

CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO DEPOSITADAS SOBRE CATALIZADORES FIBRILARES Fe@ZrO₂ DURANTE LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH CON GAS DE SÍNTESIS DE BIOMASA

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

Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010, Málaga, España

mirasol@uma.es

Palabras clave: Nanotubos de carbono, Fischer-Tropsch, gas de síntesis, electrohilado

Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) es una ruta alternativa para obtener combustibles líquidos y productos petroquímicos (como olefinas), que puede tener emisiones de CO₂ neutras si se usa biomasa para la obtención del gas de síntesis. De esta forma, se pueden usar residuos lignocelulósicos para generar productos con las mismas características que los que se obtienen del petróleo, con muy bajo impacto ambiental. Sin embargo, el gas de síntesis proveniente de la biomasa tiene como principal característica la baja relación H₂/CO, y esto favorece la formación de depósitos carbonosos sobre catalizadores de Fe durante la SFT a altas temperaturas. En este trabajo se propone el estudio de las nanoestructuras de carbono formadas sobre catalizadores fibrilares de Fe/ZrO₂ tras la reacción de SFT.

Experimental

Se prepararon fibras de hierro-zirconia usando la técnica de electrohilado, para lo que se usó una disolución de acetato de zirconio, PVP y diferentes cantidades de nitrato de hierro diluido en ácido acético. El nitrato de hierro se ajustó para obtener 20, 25 y 30 % (m/m) de hierro metálico en la fibra final. La nomenclatura usada fue FXFe@ZrO₂, donde la F indica fibras, X el porcentaje másico de hierro y ZrO₂ el soporte fibrilar. Los materiales se calcinaron a 500 °C, 5 h. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de alta presión, usando la cantidad de catalizador necesaria para tener 30 mg de Fe. Los catalizadores se redujeron *in situ* con H₂ a 450 °C durante 4 h y, posteriormente, se llevó a cabo la reacción a 20 bar y 340 °C, con un flujo de gas de síntesis de 50 cm³ min⁻¹ (H₂/CO=1; tiempo espacial=100 m³_{syngas} kg_{Fe}⁻¹ h⁻¹).

Los catalizadores fueron caracterizados antes y después de ser usados en la SFT mediante microscopía electrónica (SEM y TEM) y espectroscopía Raman, entre otras técnicas.

Resultados y discusión

El catalizador F20Fe@ZrO₂ logró una conversión del 40 %, mientras que los otros con mayor contenido en Fe superaron el 90 %, siendo la conversión constante con el tiempo durante más de 20h para todos los catalizadores. Los productos principales generados fueron CO₂ (40 % v/v) debido a la reacción *Water Gas Shift*, metano (10 % v/v), hidrocarburos C₂-C₄ (26 % v/v) e hidrocarburos C₅+ (24 % v/v). Esta última fracción se calculó por diferencia, por lo que se incluyen los depósitos carbonosos.

Estos mismos catalizadores se analizaron por microscopía electrónica SEM y TEM (Fig. 1). De acuerdo a los resultados de conversión, la cantidad de depósitos carbonosos fue mucho menor en el catalizador F20Fe@ZrO₂ que en los otros dos catalizadores (con 25 y 30 % m/m de Fe). Además, en el caso del catalizador F30Fe@ZrO₂ se llega a perder la morfología fibrilar, debido a la generación de mayores depósitos carbonosos (Fig. 1.c)

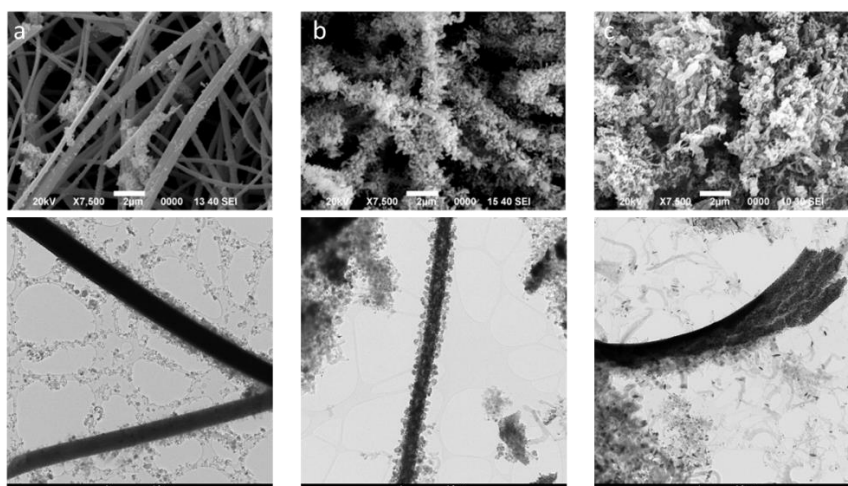


Figura 1. Micrografías SEM (arriba) y TEM (abajo) de los catalizadores fibrilares usados en reacción Fischer-Tropsch (340 °C, 20 bar, 100 m³_{syngas} kg_{Fe}⁻¹ h⁻¹); a) F20Fe@ZrO₂, b) F25Fe@ZrO₂, c) F30Fe@ZrO₂

El catalizador F20Fe@ZrO₂ aumentó un 17 % (m/m) su masa (medido mediante análisis termogravimétrico en aire), mientras que los catalizadores F25Fe@ZrO₂ y F30Fe@ZrO₂, llegaron a más del 60 % (m/m), después de 10 h horas de reacción, respectivamente. La espectroscopía Raman reveló la presencia de las bandas D y G, asociadas a un depósito carbonoso de bajo orden estructural, y de bandas típicas de nanotubos de carbono con una o dos capas (RBM). A pesar de estos depósitos, la actividad del catalizador permanece estable durante la reacción. Además, si se analiza la selectividad a la formación de estos depósitos carbonosos (Tabla 1), se observa cómo ésta es tres veces mayor para F25Fe@ZrO₂ y F30Fe@ZrO₂, que para el F20Fe@ZrO₂, lo que sugiere que, aunque este catalizador sea menos activo, es mucho más estable y resistente a la formación de estos depósitos carbonosos.

Tabla 1. Depósitos carbonosos por CO consumido

Catalizador	gc g _{cat} ⁻¹ molco ⁻¹
F20Fe@ZrO ₂	1.00
F25Fe@ZrO ₂	3.26
F30Fe@ZrO ₂	3.12

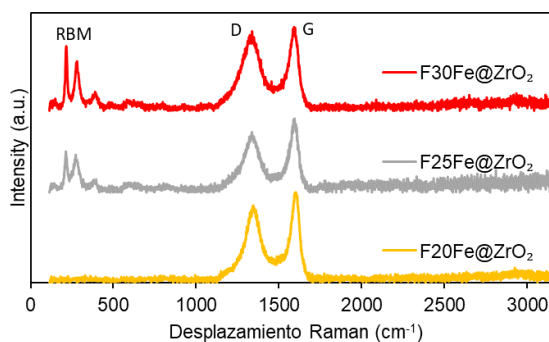


Figura 2. Desplazamiento Raman para los catalizadores usados en reacción

Conclusiones

Los catalizadores mostraron diferentes cantidades y naturaleza de material carbonoso depositado, en función del contenido en Fe de los sistemas catalíticos. Para contenidos mayores de Fe, donde la interacción Fe/ZrO₂ es menos intensa, se observaron depósitos que se correspondía con SWCNT/DWCNT.

Agradecimientos: Agradecemos al MICIU por la financiación: NextGenerationEU/PRTR RTI2018-097555-B-I00, TED2021-131324B-C21 y al proyecto de consolidación investigadora (CNS2022-135418). MARC agradece al MICIU por el contrato predoctoral FPU18/02796.