

SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH SOBRE CATALIZADORES DE COBALTO DISPERSO EN FIBRAS DE CARBONO OBTENIDAS MEDIANTE ELECTROHILADO DE LIGNINA

María José Valero-Romero^{*a}, Francisco José García-Mateos^a, Xiaohui Sun^b, Freek Kapteijn^b, José Rodríguez-Mirasol^a y Tomás Cordero^a

^a*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España*

^b*Catalysis Engineering-Chemical Engineering Department, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands.*

**E-mail: mjvalero@uma.es*

Palabras clave: Síntesis de Fischer-Tropsch, biomasa, lignina, cobalto, electrohilado

Introducción

Las limitadas reservas mundiales de petróleo han impulsado, nuevamente, la explotación racional, condicionada por el desarrollo sostenible, de fuentes de energía y materias primas alternativas como la biomasa. Entre las posibles vías de valorización de la biomasa, la gasificación seguida de la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) está recibiendo especial atención debido a las mejoras en la tecnología de gasificación de biomasa y a la implementación de legislaciones ambientales más estrictas sobre combustibles líquidos.

En el presente trabajo se han obtenido en una sola etapa fibras de lignina, de tamaño nano/micrométrico, con cobalto (Co) disperso mediante la técnica de electrohilado, siendo el precursor de carbono lignina Alcell[®], un subproducto de la industria papelera. Tras una etapa de estabilización oxidativa y posterior carbonización, a distintas temperaturas, se han preparado fibras de carbono con nanopartículas (NPs) de Co en su estructura que se han utilizado como catalizadores en la conversión de gas de síntesis, similar al que se obtendría de la gasificación de biomasa ($H_2/CO = 1$).

Experimental

Las fibras de lignina con Co disperso se prepararon mediante el electrohilado de disoluciones de lignina Alcell[®] con $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en relación molar 0.17:1:1 (Co:lignina:etanol) en una configuración coaxial [1]. Las fibras se estabilizaron en aire a 200 °C para evitar la fusión de las mismas en la etapa posterior de carbonización. Finalmente, el material estabilizado se carbonizó a 500, 650 y 800 °C durante 1 hora bajo atmósfera inerte. Las fibras preparadas se han denominado Co@CF-T, donde T es la temperatura de carbonización. La SFT se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de laboratorio. Antes de la SFT, el catalizador se redujo *in-situ* en atmósfera de H_2 a 350 °C durante 3 horas y posteriormente se llevó a cabo la conversión de gas de síntesis con una relación $H_2/CO = 1$, a 220 y 240 °C, 20 bar y distintas velocidades espaciales.

Resultados y discusión

Las fibras de carbono con Co presentaron distinto contenido en Co, 7, 8 y 12 % en peso para Co@CF-500, Co@CF-650 y Co@CF-800, respectivamente, debido al mayor grado de conversión y degradación de la lignina con el aumento de la temperatura de carbonización. Además, se observó una gasificación parcial de las mismas debido al elevado contenido en oxígeno de la lignina y a la presencia de Co, generando fibras de

carbono con un elevado desarrollo de la porosidad. La Figura 1a muestra la flexibilidad de este tipo de materiales, pudiendo adaptarse a cualquier estructura de reactor. Las fibras de carbono con Co mostraron un diámetro entre 0.25 y 2 μm (Figura 1b), inferior al obtenido para las fibras sin Co (1-4 μm) [1]. Las imágenes TEM (Figura 1c y 1d) muestran la presencia de NPs de Co altamente dispersas en toda la estructura de las fibras de carbono, cuyo tamaño se vio influenciado por la temperatura de carbonización. Para las fibras carbonizadas a 500 y 650 $^{\circ}\text{C}$ el tamaño de cristal osciló entre 6-13 nm, dentro del rango óptimo para la STF [2]. La Figura 2 muestra la selectividad de los productos de la SFT después de 70 h de reacción y en condiciones de iso-conversión para los catalizadores Co@CF-500 y Co@CF-650. Se observó menor selectividad a metano y mayor selectividad a C5+ para el catalizador Co@CF-500. De los resultados de Raman y HR-TEM se observó que un aumento de la temperatura de carbonización superior a 500 $^{\circ}\text{C}$ generó estructuras gráficas alrededor de las NPs de Co, aislando el centro activo (Co metálico) y reduciendo, por tanto, la actividad y selectividad a hidrocarburos C5+ de estos materiales.

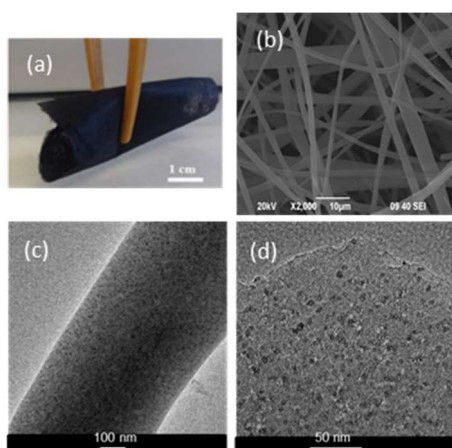


Figura 1. (a) Foto del catalizador Co@CF-500 mostrando la flexibilidad del material, (b) imagen SEM, (c) imagen TEM y (d) imagen HR-TEM del catalizador Co@CF-500 mostrando las NPs de Co.

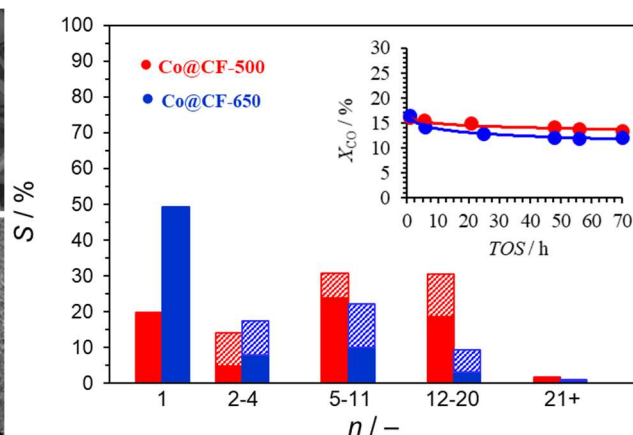


Figura 2. Selectividad de los productos de la SFT después de 70 h de reacción y en condiciones de iso-conversión; █: n-parafinas, ///: Suma de isoparafinas y olefinas. Condiciones de reacción: 513 K, 20 bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ y $\text{GHSV} / \text{m}^3\text{STP kg}^{-1}\text{cat h}^{-1} = 4.5$ y 6 para Co@CF-650 y Co@CF-500, respectivamente

Conclusiones

Se han obtenido fibras de carbono de diámetro entre 0.5 y 2 μm , con NPs de Co en su estructura que se han utilizado como catalizadores en la SFT. Las fibras carbonizadas a 500 $^{\circ}\text{C}$ son las que mostraron una mayor actividad y una mayor selectividad a hidrocarburos de cadena larga (C5+) y menor selectividad a metano.

Agradecimientos: Los autores agradecen al MCINN por la concesión del proyecto RTI2018-097555-B-I00 y a la Junta de Andalucía (proyecto P18-RT-4592). M.J. V-R agradece al MICINN por la ayuda Juan de la Cierva-Incorporación (IJC2019-041222-I) y F.J. G-M agradece a la Junta Andalucía (DOC_00834).

Referencias

- [1] Lallave M., Bedia, J., Ruiz-Rosas R., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. et al. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binder polymers. *Advanced Materials* 2007; 19(23): 4292-4296.
- [2] Bezemer, G. L. et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3956–3964 (2006).