

# AVALIAÇÃO DO CATALISADOR Fe/Cu/K/SBA-15 NA SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH

R. S. EUARDO<sup>1</sup>, J. C. RODRIGUES<sup>1</sup>, M. G. F. RODRIGUES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
E-mail para contato: raphael\_eduardo17@hotmail.com

**RESUMO** – O desenvolvimento de novos materiais, que proporcionem melhores resultados nos processos químicos de transformação e nos custos, é indispensável ao avanço tecnológico do país. Catalisadores a base de ferro possuem grande aplicabilidade no processo de Fischer Tropsch. A utilização de promotores alcalinos potencializa o poder catalítico do ferro suportado. Neste trabalho, o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 foi utilizado na síntese de Fischer Tropsch em reator tipo *Slurry Bed*. A SBA-15 foi sintetizada pelo método hidrotérmico e os metais impregnados por via úmida. No teste, foram utilizadas as condições de 240°C, 20 atm, razão H<sub>2</sub>/CO de 1:1, no tempo de 6 horas de reação. A SBA-15 e o catalisador foram caracterizados por DRX, EDX e Adsorção de Nitrogênio (Método BET). Os resultados de conversão da reação foram acompanhados por análise de cromatografia gasosa e líquida. O catalisador apresentou área e estrutura hexagonal específicas da SBA-15. O resultado do teste apresentou alta seletividade a metano e moderada seletividade a C<sub>5</sub>+

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos fundamentos da sustentabilidade econômica de um país é a sua capacidade de prover logística e energia para o desenvolvimento de sua produção, com segurança e em condições competitivas e ambientalmente sustentáveis (Tolmasquim, 2012). O uso da tecnologia *gas to liquid*, representada por GTL, pode significar a abertura de novas fronteiras para a utilização do gás natural, agregando valor comercial ao converter gases reagentes em combustíveis líquidos mais valorizados na economia globalizada e em alta demanda por fontes de energia. O transporte de combustíveis em fase gasosa demanda uma gama de operações que os tornam de difícil utilização quando o consumo se situa a grande distância do centro produtor. Assim, a transformação desses gases combustíveis em combustíveis líquidos, ou seja, o uso da tecnologia GTL, pode baratear e facilitar o transporte do produto gerado (Barros Junior, 2008).

O principal processo *Gas To Liquid* (GTL), mediante o qual são obtidos produtos líquidos a partir do gás de síntese, é a conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos pela síntese de Fischer-Tropsch (STF). Atualmente, existem duas opções bem definidas: o processo STF a baixas temperaturas e a altas temperaturas. O primeiro é empregado na produção de ceras que, após a etapa de hidrocessamento, são convertidas em nafta ou óleo diesel. O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de alfa-olefinas (Espinoza, 2004).

Os reatores de leito de lama são otimizados para operar em baixa temperatura e produzir altas conversões em graxas com baixas conversões em metano. Dentre as vantagens desse sistema estão o baixo custo, menores pressões de operação, assim como a utilização de uma menor carga de catalisador (Cornils et al., 2013).

Conforme Steynberg e Dry (2004), os catalisadores utilizados no processo STF possuem como fase ativa, metais de transição tais como Fe, Ni, Co e Ru, os quais apresentam atividade necessária para sua aplicação comercial. Os catalisadores de ferro para a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) são constituídos de ferro sedimentado e promovido por potássio e cobre, visando maior seletividade e atividade, e

suportados em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o que confere a esses catalisadores um preço relativamente menor (Zhang et al., 2004). Dois metais estão normalmente presentes nos catalisadores de ferro, o potássio e o cobre. Esses metais devem ser incorporados pela técnica de impregnação ao catalisador de ferro com uma solução aquosa do sal apropriado. O potássio atua na atividade e seletividade do produto do catalisador. O cobre tem influência significativamente na velocidade com que o catalisador de ferro alcança a máxima atividade, mas há controvérsia acerca do seu impacto em outras propriedades sobre o catalisador (Davis, 2003).

Nos últimos anos tem sido proposta a utilização de catalisadores a base de ferro em fase sólida, podendo ser empregado óxidos de ferro puros ou impregnados em matrizes sólidas (Gonçalves, 2009). A avaliação e a influência do suporte, em relação à área superficial e ao tamanho de poros evidencia que elevadas áreas e estruturas mesoporosas favorecem a reação de SFT, dado o fato de permitirem maior dispersão do metal e acesso dos reagentes e produtos aos poros do catalisador (Griboval-Constanta et al., 2002). A partir da descoberta dos materiais mesoporosos chamados de família M41S, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação em diversos campos, entre eles, a sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada chamada de SBA-15, tem se destacado nos últimos tempos (Jung et al., 2004). Diante da necessidade de novas rotas de produção de peneiras moleculares, a cinza da casca de arroz, produto de resíduos sólidos da indústria de geração de energia, mostra-se promissora como subsídio à síntese de materiais mesoporosos. A sílica na casca de arroz é amorfa e transforma-se em sílica cristalina quando aquecida a altas temperaturas (Real, 1996).

Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15, sintetizados com cinzas da casca de arroz como fonte de sílica, na reação de síntese de Fischer-Tropsch.

## 2. MATERIAS E MÉTODOS

### 2.1. Síntese da Peneira molecular SBA-15

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada utilizando o direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 (polióxido de etileno - polióxido de propileno - polióxido de etileno,  $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ ), ácido clorídrico 37%, água destilada, e fonte de sílica, empregando o método hidrotérmico proposto por Zhao et al. (1998). Estes reagentes foram misturados para obter um hidrogel reativo de composição molar 1.0 Fonte de Sílica: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193  $\text{H}_2\text{O}$ . O direcionador P123 foi dissolvido em água destilada e ácido clorídrico, com agitação e na temperatura de 35°C. Após homogeneização, adicionou-se as cinzas da casca de arroz como fonte de sílica, obtidas pelo tratamento térmico da casca de arroz (4 horas em forno mufla a 600°C), submetidas após o tratamento térmico a um tratamento ácido (ácido clorídrico de concentração 1M, temperatura de 100°C sob agitação, em um tempo de contato de 2 horas e razão de cinzas de casca arroz/volume de solução de 25g/500ml). A mistura foi mantida sob agitação, na temperatura de 35°C por 24 horas (pH = 1), sendo obtido um gel homogêneo, o qual foi transferido para cadinhos de teflon, acondicionados em autoclaves de aço inox. As autoclaves foram postas em estufa previamente aquecida a 100°C, permanecendo nesta temperatura por 48 horas, seguindo metodologia proposta por Rodrigues (2012). O material obtido foi calcinado em forno mufla sob taxa de aquecimento de 10°C/min, até 550°C, permanecendo nesta temperatura por 4 horas.

### 2.2. Preparação do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15

O catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15 foi preparado, adotando-se o método de impregnação dos metais por via úmida. Os catalisadores foram preparados em base molar de 100Fe/5Cu/18K/139SiO<sub>2</sub>, utilizando soluções de nitrato de ferro nonahidratado  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , nitrato de cobre trihidratado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e bicarbonato de potássio  $\text{KHCO}_3$ , como fontes metálicas e SBA-15 como fonte de sílica. A SBA-15 foi posta em contato com

as soluções dos metais sob agitação a temperatura ambiente e após 30 minutos, a mistura foi acondicionada em estufa a 60°C durante 24 horas para secagem. O material foi calcinado sob atmosfera de nitrogênio segundo um procedimento em três estágios. Inicialmente a amostra foi submetida, a partir da temperatura ambiente, a uma taxa de aquecimento de 5°Cmin<sup>-1</sup> até 100°C, permanecendo neste patamar por 10min, seguida por uma nova taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup> até atingir 300°C. O catalisador permaneceu nessa temperatura durante 5h. Com este procedimento de calcinação, ocorreu a decomposição dos os íons nitratos, sendo convertidos em óxidos.

### **2.3. Síntese de Fischer-Tropsch**

As reações de síntese de Fischer-Tropsch foram realizadas em um reator de leito de lama (modelo PARR) envolvido em uma manta térmica, alimentado com 3 g de catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 e 150 ml de hexadecano, utilizado com fase líquida inerte. Em seguida, foram adicionados os gases CO e H<sub>2</sub> nas proporções de 1:1, em fluxo gasoso em batelada, alimentado através de controladores de fluxo mássico. O sistema de agitação do reator é de acoplamento magnético, permitindo a recirculação da fase gás através do leito de lama, ajustado para 760 rpm. Os catalisadores foram ativados *in situ*. Depois de alcançada a temperatura de 240°C e pressão de 20 atm, a síntese transcorreu por um período de 6 horas.

### **2.4. Caracterização**

#### **2.4.1. Difração de Raios X (DRX)**

Os dados coletados das amostras foram analisados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 $\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 $\theta$ )/min, com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 0,5° a 8° e 35 a 75°.

#### **2.4.2. Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)**

As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

#### **2.4.3. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)**

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. Para isso 100 mg de cada amostra foi previamente tratada nas as seguintes condições: Fase de vacou: Taxa de aquecimento: 10°C/min, Temperatura: 90°C, Vácuo setpoint: 10 micronHg, Tempo de vácuo: 60 min. Fase de aquecimento: Taxa de aquecimento: 10°C/min e Temperatura de 350°C.

#### **2.4.4. Cromatografia Gasosa**

Para análise dos produtos da reação de Fischer-Tropsch foi utilizado um cromatógrafo a gás (*Thermos Ultra*). Amostras da fase líquida foram retiradas após resfriamento do reator e também analisadas por cromatografia. A análise cromatográfica utilizou uma coluna de detectores de condutividade térmica (TCD) e outra de ionização em chama (FID).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 está apresentado o difratograma de raios-x da peneira mesoporosa sintetizada (a), e calcinada (b), apresentando a estrutura hexagonal ordenada característica da SBA-15, semelhante aos padrões observados na literatura (1,12). O pico principal de difração, cujo índice de Miller é (100), referente aos planos cristalinos, característico desse tipo de material, pode ser observado.

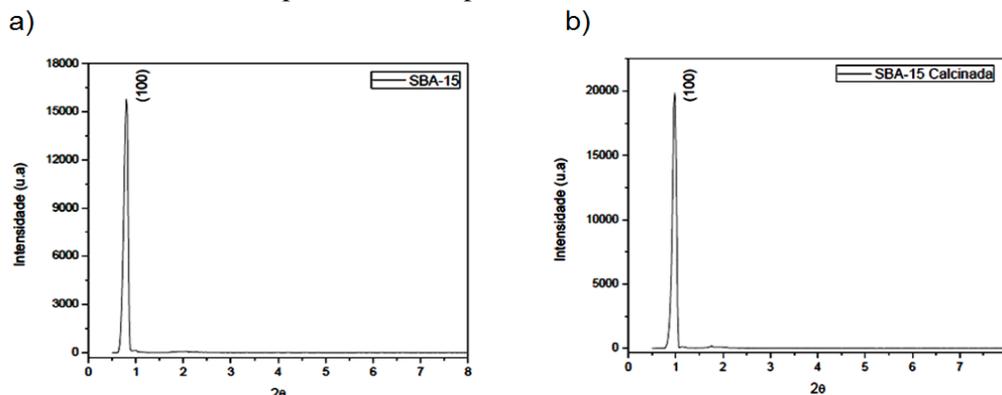


Figura 1 – Difratogramas de raios x da peneira molecular SBA-15: a) Sintetizada e b) Calcinada.

Devido a retirada do direcionamento, ocorreu uma reorganização das ligações presentes na estrutura (formação de novas ligações siloxanas (Si-O-Si) e condensação das ligações silanois ( $\equiv$ Si-OH), convergindo a um aumento no ordenamento do sistema poroso, observado pelo aumento da intensidade do pico característico, ocorrendo uma contração do parâmetro de rede hexagonal (Yu et al., 2000). Na Tabela 1 estão apresentados os valores do parâmetro mesoporoso  $a_0$  e dos ângulos  $2\theta$ , com suas respectivas distâncias interplanares no plano (hkl) para as amostras SBA-15.

Tabela 1 – Valores dos ângulos  $2\theta$ , suas respectivas distâncias interplanares e o parâmetro mesoporoso  $a_0$  para o plano (1 0 0) da amostra de SBA-15 e do catalisador.

Amostra	$2\theta$	hkl	$d_{(hkl)}$ (Å)	$a_0$ (nm)
SBA-15 (sintetizada)	0,84	1 0 0	104,93	12,1
SBA-15 (calcinada)	0,94	1 0 0	93,980	10,8

Na Figura 2 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  referentes à amostra de SBA-15 calcinada.

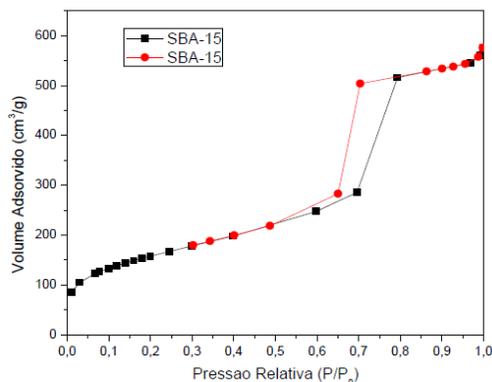


Figura 2 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C da amostra de SBA-15 calcinada.

Verificou-se por meio das análises de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, constituída por dois ramos verticais durante um intervalo de 0,6 a 0,8 (P/P<sub>0</sub>) no eixo das abscissas. Esse comportamento é característico de materiais mesoporosos do qual a SBA-15 faz parte.

O difratograma do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 está apresentado na Figura 3.

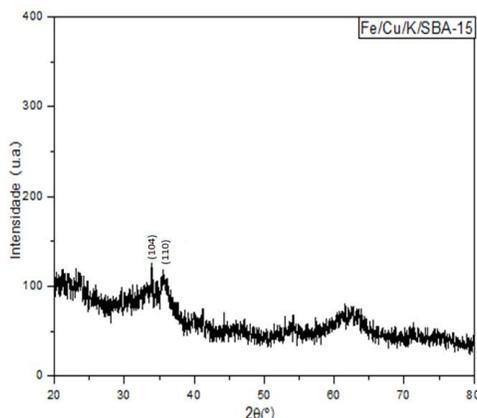


Figura 3 – Difratograma de raios x do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 após impregnação e calcinação.

Pela análise do difratograma, o ferro deve estar bem disperso na estrutura da SBA-15, o que favorece a estabilidade térmica do catalisador (Wang et al., 2005). Os picos de Ferro ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (na forma de hematita ou maghemita) não foram detectados, o que indica que as nanopartículas do metal ou do óxido estão bem dispersas no suporte. Tal fato evidencia o baixo grau de cristalinidade do catalisador e os pequenos tamanhos de partículas do metal na estrutura, caracterizando-se como um material com nanopartículas de ferro disperso e semicristalino.

Os resultados de composição química estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química das amostras de SBA-15 e do catalisador.

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CuO(%)	K <sub>2</sub> O (%)	Outros
SBA-15 (sintetizada)	99,3	-	-	-	0,7
SBA-15 (calcinada)	99,5	-	-	-	0,5
Fe/Cu/K/SBA-15	41,0	51,3	2,7	4,7	0,3

Verificou-se que as amostras de SBA-15 apresentaram alto teor de sílica (SiO<sub>2</sub>), previstos para esse tipo de material. Para o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15, os teores de óxido de ferro, óxido de cobre e óxido de potássio foram 51,3%, 2,7% e 4,7%, respectivamente. Na forma de metal, os valores obtidos de 35,87%, 2,16% e 3,9% de ferro, cobre e potássio, respectivamente, indiciam convergência com os valores pré-definidos para base molar de 100Fe/5Cu/18K/139SiO<sub>2</sub>, indicando a eficiência do processo de dispersão física dos metais na estrutura mesoporosa da SBA-15.

Na Tabela 3 são apresentados os Valores de conversão e seletividade a hidrocarbonetos da reação de Fischer-Tropsch utilizando o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15.

Tabela 3 – Valores de conversão e seletividade a hidrocarbonetos da reação de Fischer-Tropsch utilizando o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15.

Catalisador	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	Conversão
-------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------

Fe/Cu/K/SBA-15	59,2	2,3	3,1	13,9	21,5	30%
----------------	------	-----	-----	------	------	-----

Analisando os dados da Tabela 3, dentro das condições de reação estudada, verificou-se que o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 apresentou baixa seletividade para hidrocarbonetos líquidos C<sub>5+</sub> bem como moderada conversão do gás de síntese, sendo necessários ajustes nas condições de processo (tempo, temperatura, pressão e razão de gás) para um melhor desempenho do catalisador na síntese.

Na figura 4, é apresentado o difratograma de raios x das amostra de catalisador utilizado no teste de síntese de Fischer-Tropsch.

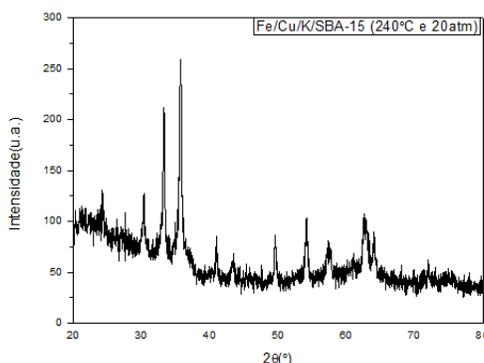


Figura 4 – Difratograma de raios x das amostras do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 após utilização na síntese de Fischer-Tropsch nas condições de 240°C e 20atm.

Pode-se observar pela Figura 4 que o catalisador apresentou picos na faixa de 33°, 36°, 50° e 54°, na faixa de 2θ, característico da fase α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematita). O surgimento desses picos é favorecido pelo alto teor de potássio nas amostras do catalisador utilizado, tornando maior a intensidade dos picos, respaldado por estudos (Jin e Datye, 2000). O pico na angulação em torno de 58° é referente à fase γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Maghemita). Tal fato se deve a formação de estruturas cristalinas que são formadas pelas presenças dos promotores estruturais presentes.

Verifica-se a alta cristalinidade do catalisador pós-síntese de Fischer-Tropsch. O catalisador anterior à síntese apresentou baixa cristalinidade, o que remete a baixa presença dos óxidos metálicos, ideal para a reação de FTS por favorecer a ativação para a dissociação do monóxido de carbono e a formação de hidrocarbonetos. A reutilização dos catalisador poderia favorecer a reação de *Water Gas Shift*, devido a presença dos óxidos metálicos, necessitando a redução das fases óxidas para desempenho semelhante ao catalisador sintetizado.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, cinzas da casca de arroz amorfa foram utilizadas com fonte de sílica para síntese da peneira molecular SBA-15. Os resultados obtidos mostraram que foi possível sintetizar a peneira molecular SBA-15 utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica, e que suas características se aproximam (ou se assemelham) da peneira molecular SBA-15 utilizando fontes convencionais na sua preparação.

Pela análise de composição química, o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 apresentou teores de metal na forma de óxidos bem próximos dos valores pré-definidos. A dispersão do ferro na estrutura da peneira molecular foi bem sucedida, analisada pelo difratograma de Raios X do catalisador em questão, apresentando semicristalinidade e nanopartículas de metais. A ausência dos picos característicos da hematita e da maghemita, mesmo com a presença do ferro na estrutura do catalisador comprovada pela análise química por espectro de raios X por energia dispersiva, caracterizam a boa dispersão do metal na estrutura da SBA-15.

O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 apresentou alta seletividade para metano e baixa seletividade para hidrocarbonetos líquidos C<sub>5+</sub> bem como moderada conversão do gás de síntese nas condições de 240°C, 20 atm e 6 horas de reação.

As análises pelo difratograma de Raios X das amostras utilizadas na síntese de Fischer-Tropsch indicaram que os materiais apresentaram altos picos na faixa de 33°, 36°, 50° e 54°, na faixa de 2θ, característicos da fase α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematita), com intensidade crescente com a elevação nas condições de processo, apresentando alta cristalinidade das suas estruturas.

## 5. REFERÊNCIAS

JIN, Y.; DATYE, A. K. Phase transformations in iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction. *Journal of Catalysis* V.196, p.8-17, 2000.

WANG, X.Q; GE, H.L; JIN, H.X; CUI, Y.J. Influence of Fe on the thermal stability and catalysis of SBA-15 mesoporous molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.86, p.335–340, 2005.

YU, J; SHI, J. L.; WANG, L. Z.; RUAN, M. L.; YAN D. S. Room temperature synthesis of mesoporous aluminosilicate materials *Ceram. Int.*, V.26, p.359-362, 2000.

ZHAO, D., HUO, Q., FENG, J., B.F. CHMELKA. G.D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*. v.120, p.6024-6036, 1998.

RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors. *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vv.21, p. 722-728, 2012.

TOLMASQUIM, M. Ti. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. *Estud. av.*, São Paulo, v. 26, n. 74, p.247-260, 2012.

BARROS JUNIOR, A. F. Modelagem e Simulação da Síntese Fischer-Tropsch em Reator Tubular de Leito Fixo com Catalisador de Ferro. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, p.106, 2008.

ESPINOZA, R. L.; STEYNBERG, A. P.; JAGER, B.; VOSLOO, A. C. Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General*, v.186, p.13- 26, 2004.

CORNILS, Boy; HERRMANN, Wolfgang A.; WONG, Chi-Huey; ZANTHOFF, Horst Werner. *Catalysis from A to Z: a concise encyclopedia*. 4 ed. Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

STEYNBERG, A.; DRY, M. Fischer-Tropsch Technology. *Studies in surface science and catalysis*, v.154, 2004.

ZHANG, Y.; SHINODA, M.; TSUBAKI, N. Development of bimodal cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis today*, v. 93, p.55-63, 2004.

DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables. *Catalysis Today*, v.84, p.83-98, 2003.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro Suportadas em Matriz Carbonácea: Remoção do Corante Orgânico Azul de Metileno em Água. *Química Nova*, V.32, No. 7, p.1723-1726, 2009.

GRIBOVAL-CONSTANTA, A.; KHODAKOV, A. Y.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Support mesoporosity: a tool for better control of catalytic behavior of cobalt supported Fischer Tropsch catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 144, p. 609-616, 2002.

JUNG, J. S.; CHOI, K. H.; JUNG, Y. K.; LEE, S. H.; GOLUB, V. O.; MALKINSKI L.; O'CONNOR, C. J. Preparation and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in SBA-15 host material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272, p.1157-1159, 2004.

REAL, C; ALCALA, M.; CRIADO, J. Preparation of Silica from Rice Husks. Journal of the American Ceramic Society. v.79, p.2012-2016, 1996.