

ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DO CATALISADOR Fe/Cu/K/SBA-15 APÓS UTILIZAÇÃO NA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

R. S. Eduardo*, J. J. Rodrigues, F. A. N. Fernandes, M. G. F. Rodrigues

Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó/Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, 58429-970 Campina Grande – PB, Brasil
*raphael_leahpar17@hotmail.com

RESUMO

Processos de síntese utilizando compostos simples, como monóxido de carbono e hidrogênio, tornam-se atrativos por se apresentarem como rotas alternativas de produção de combustíveis. Catalisadores a base de ferro possuem grande aplicabilidade no processo de Fischer Tropsch, reação de síntese de gás. O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 foi utilizado na síntese de Fischer Tropsch em reator tipo *Slurry Bed*. As condições de processos foram escolhidas variando a pressão em 20 atm e 30 atm, temperatura em 240°C e 270°C, razão fixa de CO:H de 1:1, tempo de reação de seis horas após estabilização do processo, utilizando hexadecano como inerte, totalizando 3 amostras utilizadas de catalisador. As amostras do catalisador utilizadas na síntese foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX). As análises indicaram que os materiais apresentaram picos na faixa de 33°, 36°, 50° e 54°, na faixa de 2 θ , característicos da fase α -Fe₂O₃ (Hematita), com intensidade crescente com a elevação nas condições de processo, apresentando alta cristalinidade das suas estruturas.

Palavras-chave: SBA-15, Ferro, Fischer-Tropsch.

INTRODUÇÃO

Como a principal via de conversão de gás de síntese (H₂ e CO) em uma grande variedade de hidrocarbonetos (gasolina, diesel, cera e outros produtos químicos), derivado de carvão ou gás natural, a síntese de Fischer-Tropsch (STF) vem sendo focada em estudos por muitos anos; vários grupos trabalham na melhoria de catalisadores à base de ferro aplicados a esse tipo de reação; catalisadores como o Fe/Cu/K/SiO₂ são eficazes em leito fixo e em reatores de lama sob agitação (1).

Catalisadores e adsorventes à base de óxidos de ferro têm sido usados em diversos processos industriais. Os materiais de ferro são eficientes e baratos. Processos como o Fenton e o Fischer-Tropsch também utilizam o ferro como catalisador nas suas respectivas reações. 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 (2). A alta estabilidade térmica e hidrotérmica fazem da SBA-15, peneira molecular

de elevada área superficial com paredes de poros espessas, um dos materiais mais promissores na obtenção de catalisadores (3).

Um bom catalisador para SFT deve promover a adsorção dissociativa do CO e também uma boa adsorção de H₂. Entre os metais que promovem melhor esses mecanismos reacionais, o níquel tem alta e não vantajosa seletividade para o metano, enquanto o elevado preço do Rutênio inviabiliza seu uso em larga escala, sendo o ferro e o cobalto os metais mais empregados para uso comercial (4).

Os catalisadores de ferro, visando alcançar maiores atividade e estabilidade, são combinados a um promotor alcalino. Focando na produção de hidrocarbonetos, esses catalisadores admitem duas rotas de seletividade: a de baixa temperatura (240°C) permite utilizar o catalisador de ferro e obter boa atividade catalítica, mesmo com o uso de baixas temperaturas reacionais, onde muitos dos hidrocarbonetos produzidos se encontram na fase líquida nestas condições. Porém, é experimentalmente comprovado que quando se deseja obter diesel de alta qualidade, esta rota pode se tornar bastante seletiva para o hidrocrackeamento na produção do combustível líquida; a outra rota, a de alta temperatura (270°C), é voltada para a produção de hidrocarbonetos olefínicos com baixo peso molecular, conforme esperado quando se utiliza reatores de leito fluidizado (*Sasol Synthol Process*), sendo obtidos produtos com altas frações em hidrocarbonetos de baixa massa molecular média. (5)

Os metais cobre e potássio estão normalmente presentes como promotores nos catalisadores de ferro. Esses materiais devem ser incorporados ao catalisador pela técnica de impregnação dos metais ao catalisador de ferro precipitado com uma solução aquosa do sal apropriado. O potássio atua na atividade e seletividade do produto do catalisador, e o cobre tem influência significativa na velocidade com que o catalisador de ferro alcança a máxima atividade (6).

A composição dos catalisadores de em ferro muda durante a reação de síntese de Fischer Tropsch. Dois sítios ativos operam simultaneamente na superfície dos catalisadores de ferro: a fase ativa para a síntese de Fischer-Tropsch parece ser a fase carbetto de ferro, que patrocina a ativação para a dissociação do monóxido de carbono (CO) e a formação de hidrocarbonetos (7); e a fase óxido, na forma de magnetita (Fe₃O₄), que adsorve CO e forma produtos predominantemente oxigenados, sendo, portanto, ativa para a reação de *water gas shift* (WGS) (6).

Diante do exposto, este trabalho visa um estudo sobre o comportamento cristalográfico do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 pós-síntese de Fischer-Tropsch em condições variadas de pressão e temperatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da peneira SBA-15

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada utilizando o método hidrotérmico proposto por Zhao e colaboradores (8) partindo do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀), ácido clorídrico 37%, água destilada, cinzas de casca de arroz (tratadas por processos térmico e ácido) como fonte de sílica. Estes reagentes foram misturados em ordem para

obter um hidrogel reativo com composição molar: 1.0 Cinzas da Casca de Arroz: 0.017P123:5.7HCl:193H₂O. Primeiramente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a temperatura, foram adicionadas as cinzas da casca de arroz. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas (pH = 1) para obter um gel homogêneo; o material foi transferido para uma autoclave e acondicionado em estufa por 48 horas, previamente aquecida a 100°C (8, 9). O material obtido foi calcinado, em uma mufla, da temperatura ambiente até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 24 horas.

Preparação do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15

O catalisador a base de Ferro foi preparado em base molar 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂. A forma de dispersão dos metais na peneira molecular SBA-15 foi precedida por impregnação úmida, utilizando soluções dos seus respectivos sais. Inicialmente, 127,32g de nitrato de ferro nona-hidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O) foram dissolvidos em água destilada. 26,5g de SBA-15 foram adicionados à solução de ferro, sob agitação a temperatura ambiente. Foram preparadas duas soluções, uma contendo 3,8g de nitrato de cobre tri-hidratado (Cu(NO₃)₂.3H₂O) e outra contendo 5,67g de bicarbonato de potássio (KHCO₃). Foram adicionadas as soluções de nitrato de cobre e de bicarbonato de potássio à mistura contendo SBA-15 e nitrato de ferro. Após 30 minutos de mistura sob agitação, o material obtido foi submetido a um processo de secagem em estufa, a 100°C por um período de 24 horas. O processo de calcinação foi conduzido em atmosfera de fluxo de nitrogênio segundo um procedimento em dois estágios: Inicialmente a amostra foi submetida, a partir da temperatura ambiente, a uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto até 100°C, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos; Em seguida, a amostra foi submetida a uma nova taxa de aquecimento de 10°C por minuto, até atingir 300°C, permanecendo nessa temperatura durante 5h, com permuta do gás nitrogênio a ar sintético nesse último intervalo de tempo. Com este procedimento de calcinação os íons nitratos foram decompostos, convertendo os sais dos metais em óxidos.

Teste reacional de Fischer-Tropsch

Os catalisadores foram submetidos ao teste reacional na síntese de Fischer-Tropsch em um reator tipo *Slurry Bed*, modelo PARR 4571. As condições de processos foram escolhidas variando a pressão em 20 atm e 30 atm, temperatura em 240°C e 270°C, com razão fixa de CO:H de 1:1, tempo de reação de seis horas por corrida após estabilização do processo, utilizando hexadecano como fase inerte da reação. Foram feitos 3 testes: no primeiro teste foram utilizadas a condições de pressão de 20 atm e temperatura de 240°C; no segundo teste foram utilizadas as condições de 30 atm e temperatura de 240°C; no terceiro teste foram utilizadas as condições de 20 atm e temperatura de 270°C, totalizando 3 amostras utilizadas de catalisador (Fe/Cu/K/SBA-15 a 20 atm e 240°C, Fe/Cu/K/SBA-15 a 30 atm e 240°C e Fe/Cu/K/SBA-15 a 20 atm e 270°C).

Recuperação do Catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 pós síntese de Fischer-Tropsch

As amostras utilizadas de catalisador foram recuperadas por filtração; o meio reacional contendo líquidos (produtos e hexadecano utilizado como inerte) e a fase sólida (catalisador) foi posto em filtração sob pressão atmosférica. A fase retida foi seca em estufa e calcinada a 600°C em forno mufla durante 4 horas para retirada dos compostos orgânicos remanescentes na estrutura do catalisador.

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As composições da amostra do catalisador sintetizado foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

Difração de Raios X (DRX)

O catalisador sintetizado e as amostras de catalisador utilizados na síntese de Fischer-Tropsch foram analisados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de $0,5^\circ$ a 10° e 10 a 80° .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de composição química da SBA-15 (Sintetizada e calcinada) utilizada na síntese do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15, e do catalisador estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química das amostras.

Amostras	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	CuO (%)	K_2O (%)	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_2), 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 $100\text{Fe}/5\text{Cu}/18\text{K}/139\text{SiO}_2$, indicando a eficiência do processo de dispersão física dos metais na estrutura mesoporosa da SBA-15.

O difratograma do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 está apresentado na Figura 1.

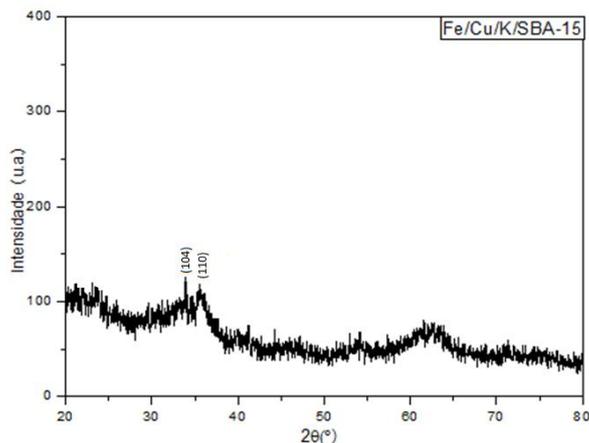


Figura 1. Difratoograma do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.

Pela análise do difratograma do catalisador, o ferro deve estar bem disperso na estrutura da SBA-15, o que favorece a estabilidade térmica do catalisador (2). Os picos de Ferro ou Fe_2O_3 (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.

Na Figura 2, são apresentados os difratogramas dos catalisadores utilizados nos 3 testes da síntese de Fischer-Tropsch.

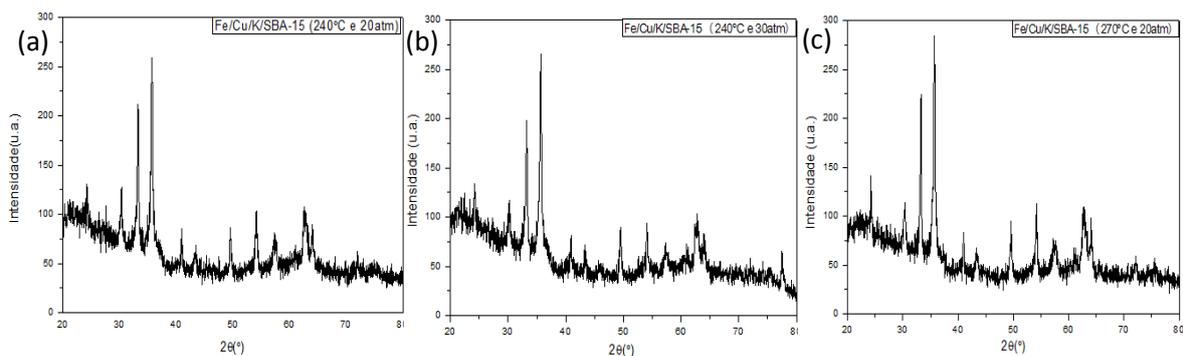


Figura 2. Difratoograma das amostras do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 após utilização na síntese de Fischer-Tropsch nas condições de (a) 240°C e 20atm, (b) 240°C e 30 atm e (c) 270°C e 20 atm.

Pode-se observar que para as três amostras do catalisador aparecem picos na faixa de 33°, 36°, 50° e 54°, na faixa de 2θ , característico da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita). O surgimento desse picos é favorecido pelo alto teor de potássio nas amostras do catalisador utilizado, tornando maior a intensidade dos picos, respaldado por estudos (10). 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, sendo mais favorecida com o incremento na elevação das condições de processo, evidenciada pela crescente intensidade dos picos. 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 catalisadores 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.

CONCLUSÕES

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 do catalisador em questão, apresentando semicristalinidade e nanopartículas de metais.

As análises por difração 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 2 θ , característicos da fase α -Fe₂O₃ (Hematita), com intensidade crescente com a elevação nas condições de processo, apresentando alta cristalinidade das suas estruturas.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte à pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. WU, B.; BAI, L.; XIANG, H.; LI, Y.; ZHANG, Z.; ZHONG, B. An active iron catalyst containing sulfur for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*, V.83, p. 205–212, 2004.
2. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro Suportadas em Matriz Carbonácea: Remoção do Corante Orgânico Azul de Metileno em Água. *Quim. Nova*, V.32, No. 7, p.1723-1726, 2009.
3. 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
4. KLERK, Arno de. Fischer-Tropsch Refining. Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

5. BARROS JUNIOR, A. F. Modelagem e Simulação da Síntese de Fischer-Tropsch em Reator de Leito Fixo com Catalisador de Ferro. 2008, 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, DEQ-UFC/CE, Fortaleza.
6. DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch Synthesis: Relationship between Iron Catalyst Composition and Process Variables. *Catalysis Today*, v. 84, p. 83–98, 2003.
7. ZHANG Y.; SHINODA, M.; TSUBAKI, N. Development of Bimodal Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis today*, v. 93, p. 55–63, 2004.
8. ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKEY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, V.120, p.6024-6036, 1998.
9. RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G; FENANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors *J. Nat. Gas Chem.*, V.21, p. 722-728, 2012.
10. 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.