

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN FISCHER-TROPSCH, EN REACTORES DE LECHO FIJO, SOBRE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR DE COBALTO SOPORTADO EN $\text{SiO}_2\text{-SiC}$

Rojas F. Ginette I.

rojasgi@pdvsa.com

PDVSA-Intevep, S.A., Apdo. 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

SINOPSIS

Se estudió el efecto de las condiciones de operación en la actividad y selectividad de la Síntesis Fischer-Tropsch, llevada a cabo en un reactor de lecho fijo para producir hidrocarburos parafínicos de alto peso molecular, a partir del gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$), empleando un catalizador de Co/Zr soportado en $\text{SiO}_2\text{-SiC}$. Para ello se varió la presión y la temperatura del sistema en el rango de 320 – 400 psig y 210 – 220 °C, respectivamente; manteniendo la velocidad espacial del gas en 500 h^{-1} y una relación H_2/CO de 2:1. Los resultados muestran que la presión no influye significativamente en la actividad y selectividad del catalizador; a diferencia de la temperatura, cuyo incremento mejora la actividad del catalizador, favoreciendo el aumento de la conversión de CO , y disminuye la selectividad hacia la formación de los hidrocarburos C_5^+ .

Palabras Claves:

Síntesis Fischer-Tropsch; catalizador $\text{Co/Zr - SiO}_2/\text{SiC}$; lecho fijo; presión y temperatura;

I. Introducción

La Síntesis Fischer-Tropsch (SFT) es un proceso que consiste básicamente en la producción de hidrocarburos lineales, predominantemente parafínicos, a partir del gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$), mediante el empleo de catalizadores de cobalto (Co), hierro (Fe) o rutenio (Ru). Durante los últimos años, el incremento en la demanda de combustibles líquidos e hidrocarburos sólidos (ceras) y la gran disponibilidad de gas natural presente, han hecho de esta tecnología una opción viable para la obtención de dichos productos; lo cual ha incrementado el interés por el desarrollo y optimización de dicho proceso. Debido a las condiciones de exotermicidad de la SFT, esta tecnología es ampliamente utilizada a nivel mundial en diversos sistemas de reacción, que trabajan a condiciones de operación definidas según sea el tipo de reactor y/o catalizador que se emplee; en donde el parámetro de control más importante para garantizar la selectividad hacia la formación de los productos deseados es la temperatura. Dos grandes compañías, Shell (*SMDS process*) y Sasol (*ARGE*), producen comercialmente hidrocarburos líquidos y sólidos mediante este proceso,

empleando reactores multitubulares de lecho fijo, cargados con catalizadores de Co; cuyas condiciones de operación se encuentran en el rango de 220 – 230°C y 25–27 bar (360 – 390 psig) ^[1-4]. El catalizador de Co es ampliamente utilizado en estos sistemas de reacción por las siguientes razones: es mas activo que el de Fe a bajas temperaturas y favorece la cinética de la reacción para producir hidrocarburos de alto peso molecular (diesel y ceras), con un bajo contenido de oxigenados y de dióxido de carbono; considerando que, a altas temperaturas es selectivo al metano ^[5]. El catalizador empleado para el presente estudio es promovido con zirconio (Zr) y está soportado sobre una mezcla de oxido de silicio (SiO₂) y carburo de silicio (SiC). En este caso, el SiC es empleado para el control de temperatura del sistema catalítico, ya que presenta propiedades altamente refractarias (baja expansión térmica y alta conductividad térmica) que resisten de forma muy eficiente los choques térmicos causados por la exotermicidad de la reacción FT. Por su parte, la literatura reporta que el Zr, como promotor en los catalizadores de Co, favorece el incremento de la actividad catalítica sin afectar la selectividad hacia los hidrocarburos C₅⁺ ^[5]. Con base a lo antes expuesto, se evaluará en un reactor de lecho fijo el efecto de la presión y la temperatura sobre la actividad y selectividad del catalizador Co/Zr - SiO₂/SiC y la distribución de sus productos FT.

II. Desarrollo

Experimental

a) Sistema catalítico

Catalizador:

El catalizador empleado está constituido por Co/Zr soportado en SiO₂-SiC, preparado a través del método de humedad incipiente, cuyo soporte es impregnado con soluciones de ZrO(NO₃).H₂O y Co(NO₃)₂.6H₂O para obtener un contenido metálico de 2% de zirconio (Zr) y 15% de cobalto (Co), respectivamente. Éste es posteriormente secado a 60 °C por 24 horas y finalmente calcinado a 350 °C por 5 horas en una atmosfera de aire ^[6]. El tamaño de partícula del catalizador empleado está en el intervalo 106 – 212 µm.

Activación del catalizador:

La activación del catalizador calcinado fue realizada *in situ* mediante un proceso de reducción con hidrogeno puro a 350°C y 360 psig por 19 horas. Posteriormente, el catalizador es enfriado con una corriente de nitrógeno hasta la temperatura de reacción, donde son ajustadas las condiciones de operación y suministrado el gas de síntesis (H₂/CO).

b) Sistema de reacción

La SFT fue realizada en un reactor de lecho fijo (ID ¾”) cargado con 7 gr de catalizador diluido con carburo de silicio (SiC) en una proporción volumétrica de 1:1, con la finalidad de contribuir con la isothermicidad del sistema. Las pruebas realizadas abarcan un rango de presión total de 320 a 400 psig y de temperatura de 210 a 220°C, según se muestra en la Tabla 1. Con el fin evaluar la respuesta del sistema a los cambios de condición se realizaron al menos 2 balances de materia de 24 horas cada uno, asegurando así la estabilidad y reproducibilidad. Para todos los casos, tanto la velocidad espacial del gas como la relación molar H₂/CO no fueron modificadas, manteniéndose en 500 h⁻¹ (58,33 cc/min STD) y 2:1, respectivamente. Así mismo, el gas de entrada es regulado por válvulas controladoras de flujo, mientras que el de salida (gas de reacción) es contabilizado mediante un gasómetro.

Tabla 1. Condiciones de operación del plan experimental

Estudio	Condición	Presión (Psig)	Temperatura (°C)
Efecto de la Presión	CP-0	320	210
	CP-1	360	210
	CP-2	400	210
Efecto de la Temperatura	CT-0	360	210
	CT-1	360	215
	CT-2	360	220

c) *Análisis de productos*

Los productos gaseosos obtenidos son analizados por cromatografía de gases (CG) para cuantificar la porción de livianos (C₁ - C₇) producidos y, en especial, monitorear la producción de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂); empleando un CG-Agilent modelo 6890, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y uno de ionización de la llama (FID). La determinación del rendimiento y distribución de los productos líquidos Fischer-Tropsch (C₇ - C₆₀), a través del factor de probabilidad de crecimiento de la cadena (valor α), se realiza igualmente mediante un cromatógrafo de gases marca Agilent, modelo 6890, dotado con un detector de ionización de la llama (FID) y acondicionado para trabajar a altas temperaturas.

Resultados y Discusión

La evaluación del efecto de la temperatura y la presión sobre los productos FT se realizó sobre la base de las condiciones propuestas CP-1 y CT-0, mostradas en la Tabla 1; las cuales mostraron que el catalizador Co/Zr - SiO₂/SiC operado a dichas condiciones (360 psig y 210°C) tiene, después de 120 horas de operación, una actividad promedio de 45 gr_{HC}/Kg_{CAT}.h, con una conversión del

monóxido de carbono (CO) entre 41,7 y 42,6 % y una selectividad molar hacia CH_4 y los hidrocarburos C_5^+ aproximada de 11,8 % y 76,6 %, respectivamente. En relación a la producción de CO_2 , se tiene que para todos los casos estudiados éste no supera el 0,5 %; lo que indica que las condiciones de operación propuestas para el catalizador de Co no favorecen esta reacción secundaria.

a) Efecto de la presión en la SFT

En la Figura 1 se muestra como la variación de la presión en 40 psig no representa un efecto significativo en la actividad del catalizador a una misma temperatura de reacción; ya que, se puede observar que la conversión aumenta en 0,5 puntos entre una condición y otra, resultando CP-0 = 42,1 %; CP-1 = 42,6 %; y CP-2 = 43 %. Igualmente, al evaluar la selectividad molar del catalizador se observa que el aumento de la presión total del sistema mantiene relativamente estable la producción de CH_4 y C_5^+ , cuyos valores se encuentran alrededor del 12% y 76% aproximadamente; variando en un 0,2 % y 1% para ambos casos.

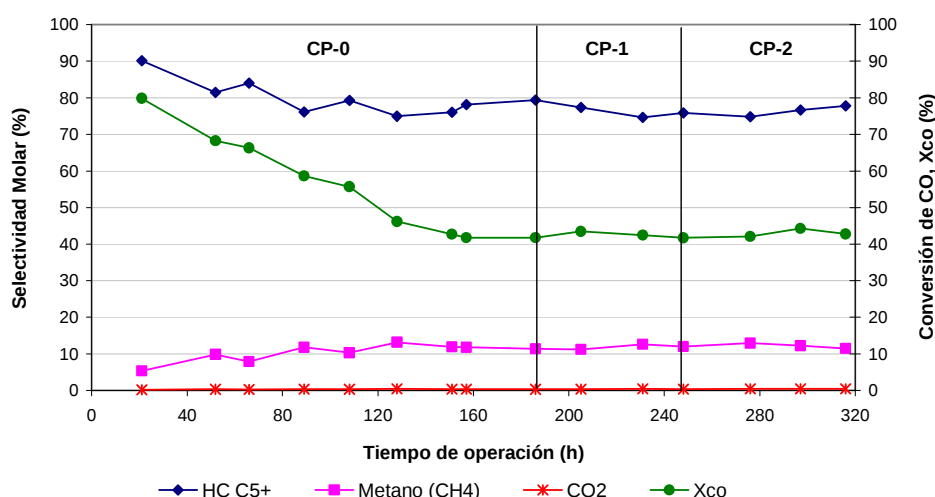


Figura 1. Efecto de la presión en la actividad y selectividad del catalizador Co/Zr-SiO₂/SiC a 210°C

b) Efecto de la temperatura en la SFT

El efecto de la variación de la temperatura sobre la actividad y selectividad del catalizador Co/Zr-SiO₂/SiC se presenta en la Figura 2, donde se observa como el incremento de 5°C por etapa favorece la conversión de CO en un 5% en cada caso, resultando CT-0 = 41,7 %; CT-1 = 45,6%; y CT-2 = 50,6 %. Por su parte, las selectividades molares hacia CH_4 y C_5^+ se ven levemente afectadas en uno o dos puntos, sobretudo cuando la temperatura de reacción es 220°C; reportándose en promedio 12% y 77%, respectivamente. Esta disminución en la selectividad de los compuestos C_5^+ , contribuye con la producción de hidrocarburos más livianos.

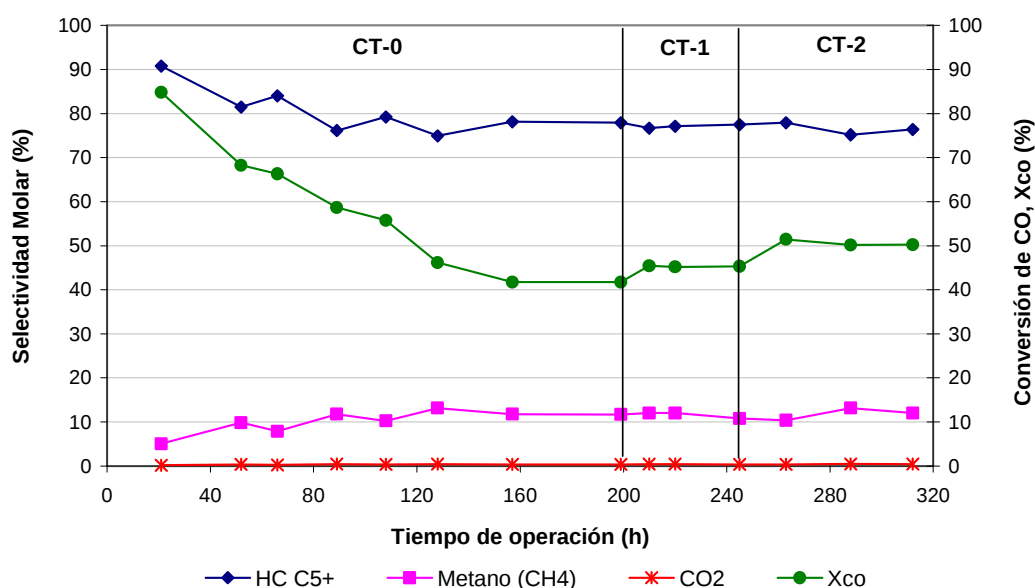


Figura 2. Efecto de la temperatura en la actividad y selectividad del catalizador Co/Zr-SiO₂/SiC a 360 psig

c) Distribución de los Productos Fischer-Tropsch

Los resultados del efecto de la presión y la temperatura sobre la distribución de los productos líquidos obtenidos, se determina a partir de los datos suministrados por el CG-6890; donde, según sea el valor del factor de probabilidad de crecimiento de la cadena (valor de α) obtenido, se define el tipo de producto FT. Para ello se emplea el modelo cinético de polimerización de las cadenas Anderson-Schulz-Flory (ASF), el cual define en líneas generales que los gases (C₂-C₄) tienen un valor α menor a 0,5; las gasolinas (C₅-C₁₀) en promedio de 0,74 - 0,82; el diesel (C₁₃-C₂₁) de 0,84 - 0,93 y las ceras (C₂₂⁺) generalmente poseen un α mayor a 0,94^[9]. En la siguiente tabla, se muestran los resultados promedio del valor α para cada una de las condiciones estudiadas.

Tabla 2. Factor de probabilidad de crecimiento de la cadena de los productos FT, modelo ASF

Condición	Valor α promedio
CP-0	0,942
CP-1	0,935
CP-2	0,929
CT-0	0,941
CT-1	0,931
CT-2	0,937

Como se puede observar, la variación del factor α es muy pequeña, lo que indica que dentro del rango de los parámetros estudiados no se afecta significativamente la probabilidad de crecimiento de la cadena de los productos FT. Adicionalmente, estos valores, cuyo factor α se mantienen en el orden de 0,93 a 0,94, muestran la tendencia del catalizador a generar productos diesel y ceras de carácter liviano, según el modelo ASF. Este comportamiento puede ser igualmente observado en la Figura 3, donde se reporta la distribución de los cortes de interés (C_5^+) y el rendimiento líquido de cada uno de ellos, tanto en base húmeda como en base seca.

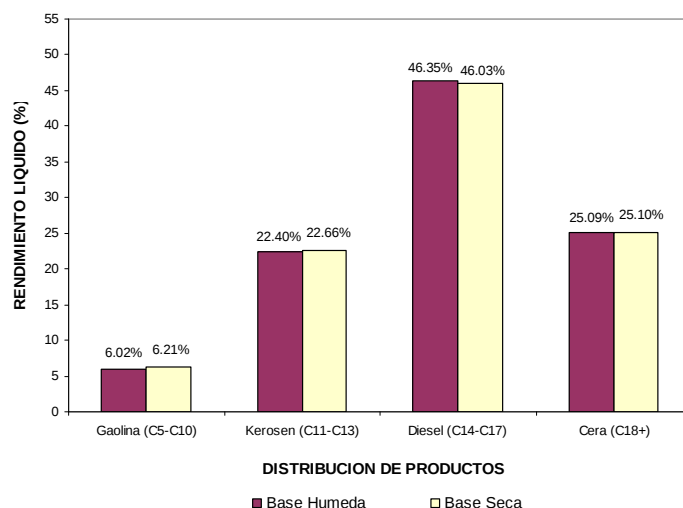


Figura 3. Distribución promedio de los productos C_5^+ para el catalizador Co/Zr-SiO₂/SiC

Como resultado se tiene que, para las condiciones de operación propuestas y el catalizador empleado, el corte diesel presenta un mayor rendimiento líquido con una fracción másica promedio de 46,35% en base húmeda y 46,03% en base seca; seguido por las ceras y el kerosén con un rendimiento en base seca de 25,10% y 22,66%, respectivamente; siendo las gasolinas el producto obtenido con menor rendimiento (6%)

d) Temperatura del lecho catalítico

En la figura 4, se muestra el perfil de temperatura a lo largo del lecho catalítico de tres condiciones de operación evaluadas, donde se puede observar un incremento leve en el tope del lecho, específicamente en los puntos 2 y 3, producto de la exotermicidad intrínseca de la reacción Fischer-Tropsch. Posteriormente se observa un comportamiento axial casi isotérmico, lo cual es mejorado no solo por la dilución del catalizador con (SiC), sino por la presencia de este material refractario en el soporte del catalizador estudiado.

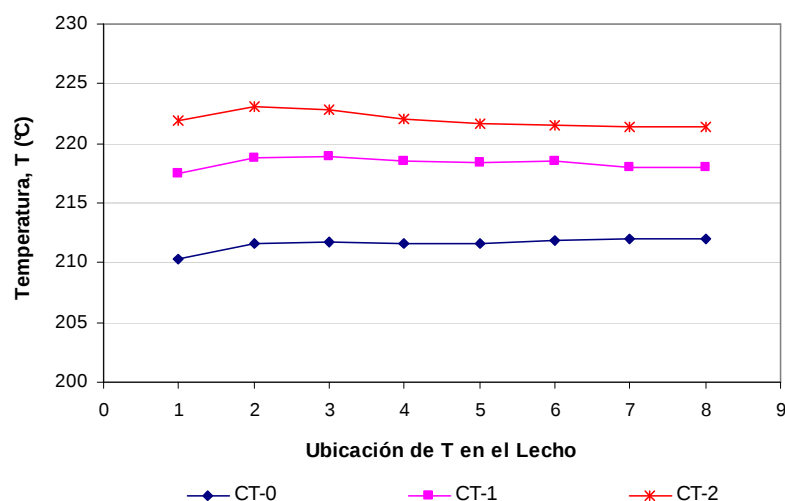


Figura 4. Distribución promedio de los productos C_5^+ para el catalizador Co/Zr-SiO₂/SiC

Dicho comportamiento representa una mejora sustancial, ya que estudios realizados previamente reportan que la diferencia de temperatura axial puede ser de 15 – 20°C a la entrada del sistema, mientras que la radial de 2 – 4 °C desde el centro del tubo hasta la pared; causando el deterioro de la actividad y selectividad del catalizador. [3,10,11]

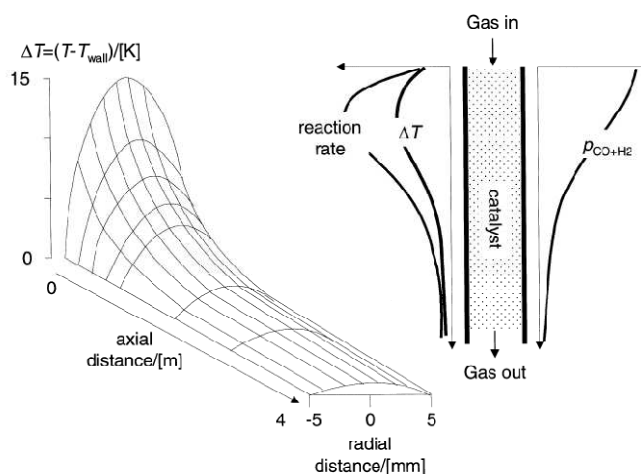


Figura 4. Perfil de temperatura de la síntesis Fischer-Tropsch en un reactor tubular. [10,11]

III. Conclusiones

- La variación de la presión total del sistema en 40 psig no produce un efecto significativo tanto en la actividad como en la selectividad del catalizador a una misma temperatura de reacción.
- El incremento de la temperatura mejora la actividad del catalizador, aumentando la conversión de CO en un 5% para cada condición; sin afectar significativamente la selectividad molar de los productos CH₄ (12%) y C₅⁺ (77%).

- La probabilidad de crecimiento de la cadena de los productos FT no se ve influenciada significativamente por los cambios operacionales realizados.
- El valor α obtenido sugiere una tendencia del catalizador a generar productos diesel y ceras de carácter liviano.

Agradecimientos

A PDVSA-Intevep por brindar el apoyo financiero para la ejecución de este estudio.

Referencias Bibliográficas

- [1] De Deugd R.M., Kapteijn F. y Moulijn J.A. “Trends in Fischer-Tropsch reactor technology—opportunities for structured reactors”. Topics in Catalysis, Vol 26, No 1 – 4; (Dec. 2003); p 29 – 39.
- [2] Jager B. y Espinoza R “Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis”. Catalysis Today, 23 (1995); p 17 – 28.
- [3] Dry M. “Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process”. Applied Catalysis A: General, 138 (1996); p 319 – 344.
- [4] Dry M. “The Fischer-Tropsch process: 1950 – 2000”. Catalysis Today, 71 (2002); p 227 – 241.
- [5] Adachi M., Yoshii K., Zhuo Han Y. y Fujimoto K. “Fischer-Tropsch synthesis with supported cobalt catalyst. Promoting effects of Lanthanum oxide for cobalt/silica catalyst”. Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, (1996); p 1509 – 1516.
- [6] Valera, María E.; Villarreal M. y Casado M., “Efecto del tamaño de partícula del Carburo de Silicio sobre la actividad y selectividad de catalizadores de Cobalto soportado en SiO₂-SiC empleado para la hidrogenación del CO”. XX SICAT-Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006.
- [7] Rivas, et al United States Patent 5,710,093. January 20, 1998
- [8] Rojas G., Puentes E., González G., Valera, María E. y Casado M. PDVSA-Intevep, INT-12530,2008 ; (2008) ; p. 29 – 45.
- [9] Spath, P.L. y Dayton, D.C. “Preliminar Screening – Technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and Chemicals with emphasis on potential for biomass-derived syngas” National Renewable Energy Laboratory: NREL/TP-510-34929; (Dec.2003); p. 94 – 95.
- [10] Sie S. T. y Krishna R. “Fundamentals and selection of advanced Fischer-Tropsch reactor” Applied Catalysis A: General, 186 (1999); p 55 – 70.
- [11] Sie S.T. “Process development and scale up: IV. Case history of the development of a Fischer-Tropsch Synthesis process” . Reviews in Chemical Engineering, Vol. 14, N° 2, (1998); p. 109 – 157