

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

R. S. EUARDO¹, J. C. RODRIGUES¹, M. G. F. RODRIGUES¹

¹ 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 H₂/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 C₅+

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 hidroprocessamento, 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 (Al_2O_3) e sílica (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 H_2O . 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/139SiO₂, 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 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⁻¹ até 100°C, permanecendo neste patamar por 10min, seguida por uma nova taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ até atingir 300°C. O catalisador permaneceu nessa temperatura durante 5h. Com este procedimento de calcinação, ocorreu a decomposição dos 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 H₂ 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 α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ 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 seguintes condições: Fase de vacuo: 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.

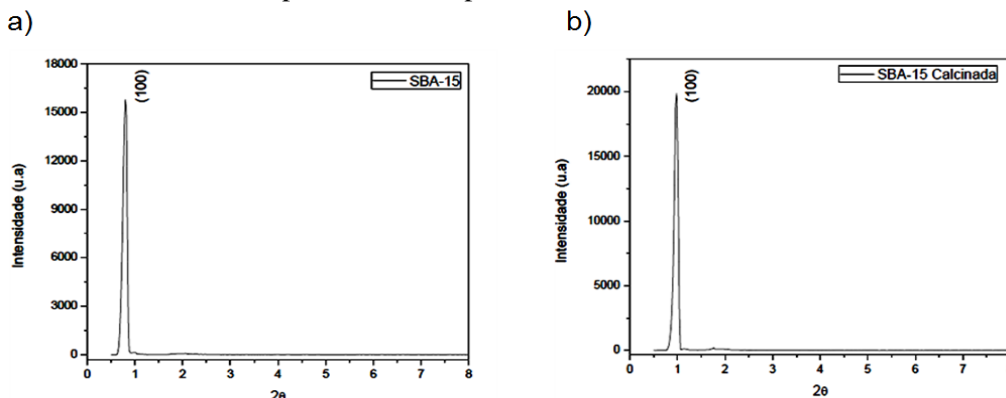


Figura 1 – Difratogramas de raios x da peneira molecular SBA-15: a) Sintetizada e b) Calcinada.

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 ($\equiv\text{Si-OH}$), 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 2θ , com suas respectivas distâncias interplanares no plano (hkl) para as amostras SBA- 15.

Tabela 1 – Valores dos ângulos 2θ , 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	2θ	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°C referentes à amostra de SBA-15 calcinada.

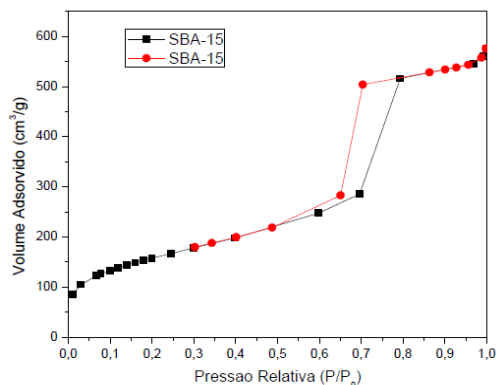


Figura 2 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C da amostra de SBA-15 calcinada.

Verificou-se por meio das análises de adsorção-dessorção de N₂ isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, constituída por dois ramos verticais durante um intervalo de 0,6 a 0,8 (P/P₀) 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.

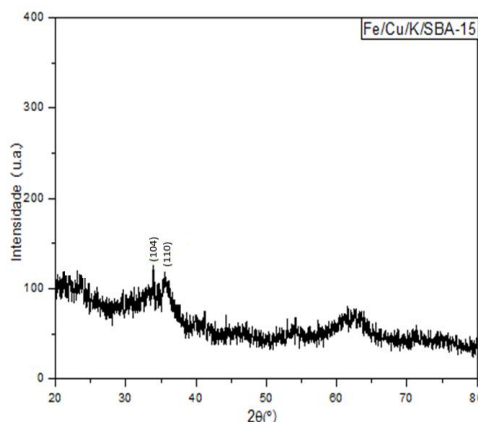


Figura 3 – Difratograma de raios x do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 após impregnação e calcinação.

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 Fe₂O₃ (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 ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CuO(%)	K ₂ 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 (SiO₂), 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/139SiO₂, 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 ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ +	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 C₅+ 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.

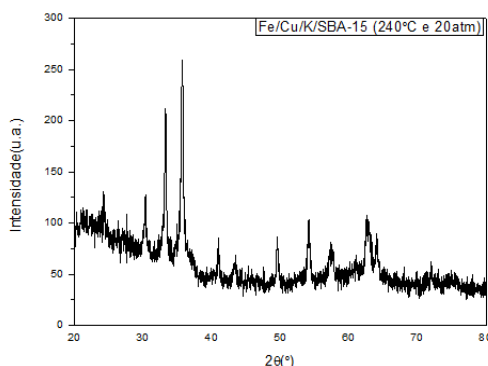


Figura 4 – Difratograma de raios x das amostras do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 após utilização na síntese de Fischer-Tropsch nas condições de 240°C e 20 atm.

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 -Fe₂O₃ (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 -Fe₂O₃ (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 C₅₊ 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-Fe₂O₃ (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 Fe₂O₃ 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.