

AVALIAÇÃO DO CATALISADOR Co/Ce/SBA-15 NA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS A PARTIR DA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

Thiago Rodrigo Barbosa Barros¹, Franciele Oliveira Costa¹, Jonas Santana Albuquerque¹, Bianca Viana de Sousa¹, José Jailson Nicácio Alves¹.

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia química – thiagojdbarbosa@gmail.com

RESUMO

A reação de Fischer-Tropsch (FT) permite a conversão de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) em combustíveis limpos e ceras. Catalisadores com cobalto favorece a produção do diesel. No entanto, o uso de promotores retarda a desativação dos catalisadores e melhora a distribuição das partículas de cobalto sobre o suporte. O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho do catalisador Co/Ce/SBA-15 na obtenção de combustíveis líquidos a partir da reação de Fischer-Tropsch. A incorporação de teores de 20% de cério e 25% de cobalto (em peso) no suporte SBA-15 foi realizada por impregnação úmida. Os difratogramas apresentaram picos referentes aos óxidos de cério (CeO_2) e de cobalto III (Co_3O_4); a partir da micrografia acoplada ao EDS verificou-se a formação de aglomerados de esferas com partículas de aproximadamente $5\mu\text{m}$. Os resultados de conversão apresentaram alta seletividade a CH_4 (43,7%) e moderada seletividade a produtos C_5^+ (26,1%), devido principalmente à formação de aglomerados de Co_3O_4 que dificultou a redução para Co^0 .

Palavras-chave: SBA-15, Cério, Cobalto, Fischer-Tropsch.

1. INTRODUÇÃO

Devido aos crescentes preços do petróleo e problemas ambientais resultantes da produção de combustíveis nas petroquímicas, a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é considerada uma via atrativa para a produção de hidrocarbonetos líquidos (parafínicos) a partir de gás de síntese (CO e H_2) [SHI e SHEN, 2006]. O principal impulso para o desenvolvimento da SFT está relacionado com a crescente demanda por combustíveis de diesel limpos, isentos de enxofre, nitrogênio, metais e hidrocarbonetos aromáticos.

Na SFT é obtida uma mistura complexa

de hidrocarbonetos de cadeia linear e ramificada, e também compostos oxigenados (álcoois, aldeídos e ésteres), embora os produtos principais sejam parafinas lineares e α -olefinas. O rendimento da SFT é fortemente dependente da eficácia dos catalisadores, que devem ter uma elevada atividade e seletividade para produtos pesados a baixa temperatura, uma boa estabilidade e uma baixa atividade na reação de deslocamento de gás – água (water-gas shift, WGS) [DAI et al., 2006].

Os catalisadores utilizados na reação de Fischer-Tropsch a base de cobalto têm recebido uma maior atenção por

apresentarem baixo custo, alta atividade, seletividade e estabilidade para converter gás de síntese em parafinas com elevado peso molecular e com pouca formação de CO₂ ou álcoois. A modificação dos catalisadores tradicionais da SFT por promotores fornece um meio para manipular o espectro dos produtos desta reação.

Catalisadores de Co-Ce foram investigados por Arsalanfar *et al.* [2012] devido a sua seletividade para olefinas de baixo peso molecular. Em particular, a afinidade à redução e a superfície melhorada do óxido de cério para moléculas de H₂ e CO que podem contribuir para moldar a reatividade do sistema Co/CeO₂ na SFT.

O cério como promotor foi estudado por Dai *et al.* [2006], esses pesquisadores afirmam que a adição de uma pequena quantidade de óxido de cério no catalisador de Co/SiO₂ pode aumentar a taxa de rotação e a seletividade a C₅⁺ e, especialmente, promover a formação de hidrocarbonetos pesados.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação do suporte

O suporte SBA-15 foi sintetizado através de uma adaptação da metodologia descrita por Zhao *et al.* [1998].

Inicialmente, copolímero tribloco Pluronic P₁₂₃, o co-solvente etanol (EtOH) e o ácido clorídrico (HCl – 2M), foram misturados à água destilada (H₂O) e agitados até total dissolução do pluronic – P₁₂₃. Logo em seguida a fonte de sílica, TEOS (Si(OC₂H₅)₄(C₈H₂₀O₄Si)), foi gotejada no meio reacional mantendo-se sob agitação contínua até obter-se uma mistura homogênea. Posteriormente, a solução permaneceu sob agitação magnética durante 20 horas a uma temperatura de aproximadamente 35 °C. Ao término das 20 horas, o gel formado foi transferido para autoclaves de inox e levado a uma estufa permanecendo durante 24 horas a aproximadamente 80 °C. Após às 24 horas de aquecimento o material foi resfriado a temperatura ambiente, lavado com água deionizada e seco em estufa a 60 °C, durante 24 horas.

2.2 Impregnação dos óxidos metálicos

O suporte foi impregnado com óxido de cério contendo um teor de 20% (em massa) através do método de impregnação úmida, que consiste na utilização de 0,1 mol/L de Nitrato de Cério Hexahidratado (Ce(NO₃)₃.6 H₂O) que foi colocado em contato com uma massa do suporte SBA-15. Após 30 min de agitação a temperatura ambiente, a mistura

seguiu para o processo de secagem a 100 °C por 24 horas em estufa. Em seguida, o material foi submetido ao tratamento térmico. A calcinação do mesmo foi realizada em mufla e consistiu em duas etapas, na primeira etapa o material foi aquecido até 350 °C e permaneceu nessa temperatura por 3 horas, na segunda etapa aqueceu-se a amostra até 550 °C permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Ao material obtido nesta etapa deu-se o nome de 20Ce/SBA-15.

O material 20Ce/SBA-15 calcinado foi impregnado com óxido de cobalto contendo um teor de 25% (em massa) através do método de impregnação úmida. A impregnação consistiu em uma solução de nitrato de Cobalto Hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em contato com uma massa do material 20Ce/SBA-15 calcinado, após 30 minutos de agitação a mistura seguiu para o processo de secagem a 80 °C por 24 horas em estufa. Logo após, o material foi calcinado em forno de calcinação sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e com vazão de 100 mL.gcat⁻¹.min⁻¹ permanecendo nestas condições por 1 hora. Em seguida, trocou-se o fluxo de nitrogênio por fluxo de ar sintético aquecendo a amostra até 550 °C com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ e vazão de 100 mL.gcat⁻¹.min⁻¹ permanecendo nestas condições por 3 horas.

Ao material obtido nesta etapa deu-se o nome de 25Co/Ce/SBA-15.

2.4 Caracterizações

2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados foram obtidos através do método do pó, realizado em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e amostras varridas de $2\theta = 2$ a 90°.

2.4.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDX)

A análise química foi realizada através do espectrômetro de raios X por energia dispersiva – EDX- 700 da marca Shimadzu. Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo.

2.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas no aparelho da Shimadzu SSX-55. Essa técnica permite a análise de superfícies irregulares, dando ideia da morfologia e do diâmetro médio de partículas.

2.3 Avaliação catalítica (Fischer-Tropsch)

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) foi realizada em um reator de aço inoxidável de leito fixo e com fluxo descendente. Antes da síntese, o catalisador 25Co/Ce/SBA-15 foi reduzido *insitu*, à pressão atmosférica numa corrente de H₂ (200 cm³/(min.g.cat)), a 400 °C durante 10 h (taxa de aquecimento de 1 K / min). Após o processo de ativação por redução, a temperatura foi reduzida até 220 °C, a pressão de 20 bar e uma razão H₂/CO = 2. Utilizou-se uma velocidade espacial de 1,62 L_{syngas}/(g_{cat}.h), A atividade catalítica (CTY) foi calculada a partir do conteúdo nominal de cobalto (25 % em peso) utilizando a equação (1). Os resultados de seletividade foram obtidos a partir da adição de massa de produtos C₂₁₊ (ceras) até fechar o balanço de massa em 100% através das equações (2) e (3). O balanço foi feito devido à presença de ceras nas paredes da saída do reator.

$$CTY = \frac{W_{CO}^{in} \cdot X_{CO}}{M_{cat} \cdot X_{Co}}$$

[1]

$$S_i = \frac{W_i^{out} \cdot N(C)_i}{\sum_i (W_i^{out} \cdot N(C)_i)} \cdot 100$$

[2]

$$BC = \frac{\sum_i (W_i^{out} \cdot N(C)_i)}{W_{CO}^{in}} \cdot 100$$

[3]

Em que,

CTY (mol CO/h.g_{Co}) – atividade catalítica;

W_{CO}ⁱⁿ (mol/h) - fluxo molar de CO na

entrada (in) do reator; W_i^{out} (mol/h) - fluxos

molares para cada um dos produtos *i* na saída

do reator; X_{Co} (%) - carga metálica de

cobalto no catalisador; X_{CO} (%) – Conversão

de monóxido de carbono; S_i (%) –

seletividade para cada produto *i* obtido; BC

(%) – Balanço molar de carbono; N(C)_i -

número de átomos de carbono na molécula

do produto *i*; M_{cat} (g) - massa de catalisador

utilizada na reação;

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma do material 20Ce/SBA-15 obtido após a calcinação encontra-se na Figura 1a e o difratograma do catalisador 25Co/Ce/SBA-15 calcinado encontra-se na Figura 1b.

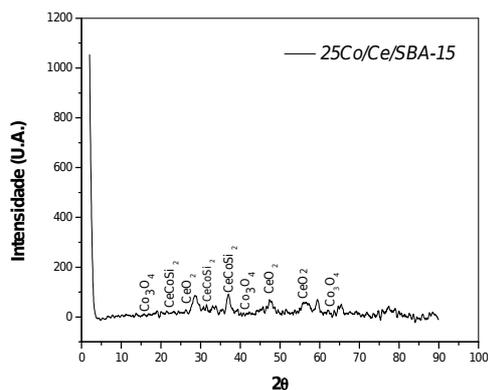
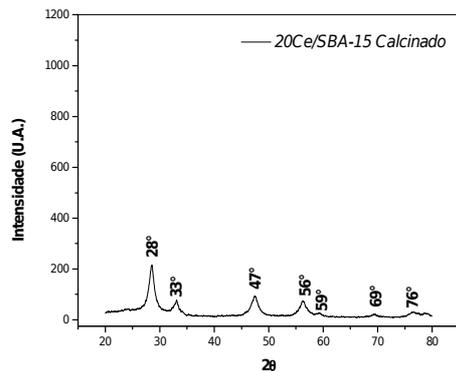


Figura 1: Difratometria do material 20Ce/SBA-15 calcinado e do catalisador 25Co/Ce/SBA-15 calcinado.

O difratograma da Figura 1a mostra a presença da fase cristalina do CeO_2 com estrutura cúbica ($2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 69^\circ, 76^\circ$), de acordo com as fichas PCPDFWIN 004 – 0593.

Por meio do difratograma apresentado na Figura 1b pode-se observar a presença de picos que indicam a formação de espécies

Co_3O_4 no catalisador 25Co/Ce/SBA-15, identificados através das fichas PCPDFWIN. A presença de picos a $18^\circ, 31^\circ, 36^\circ, 44^\circ$ e 65° (Ângulos 2θ) indica que as espécies de cobalto após a calcinação foram principalmente na forma de espinela de Co_3O_4 . Identifica-se ainda picos correspondentes ao óxido de Cério (IV) refletidos em $2\theta = 28^\circ, 47^\circ$ e 56° para o CeO_2 . Por meio dos picos referentes a $2\theta = 21, 31$ e 35° identifica-se a presença de CeCoSi_2 de acordo com as fichas PCPDFWIN 004 – 0593 e 022 – 0182, respectivamente.

A Figura 2 apresenta a micrografia do catalisador 25Co/Ce/SBA-15. É possível identificar a formação de aglomerados de partículas esféricas com aproximadamente $5\mu\text{m}$ de diâmetro, separados por espaços vazios. Costa *et al.*[2015], atribui essas partículas esféricas como características do suporte SBA-15 que quanto mais bem definidas maior a área de superfície específica do mesmo.

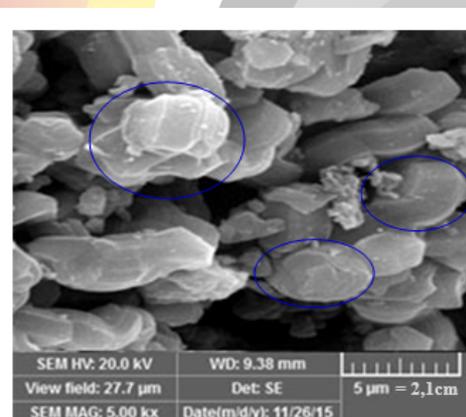


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador 25Co/Ce/SBA-15.

A Figura 3 apresenta micrografia e EDX correspondentes ao catalisador 25Co/Ce/SBA-15.

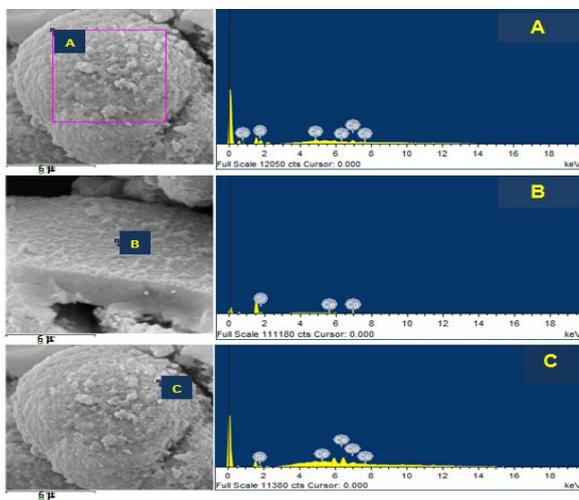


Tabela 1 - Composição química do catalisador 25Co/Ce/SBA-15.

Elemento	Si	Co	Ce
Peso no ponto A (%)	27,87	43,50	29,63
Peso no ponto B (%)	34,74	24,10	41,16
Peso no ponto C (%)	22,44	36,47	41,09
Peso Final (%)	28,35±5,03	34,69±8,01	37,29±5,41

Com as análises de EDX, foi obtida uma avaliação semi-quantitativa do teor de cobalto e cério presente no catalisador. Observa-se que os dados experimentais para o cobalto estão próximos ao valor teórico de

Figura 3: Micrografia e EDX do catalisador 25Co/Ce/SBA-15 em três pontos da amostra.

Nos pontos A, B e C é possível identificar a presença de Cobalto, cério e sílica, conforme o esperado.

A Tabela 1 apresenta a composição química do catalisador 25Co/Ce/SBA-15 nos três pontos mostrados na Figura 3 (A, B e C), o valor final da composição química da amostra foi obtido pela média aritmética da quantidade dos elementos em cada ponto analisado.

25% considerando seu desvio padrão, enquanto os valores para o cério encontram-se um pouco distantes do valor teórico de 20%, mostrando assim que a técnica de impregnação deve ser melhorada para que

haja uma melhor distribuição dos metais sobre o suporte evitando a aglomeração dos mesmos em pontos distintos da amostra.

Na Tabela 2 são apresentados os

valores de conversão e seletividade a hidrocarbonetos da reação de Fischer-Tropsch utilizando o catalisador 25Co/Ce/SBA-15.

Tabela 2 – Valores de conversão e seletividade a hidrocarbonetos da reação de Fischer-Tropsch utilizando o catalisador 25Co/Ce/SBA-15.

Catalisador	Seletividade a CH ₄ (%)	Seletividade (%C)				Conversão X _{CO} (%)
		C ₁	C ₂ – C ₄	C ₅ – C ₂₀	C ₂₁₊	
25Co/Ce/SBA-15	43,7	44,3	14,2	26,1	15,4	8

Ao analisar-se os dados da Tabela 2, dentro das condições de reação estudada, verificou-se que o catalisador 25Co/Ce/SBA-15 apresentou alta seletividade a CH₄ (43,7%) e baixa seletividade a produtos C₅⁺. De acordo com estudos realizados por Ernst *et al.* [1999], espécies ativas parcialmente reduzidas de cério, podem ser hidrogenadas a temperaturas elevadas induzindo a formação de CH₄, devido à hidrogenação da superfície de carbono obtida por dissociação de CO em sítios metálicos, o que explica a maior seletividade a metano observada em catalisadores Co–CeO₂/SiO₂. A baixa seletividade a C₅⁺ em catalisadores de cobalto é ocasionada pela alta seletividade a metano, conforme descrito por Khodakov *et al.* [2002].

Pietro *et al.* [2013] atribui baixas atividades catalíticas e baixas conversões a elevadas temperaturas de calcinação devido

principalmente à formação de aglomerados de Co₃O₄, dificultando a redução para Co⁰ durante a SFT.

4. CONCLUSÕES

O catalisador 25Co/Ce/SBA-15 apresentou picos referentes aos óxidos de cério (CeO₂) e de cobalto III (Co₃O₄), confirmando a presença de óxidos metálicos no suporte SBA-15. As micrografias apresentaram aglomerados de partículas esféricas de aproximadamente 5µm característicos do suporte, e o EDX comprovou a presença de cobalto, cério e sílica no catalisador. Através da avaliação catalítica observou-se uma baixa seletividade a C₅⁺ e elevada seletividade a metano, bem como baixa conversão e atividade catalítica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES/PET-EQ/LACCBIO/UAEQ/UFCG.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARSALANFAR, M.; MIRZAEI, A. A.; BOZORGZADEH, H. R.; ATASHI, H.; SHAHRIARI, S.; POURDOLAT, A., **Structural characteristics of supported cobalto and cerium oxide catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis. Journal of Natural Gas Science and Engineering** v. 9, p. 119 – 129, 2012.

COSTA, F. O.; MISAEL, C. G. M.; SILVA, A. M.; SOUSA, B. V. **Textural analysis of SBA-15 molecular sieve using etanol as co-solvent. Adsorption**, v. 21, p. 671 – 676, 2015.

DAI X.; YU C.; LI R.; SHI H.; SHEN S., **Role of CeO₂ Promoter in Co/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. Chinese Journal of Catalysis.**, v. 27, p. 904 – 910, 2006.

ERNST, B.; HILAIRE, L.; KIENNEMANN, A., **Effects of highly dispersed ceria addition on reducibility, activity and hydrocarbon chain growth of a Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalyst. Catalysis Today**, v. 50, p. 413 – 427 , 1999.

KHODAKOV, A. Y., G RIBOVAL-CONSTANT, A., B ECHARA, R. AND ZHOLOBENKO, V. L. **Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over CobaltSupported Mesoporous Silicas. Journal of Catalysis** v. 206, p. 230 – 241, 2002.

PRIETO, G.; CONCEPCIÓN, P.; MUCIANO, R.; MARTINEZ, A. **The impact of pre-reduction thermal history on the**

metal surface topology and site-catalytic activity of Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalysts. Journal of Catalysis., v. 302, p. 37 – 48, 2013.

SHI H., SHEN S., **Studies on Promotion Mechanism of CeO₂ in Co-CeO₂/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis Using D2 Pulse Reaction. Chinese Journal of Catalysis**, v. 27 (12), p. 1096–1100, 2006.





II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ZHAO, D.; et al., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous

silica structures. Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024 – **6036, 1998.**



www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br