

## SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH SOBRE CATALIZADORES DE HIERRO DISPERSO EN FIBRAS DE ZIRCONIA OBTENIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO

**M.A. Rodríguez-Cano, M.J. Valero-Romero, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero**

Dpto. de Ingeniería Química/Escuela de Ingenierías Industriales/Universidad de Málaga, Málaga  
*marodriguez@uma.es*

### Introducción

El uso de la biomasa a través de biorrefinerías se ha propuesto como alternativa a los recursos fósiles para obtener diferentes productos. En este sentido, la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) juega un papel fundamental. Los reactores de lecho fijo que se emplean en este proceso presentan problemas de pérdidas de carga, transferencia de materia y evacuación de calor, evitables mediante el empleo de catalizadores estructurados en forma fibrilar de tamaño submicrométricos con elevada porosidad. En este trabajo se propone la preparación de catalizadores de hierro sobre fibras de zirconia para la SFT.

### Metodología experimental

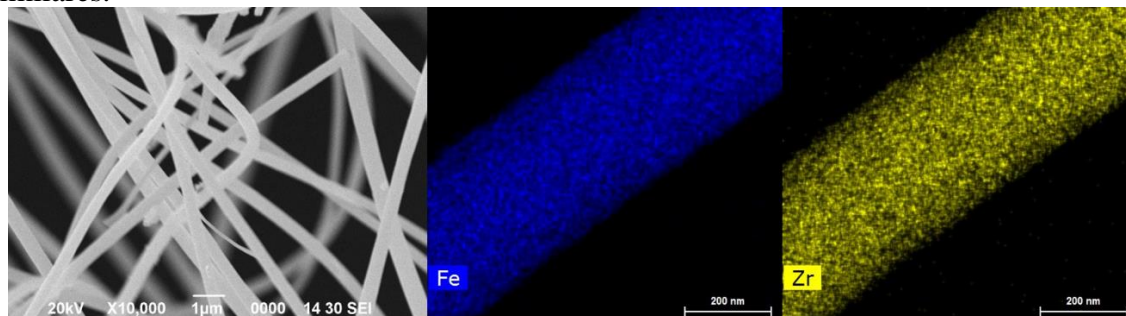
Se electrohilieron disoluciones de acetato de zirconio y polivinilpirrolidona (PVP) en ácido acético a las que se añadieron diferentes cantidades de nitrato de hierro para obtener las fibras, que posteriormente se calcinaron a 500 °C durante 5 horas. Los catalizadores fibrilares contenían entre el 15 y el 35 % (m/m) de Fe. La nomenclatura usada fue *FZrXXFe* donde *F* indica fibras; *Zr*, zirconia; y *XX* corresponde al porcentaje en peso de *Fe*.

Estos materiales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica (SEM y TEM), difracción de rayos X (XRD) y reducción térmica programada con hidrógeno (H<sub>2</sub>-TPR).

Los catalizadores se probaron en la reacción de Fischer-Tropsch en un reactor continuo de lecho fijo a presión de laboratorio. Previamente los catalizadores se redujeron *in-situ* a 450 °C con un flujo de hidrógeno puro y, posteriormente, se llevó a cabo la conversión de gas de síntesis a 340 °C, 20 bar, una relación H<sub>2</sub>/CO = 1 (típico del que se obtendría al gasificar biomasa) y un flujo total de gas de síntesis de 5000 cm<sub>syngas,STP</sub><sup>3</sup> g<sub>Fe</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

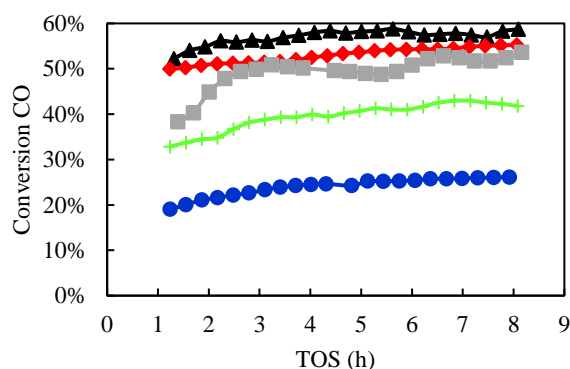
### Resultados

La **Figura 1** muestra la micrografía SEM del catalizador FZr20Fe calcinado, en la que se observa cómo éste mantiene la morfología fibrilar incluso después del tratamiento térmico. Los microanálisis EDAX de este mismo catalizador muestra una excelente dispersión del hierro. Para los demás catalizadores con diferentes cargas de hierro se obtienen resultados similares.

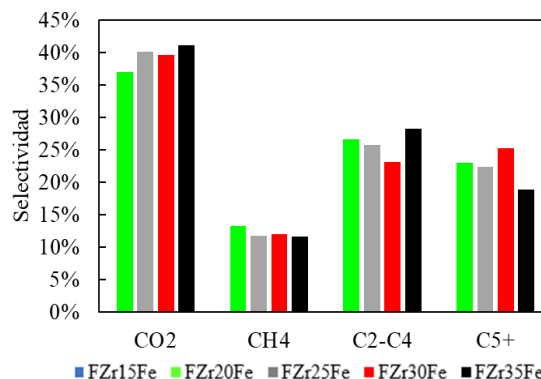


**Figura 1.** Micrografía SEM y TEM-EDAX (Fe y Zr) de las fibras de hierro sobre zirconia con 20 % (m/m) de hierro. Escala SEM: 1 μm, escala EDAX: 200 nm.

En la **Figura 2** se muestra la conversión de CO frente al tiempo de reacción para los catalizadores con las diferentes cargas de hierro. Se observa un aumento de la conversión con el tiempo, posiblemente debido a la carburización del hierro metálico formando la fase activa para esta reacción. Se ha obtenido una mayor conversión para los catalizadores con más carga de metal, probablemente asociado a una mayor concentración de fase activa en la superficie de los catalizadores. La **Figura 3** muestra cómo la selectividad a distintos productos para estos mismos catalizadores para 8 h de reacción en condiciones de isoconversión (40%) no varía para distintas cargas de hierro, obteniéndose principalmente hidrocarburos ligeros en el rango C2-C4 y C5+. La selectividad a coque fue menor del 1%, evidenciando la elevada estabilidad del catalizador en estas condiciones.



**Figura 2.** Conversión de CO frente al tiempo para los catalizadores con diferentes cargas de hierro, 340 °C, 20 bar,  $5000 \text{ cm}_{\text{syngas,STP}}^3 \text{ g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ( $\text{H}_2/\text{CO}=1$ ).



**Figura 3.** Selectividad a los diferentes productos para los catalizadores con diferentes cargas de hierro para 40 % de conversión de CO, 340 °C, 20 bar

La **Tabla 1** muestra un aumento de los valores de productividad del hierro por unidad de tiempo ( $FeTY$ ) para estos catalizadores con la carga de hierro, observándose valores muy altos y comparables a los más elevados de la bibliografía para la fibra FZr35Fe.

**Tabla 1.** Actividad de los catalizadores en términos de productividad del hierro por unidad de tiempo ( $FeTY$ )

| Catalizador                            | GHSV ( $\text{h}^{-1}$ ) | $FeTY$<br>( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) | Ref                                 |
|--|--------------------------|--|-------------------------------------|
| FZr15Fe                                | 13000                    | 90.09  | Este trabajo                        |
| FZr20Fe                                | 16000                    | 146.47   | Este trabajo                        |
| FZr25Fe                                | 22600                    | 183.01   | Este trabajo                        |
| FZr30Fe                                | 34000                    | 188.40   | Este trabajo                        |
| FZr35Fe                                | 45200                    | 210.48   | Este trabajo                        |
| Fe/15C                                 | 34000                    | 177.92   | ACS Appl Nano Mater 2021; 4:3900–10 |
| FeK1/rGO                               | 72 <sup>a</sup>          | 129.87   | ACS Catal 2016; 6:389–99            |
| P400                                   | 19000                    | 123.04   | Appl Catal A, Gen 2022;644          |
| 3Fe/CNF                                | 54000                    | 261.35   | ACS Catal 2016; 6:4017–24           |
| Fe/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | -                        | 17.05  | Science 2014; 835:835–8             |
| Fe/b-SiC                               | -                        | 12.83  | Science 2014; 835:835–8             |

a: Velocidad espacial ( $\text{L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ )

## Conclusiones

Se han preparado catalizadores estructurados de hierro y zirconia con morfología fibrilar, en un solo paso, usando la técnica de electrohilado. Los catalizadores han mostrado una elevada actividad para la SFT y selectividad hacia hidrocarburos en el rango C2-C4 utilizando un gas de síntesis con baja relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ , típico del producido por gasificación de biomasa.

## Agradecimientos

Esta investigación se ha financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y los fondos NextGenerationEU (PRTR) a través de los proyectos RTI2018-097555-B-I00 y TED2021-131324B-C21. MARC agradece el contrato predoctoral FPU18/02796 al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.