

# AVALIAÇÃO DO USO DE CARBONO ATIVADO COMO SUPORTE PARA CATALISADOR À BASE DE FERRO PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

M. G. A. da CRUZ<sup>1</sup>, F. A. N. FERNANDES<sup>2</sup>, M. BASTOS-NETO<sup>3</sup> e A. C. OLIVEIRA<sup>4</sup>

<sup>1,2,3</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

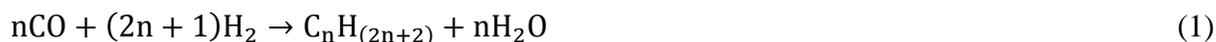
<sup>4</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química

E-mail para contato: [gabrielycruz@yahoo.com.br](mailto:gabrielycruz@yahoo.com.br)

**RESUMO** – Um carbono obtido a partir da carbonização de poliestireno reticulado e ativado por tratamento térmico com vapor foi utilizado como suporte para um catalisador de ferro para síntese de Fischer-Tropsch. O catalisador, com razão molar de 100Fe:163C, foi caracterizado por DRX, FRX, BET e XPS e submetido a testes catalíticos, utilizando diferentes condições de temperatura (513, 528 e 543 K) e pressão (20 e 25 atm). As caracterizações evidenciaram a impregnação da fase metálica no suporte porém aquém do percentual de ferro calculado. As análises expuseram também a semi-cristalinidade do catalisador bem como a fase ativa presente,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Parte dela está depositada na superfície do suporte, evidenciada pela diminuição nos valores de área específica, volume e diâmetro de poros obtidos através da análise das características texturais. Os testes catalíticos apresentaram boa seletividade em alta temperatura para hidrocarbonetos maiores que C<sub>5</sub>, porém houve metanação em baixa pressão e temperatura.

## 1. INTRODUÇÃO

A síntese de Fischer-Tropsch consiste na conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos de alto peso molecular, utilizando-se catalisadores de Fe e Co a temperaturas entre 180 e 360 °C e pressões em torno de 45 atm, conforme as Equações 1 e 2, a seguir (Dry, 1990).



Os principais produtos são  $\alpha$ -olefinas e parafinas, principalmente de cadeia linear, mas há também produtos secundários oxigenados, tais como, alcoóis, cetonas e ácidos carboxílicos (Oliseev, 2009). Em elevadas temperaturas há favorecimento da formação de benzeno e seus homólogos. Essas reações ocorrem na superfície do catalisador de duas maneiras: por propagação de cadeia, via adição de um monômero a um intermediário previamente formado, e por terminação de cadeia.

A reação se dá pela polimerização de monômeros de metileno, como foi proposto originalmente

por Fischer e Tropsch. Pode ocorrer também pela adsorção e dissociação de CO na superfície do catalisador seguida da adição do hidrogênio na superfície do átomo de carbono, levando à formação do monômero (Fontenelle; Fernandes, 2011).

Somente catalisadores de Fe e Co são utilizados comercialmente, dada a desvantagem apresentada pelo custo do Ru. Além disso, estudos revelaram uma atividade maior do Co com relação ao Fe (Li *et al.*, 2002). Porém, neste, como em outros trabalhos, utiliza-se o Fe como fase ativa do catalisador.

O Fe apresenta duas rotas de seletividade para a produção de hidrocarbonetos. Uma, denominada de alta temperatura, opera em aproximadamente 270 °C, na qual há favorável produção de hidrocarbonetos olefínicos de baixo peso molecular mesmo na fase líquida. E a outra, de baixa temperatura, opera a 240 °C. Nesta última há maior produção de hidrocarbonetos na fase líquida, sendo a principal fração de produto de parafina (Schulz e Cronjé, 1977). Além disso, essa rota também é bastante seletiva para o hidrocrackeamento na produção de diesel (Farias, 2007). Assim, essa reação pode ocorrer de duas maneiras: i) a baixas temperaturas, havendo o favorecimento da produção de graxas, que posteriormente são convertidas a naftas ou óleo diesel por hidroprocessamento (Espinoza *et al.*, 1999); ii) a elevadas temperaturas, quando há maior conversão em gasolina e  $\alpha$ -olefinas (Steinberg, *et al.*, 1999)

O objetivo desta pesquisa é estudar o comportamento-desempenho de um catalisador de ferro suportado em carbono ativado das condições operacionais na produção de hidrocarbonetos via síntese Fischer-Tropsch utilizando um catalisador de ferro suportado em carbono ativado. Utilizando pParâmetros como pressão e temperatura foram variados para avaliar esse o comportamento desse catalisador.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Suporte

A síntese dos suportes foi realizada em laboratório pela empresa alemã Blücher®. O suporte de carbono CP1, um carbono ativado esférico à base de polímero, foi obtido utilizando-se poliestireno reticulado como precursor, o qual foi carbonizado e ativado com vapor em um forno rotativo (Von Blücher, 2006).

A etapa de ativação com vapor permite que se determine o volume de poro através de uma oxidação controlada a 1173 K. O aumento do tempo de ativação permite a oxidação do carbono com vapor e a consolidação do sistema de poros, o que influencia diretamente no volume total de poros do suporte que, segundo a regra de Gurvich, é um indicativo do grau de ativação (Rouquerol *et al.*, 1999).

O volume de poros obtido para amostra CP1 foi de 1,2 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. A distribuição do tamanho de poros resultou em diâmetros na faixa de 0,7 a 3 nm, porém uma pequena quantidade de poros encontra-se entre 10 e 20 nm.

## 2.2. Síntese de Catalisadores

O catalisador foi obtido pelo método de impregnação à umidade incipiente visando razão molar de 100Fe: 163C. Uma solução de nitrato de ferro foi adicionada lentamente ao suporte em um evaporador rotativo, a uma temperatura de 70 °C e vácuo de 500 mmHg, ~~visando~~ tendo em vista a completa impregnação. Após esse processo, o catalisador seguiu para secagem em estufa a 60°C até que a solução atingisse completa secagem. Em seguida, o catalisador foi calcinado a temperatura de 500 °C por 4 horas em atmosfera ambiente (ar).

## 2.3. Síntese de Fischer-Tropsch

As reações de síntese de Fischer-Tropsch foram realizadas em um reator leito de lama (modelo PARR), o qual possui um sistema de agitação por acoplamento magnético que permite a recirculação da fase gás através da fase lama. Esse reator possui também chicanas para minimizar a formação de vórtice.

O reator foi alimentado com 2 g do catalisador de ferro suportado em carbono ativado a base de polímeros e 200 mL de esqualeno, um composto de hidrocarbonetos na faixa do C<sub>30</sub> que constitui a fase líquida inerte. Monóxido de carbono e hidrogênio foram alimentados ao reator em fluxo segundo batelada alimentada através de controladores de fluxo mássico. A agitação do reator foi ajustada para 760 rpm, e as temperaturas e pressões variaram de acordo com os experimentos, como descrito na tabela 1.

A ativação do catalisador foi realizada *in situ* em um tempo de 4 horas de reação. Amostras da fase gasosa e da fase líquida foram analisadas via cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gás (Thermos Ultra).

O planejamento experimental seguiu um planejamento fatorial quadrado (2<sup>2</sup>) com ponto central, no qual as temperaturas variaram entre 240 e 270 °C, e a pressão, entre 20 e 25 atm, descritas na Tabela 1. Utilizou-se elevada pressão pelo fato de o catalisador de ferro ser bastante seletivo nessa condição para hidrocarbonetos de cadeia longa e por ser a condição próxima à utilizada industrialmente. A escolha das temperaturas deu-se pelo fato de serem relatadas na literatura como temperaturas ótimas, já que a 240 °C há o favorecimento de produção de hidrocarbonetos pesados, tais como diesel e graxa, e a 270 °C o mesmo ocorre com gasolina e querosene (Steynberg, 1999).

Tabela 1 – Tabela de condições avaliadas segundo planejamento experimental fatorial quadrado com ponto central.

<i>Corrida</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão (atm)</i>
1	240	20
2	270	20
3	255	25
4	240	25
5	270	25

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização dos catalisadores

A amostra do catalisador obtida (FeCP1) foi caracterizada via DRX, FEX, BET e XPS.

A análise de FRX evidenciou a considerável presença de Fe, com 71,43%. O percentual restante deve-se à presença de carbono e oxigênio não detectado pela técnica de caracterização.

Após refinamento, o resultado da análise de DRX é mostrado na figura 01, bem como o resultado obtido para uma amostra de catalisador de Fe e sílica. Tais gráficos são obtidos a partir do programa *X-pert Highscore Plus* e refinados através do software *DBWStools*, que utiliza o método de refinamento de Rietveld.

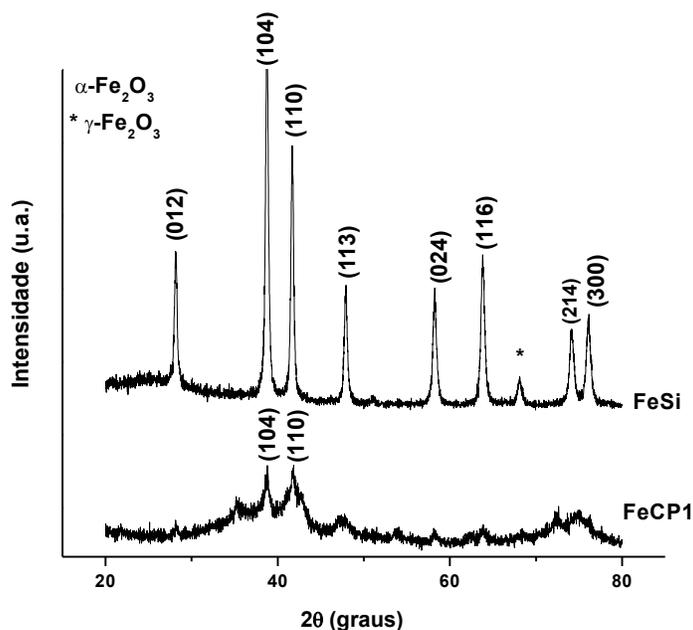
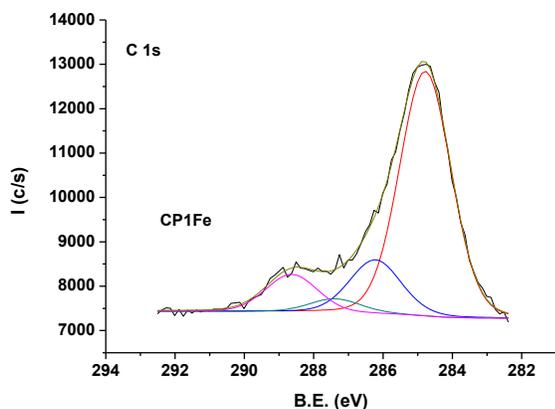


Figura 01 – Difratograma das amostras de catalisador de FeSi e FeCP1.

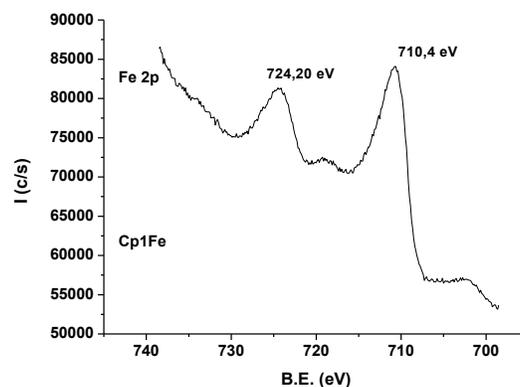
A análise comparativa dos difratogramas obtidos evidencia o caráter semi-cristalino da amostra com carbono. Entretanto, apesar dessa característica, evidencia-se a presença do óxido de ferro III como fase ativa.

O percentual da fase ativa presente no catalisador pode ser determinado pela análise de XPS, bem como o estado dos elementos presentes na sua superfície. A tabela 03 apresentam os dados obtidos para carbono e oxigênio a partir dos gráficos da figura 02. Os grupos funcionais oxigenados são evidenciados tanto nos dados de C 1s como nos de O 1s. Observa-se a presença de óxido de ferro na amostra através dos dados de oxigênio O 1s, na tabela 03, e de percentual atômico de ferro na tabela 04, pois este apresenta-se aqui associado em forma de óxido.

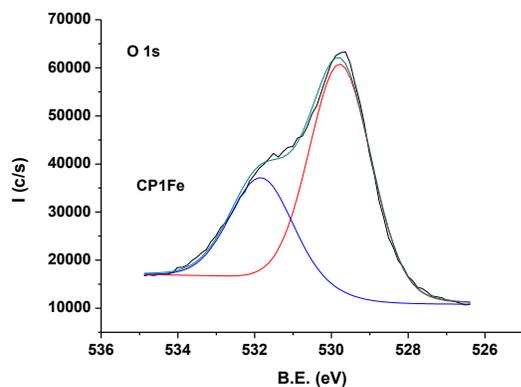
Os picos descritos na figura 02 (c) somados à presença de um pico satélite próximo a 719 eV confirmam que a espécie de ferro predominante na superfície é o  $\text{Fe}^{3+}$ , como mostrado por Rey (2009) na caracterização de um catalisador suportado em carbono ativado advindo de fonte natural.



(a)



(c)



(b)

Figura 02 – Espectros de XPS para amostra do catalisador FeCP1 para (a) C 1s; (b) O 1s e (c) Fe 2p.

Tabela 03 – Resultado de deconvolução dos dados de XPS para as amostras obtidas

Região	Pico	Catalisador FeCP1		
		Posição (eV)	Área (%)	Estado do elemento
C 1s	C1	284,7	74,07	Grafite
	C2	286,3	15,95	-C-OH / -C-O
	C3	288,4	9,98	-C=O- / -O-C-O-
	C4	288,9	3,01	O-C=O
	C5	290,5	1,97	$\pi-\pi^*$
O 1s	O1	529,8	84,79	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	O2	531,6	15,21	FeOOH (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O)

Tabela 04 – Dados de concentração atômica em percentual obtidos pela técnica de XPS dos elementos presentes nas amostras.

	C 1s	O 1s	Fe 2p
CP1	91,68	8,32	-
FeCP1	18,28	66,76	14,31

A análise de BET do carbono ativado antes da impregnação com Fe, mostrada na tabela 05, seguindo as recomendações da IUPAC, mostra que o carbono é predominantemente formado por mesoporos (20 – 500 Å), porém com presença de microporos, evidenciados após impregnação. A diminuição da área superficial –expõe a deposição da fase ativa na superfície do suporte, o que pode propiciar a formação de aglomerados. Tal fato pode ser confirmado por a amostra ter se tornado microporosa e pela considerável diminuição do volume de poros.

Tabela 05 – Resultado da análise BET

	Área superficial	Diâmetro do poro	Volume de poro
Suporte de carbono ativado	2070 m <sup>2</sup> /g	25,89 Å	1,28 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Suporte impregnado com Fe (Catalisador)	172,8 m <sup>2</sup> /g	11,69 Å	0,23 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>

### 3.2. Síntese de Fischer-Tropsch

Após o tempo de reação de 4 horas e utilizando-se o catalisador de carbono polimérico, os produtos foram analisados via cromatografia gasosa, com cujos resultados pôde-se traçar o perfil de hidrocarbonetos produzidos em cada corrida. Os resultados dos perfis de hidrocarbonetos gerados via síntese Fischer-Tropsch são apresentados na tabela 06, a seguir.

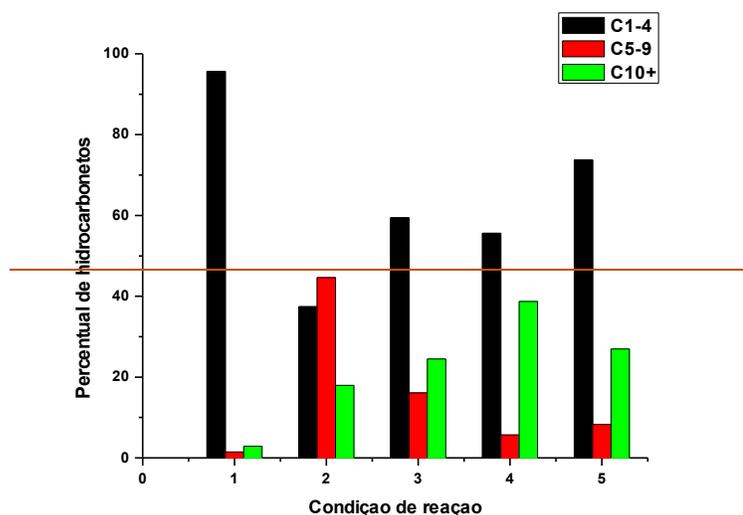
Tabela 06 – Perfil de concentração de hidrocarbonetos dos produtos obtidos.

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	H <sub>2</sub> :CO	C1-C4	C5-C9	C10+
240	20	1:1	95,65	1,49	2,87
240	30	1:1	37,44	44,61	17,94
255	25	1:1	59,42	16,08	24,50
270	25	1:1	55,62	5,67	38,71
270	30	1:1	73,74	8,27	26,96

O perfil descreve uma reação que favoreceu a formação de hidrocarbonetos leves. Tal fato pode ser justificado pelos baixos valores de diâmetro e volume de poros apresentados pelo catalisador, por limitar a mobilidade de uma cadeia maior de carbonos nos poros do catalisador. Entretanto, a presença da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como fase ativa, evidenciada tanto na análise de DRX quanto em XPS, catalisa a reação para formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular (C<sub>5+</sub>).

Analisando os perfis somente a partir de C<sub>5+</sub>, vê-se uma preferência pela formação de cadeias com mais de 10 carbonos, com exceção da condição de 240 °C e 30 atm. É possível que a temperatura correta para a formação de hidrocarbonetos entre C<sub>5</sub> e C<sub>9</sub>, a elevada pressão e a presença da hematita, apesar do pequeno tamanho de poros, tenham levado à formação dessas cadeias de carbono. Isso ocorre porque a pressão pode manter a cadeia em formação dentro do poro até onde seu tamanho possa permitir. O catalisador FeCP1 apresentou maior seletividade para hidrocarbonetos com mais de 10 carbonos ao comparar com os percentuais obtidos entre hidrocarbonetos de alto peso molecular (C<sub>5+</sub>). Tal fato pode ser associado às características apresentadas pelo catalisador na análise de fisissorção de N<sub>2</sub>. Apesar de apresentar um menor percentual de fase ativa na sua superfície, o fato de o seu diâmetro de poro e área superficial serem maiores permite a mobilidade de uma cadeia maior de carbono nos poros do catalisador.

Catalisadores de sílica foram testados variando a carga de metal, dentre as quais 50% em massa de ferro, similar à carga utilizada na pesquisa. Pirola (2009) estudou catalisadores de Ferro suportados em sílica usando temperatura de A seletividade desse catalisador foi avaliada com as seguintes condições de reação: 523 K; razão molar H<sub>2</sub>:CO = 2 e pressão de 2,0 Mpa. O catalisador com teor de metal semelhante obteve para o metano uma seletividade de 6%; 20% para hidrocarbonetos menores que C<sub>7</sub>, e 52% para compostos maiores que C<sub>7</sub>. Apesar de diferir quanto à razão molar do gás de síntese, o percentual obtido para compostos C<sub>7+</sub> é similar ao obtido para o catalisador FeCP12 em condições similares de temperatura e pressão, sendo de 543 K, 20 bar 25 atm e H<sub>2</sub>:CO = 1 com 65,32% com aproximadamente 45% de concentração para o C<sub>5+</sub>.



~~Figura 03 — Perfil de concentração de hidrocarbonetos obtido para o catalisador FeCP1 em diferentes condições de temperatura e razão molar  $H_2:CO = 1$ .~~

## 4. CONCLUSÃO

A utilização do carbono ativado como suporte para catalisador de ferro para síntese de Fischer-Tropsch mostrou-se viável. As caracterizações do catalisador evidenciaram presença da fase ativa na superfície do suporte e a microporosidade do catalisador. Essa característica pode justificar o favorecimento na produção de hidrocarbonetos leves, chegando, em uma das condições avaliadas, a aproximar-se de uma metanação. Porém houve produção de hidrocarbonetos pesados,  $C_{5+9}$  e, dentre esses, tem-se maior produção de hidrocarbonetos pesados,  $C_{10+}$ , com o aumento da temperatura.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DAVIS, B. H.; Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables. *Catalysis Today*, 2003, v. 84, n. 1-2, p. 83-98.
- DRY, M. E. The fischer-tropsch process - commercial aspects. *Catalysis Today*, v. 6, n. 3, p. 183-206, 1990.
- ESPINOZA, R. L.; STEYNBERG, A. P.; JAGER, B.; VOSLOO, A. C.; Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General*, 1999, v. 186, n. 1-2, p. 13-26.
- FARIAS, F. E. M., Produção de hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe/K. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- FONTENELLE JR, A. B.; FERNANDES, F. A. N.; Comprehensive polymerization model for

Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering Technology*, 2011 v. 34, n. 6, p. 963-971.

LI, S.; DING, W.; MEITZNER, G. D.; IGLESIA, E.; Spectroscopic and Transient Kinetic Studies of Site Requirements in Iron-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, v. 106, n. 1, p. 85-91.

OLISEEV, O. L.; Gas to Liquid Technologies. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, Vol. 79, No. 11, pp. 2509–2519.

PIROLA, C. E. *et al.* Fischer Tropsch and Water Gas Shift chemical regimes on supported iron-based catalysts at high metal loading. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 6, p. 823-827, 2009.

REY, A. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, n. 1-2, p. 69-77, 2009.

ROUQUEROL, F. *et al.* Adsorption by Powders & Porous Solids. 2. ed. San Diego, CA: Academic Press, 1999.

SCHULZ, H.; CRONJÉ, J. H.; Fischer-Tropsch Synthesis. *Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie*, 1977, v.14. 4th ed. Weinheim: Verlag Chemie, p. 329.

STEYNBERG, A. P.; ESPINOZA, R. L.; JAGER, B.; VOSLOO, A. C.; High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice. *Applied Catalysis A: General*, 1999, v. 186, n. 1-2, p. 41-54.

UNMUTH, E. E.; SCHWARTZ, L. H.; BUTT, J. B. ; Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts. I. Oxidation-reduction studies of the FeNi system. *Journal of Catalysis*, 1980, 61, pp. 242-255.

VON BLÜCHER, H.; BÖHRINGER, B. DR.; GIEBELHAUSEN, J. M. High Performance adsorbents based on active carbon with high micro-porosity. EP1918022 A1. Alemanha, 07 maio, 2007.