



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



CATALISADORES $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ PROMOVIDOS POR Cu NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT): PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

SOUSA, H. R.¹; SILVA, U. A. R.¹; ROSA, V.¹; SOARES, R. R.¹.

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: hiago.sousa@ufu.br

RESUMO – No presente trabalho foram sintetizados catalisadores de ferro suportado em óxido de nióbio promovidos com cobre, tendo como principal objetivo avaliar o efeito promotor do cobre nos catalisadores na produção de combustível líquido. Os resultados demonstram que os promotores foram eficientes no que diz respeito a formação de catalisadores com propriedades estruturais e texturais distintas, haja visto a formação de partículas com tamanhos, o volume de poros sendo influenciados pela adição do promotor, bem como a formação de camadas, e a aglutinação de partículas nas superfícies dos sólidos, fato esse que permitirá o direcionamento tanto para produção de hidrocarbonetos leves quanto para produção de hidrocarbonetos pesados.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a preocupação com o meio-ambiente vem ganhando espaço. Há um enorme apelo ambiental no que diz respeito utilização sustentável de recursos naturais. Em consequência, vários países estão realizando ações governamentais, políticas e leis para reduzir as emissões de dióxido de carbono como tem sido mostrado (KERDNA, 2016), aonde o CO_2 é um dos responsáveis pelo aumento do efeito estufa.

O petróleo é um combustível fóssil, de uma fonte não-renovável, aonde existe uma tendência de acabar algum momento como tem sido mostrado (Guimarães, 2009), aos poucos a produção de produtos derivados dele irá diminuir, em seguida o preço dos combustíveis automotivos e aviação iram aumentar muito, assim e possível pensar em produzir combustível sem poluir o meio ambiente e sem a necessidade do petróleo como fonte de produção. Em 1920 foi descoberta a síntese de Fischer-Tropsch por Franz Fischer e Hans Tropsch, eles patentearam o processo em 1926.

A Síntese de Fischer-Tropsch envolve a produção de hidrocarbonetos de cadeias grandes e pequenas, saturados e insaturados, a partir do gás de síntese, aonde ele é constituído por uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Esse processo também é denominado como uma transformação gás/líquido ou GTL, pois o gás de síntese é convertido em combustíveis líquidos, tem sido mostrado (SAJJAD et al, 2014). O estudo dos catalisadores para reação de Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) aonde é uma reação que transforma monóxido de carbono e hidrogênio em hidrocarbonetos e água, usa-se catalisadores com objetivo de acelerar a reação e pode-se obter uma maior seletividade em um determinado produto, no caso da SFT e comum o uso de catalisadores de ferro, cobalto, rutênio e níquel.



Os catalisadores à base de ferro têm atividade significativa na reação de water-gas shift (WGS) como pode ser visto (RAMOS, 2011).

Tendo em vista que os grupo de catalisadores a base de ferro podem ser altamente seletivos para a produção de hidrocarbonetos ramificados e alcenos, produzindo gasolina de maior octanagem visto em (O'BRIEN et al.; 1997), quando presente em determinados materiais o ferro tem uma limitação no sentido de adsorver o CO, apesar de acentuar a resistência do catalisador ao coqueamento e ajuda em uma melhor estabilidade catalítica, por isso é comum utilizar suportes como, alumina, zeólitas, carbono, sílica como tem sido mostrado (Li et al.; 2006).

O Brasil tem a maior reserva de nióbio do mundo, muitos materiais à base de nióbio tem sido bastante empregados em catálise heterogênea, exercendo diversas funções seja como catalisador, suporte ou promotor. Os compostos de nióbio têm algumas propriedades especiais, como elevada acidez, forte interação metal suporte (SMSI) e propriedades redox, apresentadas em (Rodrigues, 2012). O nióbio tem sido aplicado como suporte em vários catalisadores metálicos para diversas reações, como a um a disponibilidade de nióbio e óxido de ferro no Brasil este artigo o presente trabalho objetiva preparar catalisadores de ferro suportado em niobia (Nb_2O_5) promovidos com cobre para reação da síntese de fischer-tropsch. Os resultados aqui apresentados reportam à caracterização destes materiais.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais utilizados na preparação dos catalisadores

Nitrato de ferro III nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Marca Vetec), nitrato de potássio (KNO_3) (Marca Vetec), nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Marca Vetec), oxalato amoniacal de nióbio $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{H}_2\text{O}$ (fornecido pela CBMM), foram utilizados na preparação dos catalisadores.

2.2. Preparação do suporte

Primeiramente foi pesado cerca de 50g do oxalato amoniacal de nióbio o qual foi levado para a calcinação em um forno mufla, marca Fonitec-Ind e Com Ltda. Realizou-se uma rampa programada de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 500°C após atingir essa temperatura manteve-se na mesma por 12h. A calcinação teve como objetivo converter o oxalato amoniacal de nióbio em óxido de nióbio, garantindo-se assim que a estrutura deste não fosse alterada durante as próximas etapas de calcinação e redução dos catalisadores ambos, a 500°C .

2.3. Preparação do catalisador sem promotor 10FeNb

Inicialmente foi preparada uma solução de nitrato de ferro em um balão volumétrico de 100mL, aonde se obtêm uma razão de 10% do ferro metálico por grama de suporte. Logo após pesou-se 10g do suporte calcinado e então foi realizada a impregnação com ferro a ponto úmido, em seguida foi levado a estufa aonde permaneceu por 2h a 120°C . No final realizou uma calcinação com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir 450°C permanecendo por 4h.

2.4. Preparação dos catalisadores promovidos com cobre



Primeiramente foram preparadas soluções de nitrato de ferro e nitrato de cobre, estas soluções foram colocadas em balões volumétricos de 100mL, de maneira a se obter 10% de ferro metálico por massa de suporte e 1%, 3% e 5% de cobre metálico por massa de suporte respectivamente. Em seguida pesou-se 10g de suporte calcinado, após a respectiva massa de suporte foi colocada em um balão e foi adicionado as soluções de nitrato de cobre e nitrato de ferro ao balão que continha a massa do suporte. Posteriormente o balão foi acoplado a um rotaevaporador onde permaneceu por 12h, num banho de óleo a 60°C a 100 rpm. Após as 12h a temperatura do banho de óleo foi elevada a 100°C e o vácuo ligado até que parte aquosa fosse evaporada. Em seguida retirou-se o sólido do balão e o adiciona em um cadinho e levou-o a estufa, para realização da calcinação do catalisador com uma rampa de taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 450°C e mantida a 450°C por 4 horas.

2.5. Caracterização dos catalisadores

Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram feitas em um equipamento Shimadzu XRD-600, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å). Os difratogramas foram obtidos nas seguintes condições: varredura entre $2\theta = 10^\circ$ a 70° .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o microscópio utilizado foi um VEJA 3 TESCAN pertencente ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU. As imagens foram executadas com tensão de aceleração dos elétrons variando entre 5 kV e 20 kV e analisadas através de imagens formadas pelo detector de elétrons secundários e pelo detector de elétrons retro espalhados.

Área Superficial específica e Tamanho de Partícula

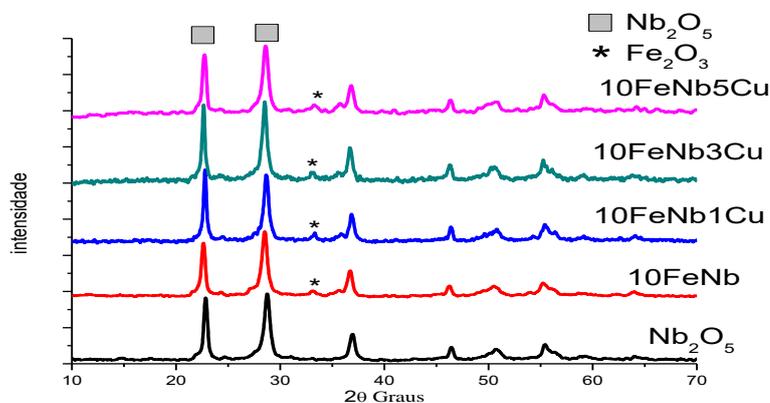
O equipamento utilizado para realizar as medidas foi um Quantasorb Jr. Da Quantachrome, do laboratório de catálise da FEQ-UFU, o qual possui um detector de condutividade térmica e um controlador de pressão parcial de gases. A pressão parcial de nitrogênio em fluxo de hélio sofreu variação em 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,25.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X (DRX)

Conforme apresentado na Figura 1, pode-se observar que os catalisadores promovidos com cobre tem os picos estreitos e bem definidos em 2θ iguais a $22,50^\circ$, $28,40^\circ$, $36,30^\circ$, $46,30^\circ$, $50,40^\circ$ e $55,20^\circ$ característicos da fase hexagonal do Nb_2O_5 , de acordo com a ficha (JCPDS 07-0061), sendo os dois primeiro picos atribuídos as fase TT ou T do óxido de nióbio, de maneira que ao aumentarmos o teor de cobre no catalisador promove uma diminuição dos picos principais do nióbio o que é um indicativo que há uma interação entre o promotor e o suporte. É possível verificar também a presença de picos em torno de $33,39^\circ$, $38,30^\circ$ característicos do Fe_2O_3 e o teor de cobre nos catalisadores não interferem nos picos característicos do óxido de ferro. Não foi detectado nem um pico característico do cobre, possivelmente ele esteja abaixo do limite de detecção do equipamento.

Figura 1 – DRX dos catalisadores 10FeNbxCu (10Fe= 10% de Ferro no catalisador, Nb= Nb₂O₅, Cu= Cobre, aonde x e a porcentagem de promotor).



Área Superficial específica e Tamanho de Partícula

Tabela 1 – Análises texturais do Nb₂O₅ e dos catalisadores 10FeNbxCu (10Fe= 10% de Ferro no catalisador, Nb= Nb₂O₅, Cu= Cobre, aonde x e a porcentagem de promotor).

Catalisadores	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Dp (nm)
Nb ₂ O ₅	40,9975	16,0625	-
10FeNb	27,3150	12,8640	13,21
10FeNb1Cu	29,6518	10,9561	1,51
10FeNb3Cu	18,4646	6,4709	14,63
10FeNb5Cu	14,4522	6,4868	15,47

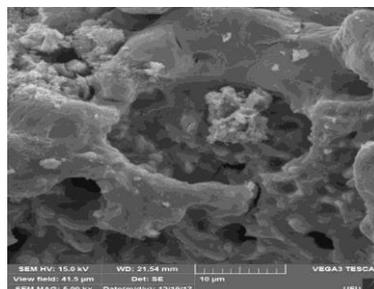
Conforme apresentado na Tabela 1, pode concluir que os catalisadores promovidos com cobre também tiveram uma diminuição de área superficial específica, que pode ser atribuída a interação metal suporte a qual provocou uma sinterização do material, alterando inclusive as cavidades do sólido uma vez que ocorre a diminuição de volume de poros o que de acordo com (PENDYALA et al.; 2014), pode ser explicado por um possível bloqueio de poros no catalisador, provocado provavelmente devido ao fato do promotor de óxido de cobre ter bloqueado os Clusters o que dificulta que algumas frações dos poros adsorva o gás.

Microscopia de Varredura Eletrônica

Suporte (Nb₂O₅)

Na Figura 2 é possível observar as camadas mais organizadas do óxido de nióbio tetragonal, percebemos que a superfície é menos rugosa que os demais sólidos, além disso, o mesmo apresenta um maior volume de poros e área superficial específica que os demais materiais como pode ser comprovada com o BET conforme Tabela 1.

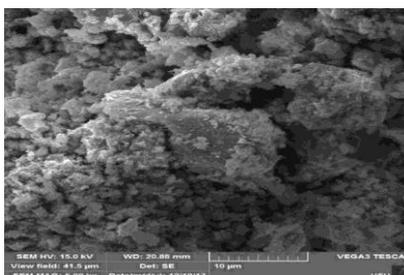
Figura 2 – Micrografia de varredura do Nb_2O_5 .



Catalisador sem Promotor

É possível observar na Figura 3 a presença de uma película recobrendo a superfície do material o que é um indicio da dispersão do óxido de ferro na superfície do óxido de nióbio. Assim, possivelmente este catalisador perderá um pouco de área específica e volume dos poros conforme comprovado na Tabela 1.

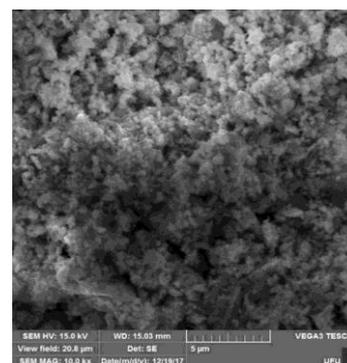
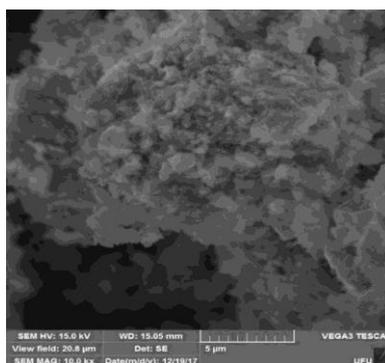
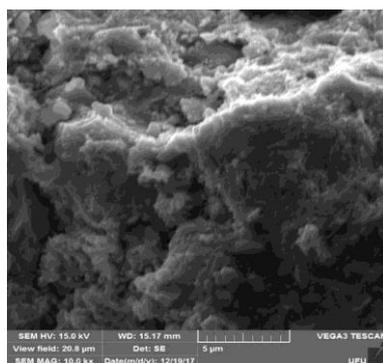
Figura 3 – Micrografia de varredura do catalisador de 10FeNb (10Fe= 10% de Ferro no catalisador, Nb= Nb_2O_5).



Catalisador tendo cobre como promotor

Conforme apresentado na Figura 4, com o aumento da quantidade do cobre no catalisador observa-se um acréscimo no revestimento da superfície do catalisador, aonde gera uma diminuição da sua área superfície, e logo uma baixa em seu volume de poros.

Figura 4 – Micrografia de varredura dos catalisadores 10FeNbxCu (10Fe= 10% de Ferro no catalisador, Nb= Nb_2O_5 , Cu= Cobre, aonde x e a porcentagem de promotor).





4. CONCLUSÃO

Na Figura 2 é possível perceber claramente as camadas mais organizadas do óxido de nióbio tetragonal, com superfície menos rugosa que os demais sólidos, além de apresentar uma porosidade maior. Já no catalisador 10FeNb Figura 3 é possível notar a presença de um filme recobrendo a superfície do material, o que indica a polidispersão do óxido de ferro na superfície do material. É possível observar partículas aglomeradas da hematita utilizada na síntese dos catalisadores nas (Figura 4). Observa-se claramente uma diferença na morfologia destes materiais. A imagem MEV obtida para o catalisador com maior teor de cobre (Figura 4) apresenta uma superfície menos rugosa e mais organizada. Também se verificou a presença de camadas sobrepostas na figura com menor teor de óxido de cobre. A estabilidade térmica dos catalisadores foi modificada com a presença dos promotores, fato que provavelmente irá influenciar na seletividade e na conversão dos produtos o que, possivelmente, permitirá produzir tanto hidrocarbonetos leves quanto hidrocarbonetos pesados a depender do teor de cobre utilizado.

5. REFERENCIAS

KERDNA, Protocolo de Kyoto. Disponível em: <<http://protocolo-de-kyoto.info/>> Acesso em: 17 de março de 2019.

Guimarães, Quando a era do petróleo vai acabar?. Disponível em <<http://www.fecombustiveis.org.br/clipping/quando-a-era-do-petroleo-vai-acabar/>> Acessado em: 19 de março de 2019.

SAJJAD, H.; MASJUKI, H.H.; VARMAN, M.; KALAM, M.A.; ARBAB, M.I.; IMTENAN, S.; ASHRAFUR, R. S.M.; Engine combustion, performance and emission characteristics of gas to liquid (GTL) fuels and its blends with diesel and bio-diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 30, 961–986, 2014.

RAMOS A.L.D.; MARQUES J.J.; SANTOS V.; FREITAS L.S.; SANTOS R.G.V.M.; SOUZA M.M.V.M.; Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. *Quím. Nova* vol.34 no.10 São Paulo, 2011.

O'BRIEN, R.J; XU, L; SPICER, R.L; BAO, S; MILBURN, D.R; DAVIS, B.H. Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*.36, 325-334, 1997;

LI, H.; WANG, S.; LING, F.; LI, J. Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 244, 33-40. 2006;

RODRIGUES, R.; ISODA, N.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F.C.A.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W.A. “Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol”; *Chemical Engineering Journal*. 198-199, 457-467. 2012;

PENDYALA, V. R. R.; JACOBS, G.; HAMDEH, H. H.; SHAFER, W. D.; SPARKS, D. E.; HOPPS, S.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch Synthesis: Effect of Activation Gas After Varying Cu Promoter Loading Over K-Promoted Fe-Based Catalyst. *Catal. Lett.* 144, 1624–1635, 2014;