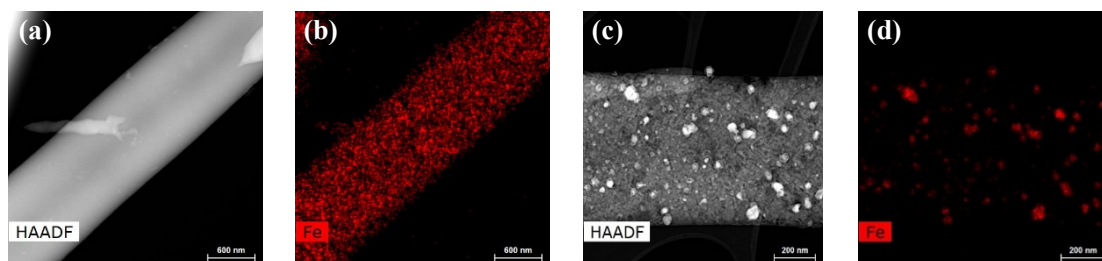


Figura 1. Imágenes HAADF y mapeo EDX del Fe para los catalizadores Fe@CF-500-1h (a y b) y Fe@CF-800-1h (c y d), respectivamente.

Tabla 1. Conversiones y selectividades para la FTS a $t = 48$ h (340 °C; 20 bar; $H_2/CO = 1$; 200 $L_{gas} g_{Fe}^{-1} h^{-1}$).

Catalizador	X_{CO} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO_2} (%)	$S_{C_2-C_4}$ (%)	S_{C_5+} (%)	O/P (C_2-C_4)
Fe@CF-400-6	68.2	13.8	44.3	27.0	14.9	1.04
Fe@CF-500-0	50.4	13.4	49.3	27.3	10.0	0.92
Fe@CF-500-3	82.6	12.8	45.1	27.3	14.8	0.88
Fe@CF-500-6	85.5	13.4	47.5	29.0	10.1	0.92
Fe@CF-650-0	50.4	14.3	44.1	31.6	10.0	0.84
Fe@CF-800-0	10.3	12.9	31.4	42.8	12.9	1.02
38Fe@C ^[1]	77.0	15.5	46.0	28.0	10.5	1.00

^[1] 340 °C; 20 bar; $H_2/CO = 1$; 160 $L_{gas} g_{Fe}^{-1} h^{-1}$

Conclusiones

Los catalizadores fibrilares a partir de biomasa residual son activos y muy estables para la producción de hidrocarburos mediante la SFT. Los resultados obtenidos se encuentran dentro de los valores publicados en bibliografía para catalizadores de Fe sin promotores, con el valor añadido de utilizar lignina en su preparación, un subproducto de la industria papelera, aumentando así la sostenibilidad del proceso.

Agradecimientos: Ayuda CNS2022-135418 y PID2022-140844OB-I00 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

[1] V. Santos, T. Wezendonk, J. Jaén et al. Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts. Nat Commun, 2015; 6: 6451.