

Hidrotratamiento de ceras de Fischer-Tropsch mediante catalizadores soportados en nanofibras de carbono

M. Andrades, C. Di Stasi, D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza.

mandrades@icb.csic.es

Palabras clave: hidrocrqueo, hidroisomerización, ceras de Fischer-Tropsch, nanofibras de carbono.

Introducción

Uno de los principales desafíos asociados a la producción de hidrocarburos mediante procesos de Fischer-Tropsch (FT) a partir de gas de síntesis (*syngas*) es la dificultad de controlar la longitud y el grado de ramificación de las cadenas de los hidrocarburos generados. Las ceras FT, hidrocarburos con más de 21 átomos de carbono, representan aproximadamente el 25-45% en peso de los productos [1]. Éstas presentan una alta temperatura de fusión, encontrándose en estado sólido a temperatura ambiente, lo que disminuye la rentabilidad económica del proceso FT. Por tanto, para mejorar el rendimiento de esta reacción y obtener un producto enriquecido en cadenas de hidrocarburo más cortas que las de partida y con un elevado nivel de ramificación, lo que mejora sus propiedades en frío, es necesario someter a estas ceras a procesos de hidrocrqueo (HC) e hidroisomerización (HI) [2]. En este trabajo se sintetizaron catalizadores bifuncionales que combinan sitios activos de naturaleza metálica y sitios ácidos, capaces de hidrocrquear y/o hidroisomerizar ceras de FT, con el fin de obtener un producto apto para uso como combustible de aviación.

Experimental

Las nanofibras de carbono (NFC), que actúan como soporte catalítico, se sintetizaron mediante descomposición catalítica de biogás usando un catalizador de Ni-Co [3]. Estas NFC se impregnaron con H_3PO_4 (relación molar CNF: H_3PO_4 = 3) y posteriormente se trataron en atmósfera inerte a 800 °C con el fin de modificar su acidez superficial. A partir de estos soportes se prepararon catalizadores con cargas de Ni del 10% en peso. La deposición de esta fase activa se llevó a cabo mediante impregnación húmeda incipiente del soporte con una disolución de $Ni(NO_3)_2$. Como referencia, se preparó un catalizador soportado en una silicalúmina comercial (Siral40, Sasol). Los catalizadores fueron caracterizados mediante XRD, ICP-OES y TPD-NH₃.

Las reacciones de HC/HI se realizaron en un reactor batch autoclave a 30 bar de H₂ (medidos a temperatura ambiente) y 300 °C durante 3 h, tras una activación previa del catalizador a 200 °C y 2 h, usando hexadecano como compuesto modelo de ceras FT. Paralelamente, se evaluó la capacidad de hidrogenación de cada catalizador mediante ensayos de hidrogenación de tolueno. Los productos obtenidos de ambas reacciones fueron identificados y cuantificados por GC-MS y GC-FID, respectivamente.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados del TPD de NH₃ de los catalizadores empleados en este trabajo, mientras que en la Tabla 1 se muestran los desempeños catalíticos de los diferentes catalizadores en la reacción de hidrogenación de tolueno e HC/HI de C₁₆. El catalizador soportado en la NFC sin funcionalizar (Ni(10%)/NFC) promovió el hidrocrqueo de C₁₆ a hidrocarburos lineales (C₁₅ mayoritariamente), lo que resultó en una selectividad a isómeros (*S*_{iso}) baja (12,8 %). Por otra parte, el catalizador de referencia (Ni(10%)/Siral40) resultó ser más efectivo en la obtención de isómeros (*S*_{iso}: 34,5%). Si bien ambos soportes permiten la dispersión efectiva de las nanopartículas de Ni sobre su superficie (XRD y TEM, datos no mostrados), los resultados de TPD-NH₃ (Figura 1) muestran una menor acidez superficial del catalizador Ni(10%)/CNF con respecto al Ni(10%)/Siral40. Con el objetivo de incrementar la acidez superficial del catalizador soportado en NFC, éstas se sometieron a un tratamiento con H_3PO_4 . Se observa que dicho tratamiento incrementa la acidez superficial del catalizador resultante con respecto al catalizador preparado con la NFC sin funcionalizar (Figura 1). Además, este catalizador presenta una mejora en la capacidad de hidrogenación respecto al catalizador soportado en la NFC sin tratar. La *S*_{iso} del catalizador Ni(10%)/NFC-P fue considerablemente superior a la *S*_{iso} del Ni(10%)/NFC (57,1 vs 12,8 %), obteniendo valores incluso superiores a los del catalizador de referencia (34,5 %). Sin embargo, la conversión alcanzada por Ni(10%)/NFC-P fue menor a la del resto de los catalizadores probados.

Conclusiones

Con el fin de aumentar la selectividad en la hidroisomerización de hexadecano es necesario amentar la acidez superficial de las NFC utilizadas como soporte. La funcionalización de las NFC con ácido fosfórico aumenta considerablemente la selectividad a isómeros del catalizador, aunque los valores de conversión obtenidos son menores. Este trabajo pone de manifiesto la importancia de un correcto ajuste del balance entre los sitios ácidos y la capacidad de hidrogenación para obtener altas conversiones de hidrocarburos con una alta selectividad a isómeros.

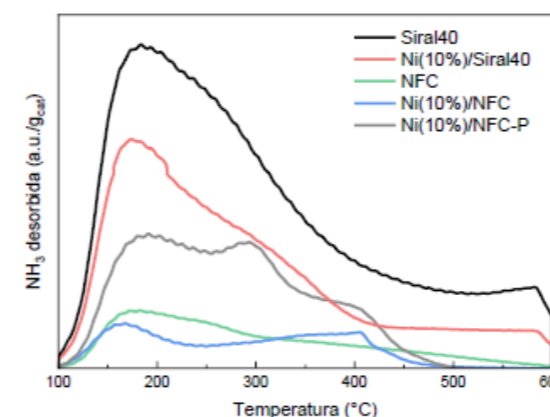


Figura 1. NH₃-TPD de los diferentes catalizadores empleados en este estudio.

Tabla 1. Resultados obtenidos para las reacciones de hidrogenación de tolueno e hidroisomerización de hexadecano

	Hidrogenación tolueno (mmol/g _{Ni})	X _{C₁₆} (%)	S _{iso} (%)
Ni(10%)/Siral40	385	18,2	34,5
Ni(10%)/NFC	313	13,1	12,8
Ni(10%)/NFC-P	356	7,5	57,1

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN)/Agencia Estatal de Investigación (AEI/10.13039/501100011033) a través del proyecto de I+D+i PID2020-115053RB-I00 y por el MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro del programa Energía e Hidrógeno Verde-CSIC, como parte de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+). Se agradece al Gobierno de Aragón por la subvención concedida al Grupo de Conversión de Combustibles (T06_23R). D.T. agradece al MICIN la concesión de la ayuda Juan de la Cierva Incorporación (JdC-I) (IJC2020-045553-I).

Referencias

- [1] Hodala, J. L., Jung, J. S., Yang, E. H., Hong, G. H., Noh, Y. S., & Moon, D. J. 2016, Fuel, 185, 339-347.
- [2] Zanatta, E. R., Reinehr, T. O., Barros, J. L. M., da Silva, E. A., & Arroyo, P. A. 2021. Molecular Catalysis, 512, 111737.
- [3] Pinilla, J. L., De Llobet, S., Moliner, R., & Suelves, I. (2017). Ni-Co bimetallic catalysts for the simultaneous production of carbon nanofibers and syngas through biogas decomposition. Applied Catalysis B: Environmental, 200, 255-264.