

Investigação *ex situ* sobre desativação de catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em reação de Fischer-Tropsch: formação de coque e modificações estruturais

Marcos F. A. Maciel¹, Gabriel J. S. Silva¹, Felipe F. Barbosa¹, Ellen K. L. de Moraes¹, Douglas Soares dos Santos², André Fonseca³, Juan Alberto Chavez Ruiz⁴, Fabíola C. Carvalho⁴, Livia N. Cavalcanti¹, Amanda D. Gondim¹

¹Núcleo de Pesquisa Djalma Ribeiro da Silva (NUPPRAR), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 59.078-970, Brasil

²Petrogal Brasil SA, Av. República do Chile, 330 - Centro, Rio de Janeiro - RJ, 20031-170, Brasil

³Galp Energia, Portugal, Avenida da Índia, 8 Lisboa, 1349-065, Portugal

⁴Laboratório de Hidrogênio e Combustíveis Avançados (H2CA), Instituto SENAI de Inovação e Energias Renováveis (ISI-ER), Natal-RN, 59.064-164, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho investiga a desativação, através de amostras obtidas *ex situ*, de um catalisador comercial constituído de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em reação de Fischer-Tropsch aplicado em uma planta piloto. Após o teste catalítico em diferentes condições drásticas reacionais de velocidade espacial (GHSV), o $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi caracterizado para melhor compreender as causas da desativação. As análises foram realizadas em comparação ao mesmo material, isto é, antes e após a reação. Nesse sentido, a difração de raios X indica que o material possui, inicialmente, Co_3O_4 e, após a reação, é identificado a presença de CoO e Co^0 , indicando a atividade deste sítio, além da presença de carbono formado. Ao comparar por FTIR, o material pós-reação apresenta bandas intensas referentes a presença de água, material carbonáceo e até carbonila. A TG-DTG apresentou dois eventos de queima do material carbonáceo, referente a perda de água e queima de coque. A análise por MEV-EDS indicou que o coque se encontra distribuído ao longo da superfície do catalisador, enquanto a análise elementar (CHN) permitiu estimar a razão H/C do resíduo. Esses resultados indicam que a desativação ocorre majoritariamente por deposição de coque de diferentes naturezas, além de alterações nas fases do cobalto, com impacto direto na atividade catalítica.

Palavras-chave: Desativação, Fischer-Tropsch, Formação de Coque.

ABSTRACT - This work investigates the deactivation, through samples obtained *ex situ*, of a commercial catalyst consisting of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Fischer-Tropsch reaction applied in a semi-pilot scale plant. After catalytic testing under different drastic space velocity reaction conditions (GHSV), $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ was characterized to better understand the causes of deactivation. The analyses were performed in comparison to the same material, that is, before and after the reaction. In this sense, X-ray diffraction indicates that the material initially contains Co_3O_4 and, after the reaction, the presence of CoO and Co^0 is identified, indicating the activity of this site, in addition to the presence of carbon formed. When compared by FTIR, the post-reaction material presents intense bands referring to the presence of water, carbonaceous material and even carbonyl. TG-DTG presented two burning events of the carbonaceous material, referring to water loss and coke burning. SEM-EDS indicated that coke is distributed throughout the catalyst surface, while CHN correlated the H/C ratio of this residue. Thus, the nature of the coke formed varies between crystalline carbon, unsaturated hydrocarbons and oxygenated compounds.

Keywords: Deactivation, Fischer-Tropsch, Coke Formation.

Introdução

Diante da necessidade da descarbonização e maior independência de fontes petrolíferas, rotas alternativas para

produção de combustíveis sustentáveis vêm sendo estudadas e implementadas. Nesse sentido, a reação de Fischer-Tropsch (FT) se destaca, desde sua descoberta,

essa tecnologia vem se mostrando uma alternativa para produção de hidrocarbonetos sintéticos (1). Além disso, possui alto apelo ambiental (2), uma vez que pode utilizar como fonte de reação o CO_2 (convertido em CO , por reação de *reverse water gas shift*), gás responsável pelo agravamento do efeito estufa e o H_2 , que pode partir de rotas ambientalmente amigáveis, como a eletrólise.

Diversos trabalhos investigam sobre a performance dos catalisadores em reações de FT (3). Um dos catalisadores mais estudados, devido a faixa de hidrocarbonetos produzidos, é o Co disperso em alumina ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) (4). A partir de um adequado pré-tratamento sob atmosfera redutora de H_2 , os sítios ativos de Co são reduzidos (ou parcialmente reduzidos), resultando em altos valores de conversão de CO e H_2 em hidrocarbonetos.

Desafios sobre a reação de FT ocorrem em termos de diminuir efeitos negativos da natureza exotérmica da reação. Ao liberar muito calor durante o processo reacional, os catalisadores podem sinterizar, diminuir sua área ativa e refletir em valores menores de conversão e seletividade. Outro desafio está relacionado à vida útil do catalisador, devendo este suportar condições severas por dias e ainda manter sua alta atividade. (5-6)

No entanto, poucos estudos investigam a desativação do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante a reação de FT. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo analisar os fatores responsáveis por essa desativação sob diferentes condições de velocidade espacial (GHSV). A partir da compreensão dos mecanismos envolvidos, busca-se elucidar os processos de formação de hidrocarbonetos e propor estratégias mais eficazes para mitigar a perda de atividade catalítica, seja por oxidação dos sítios ativos, formação de coque, sinterização ou carreamento da fase ativa.

Experimental

O catalisador investigado foi obtido comercialmente e é constituído de 20% de Co suportado em alumina gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os testes foram realizados em uma planta piloto, utilizando cerca de 100g de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, disperso em uma fase inerte de Al_2O_3 , preenchendo o reator de leito fixo. Os experimentos foram realizados por 20 dias, sob diferentes condições de velocidade espacial (GHSV), a

uma pressão de 20 bar e temperatura de 220 °C. O pré-tratamento redutivo foi realizado sob fluxo de H_2 durante 10 horas a 400 °C. Foi realizada caracterização de difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, termogravimetria, CHN e microscopia eletrônica com energia dispersiva (MEV-EDS). As amostras analisadas incluem: (i) o catalisador *Fresh* ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes da reação), (ii) a mistura *spent* + inerte ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pós-reação), obtida *ex situ*, e (iii) o *spent* coque (aglomerado contendo coque e catalisador após a reação).

Resultados e Discussão

Análise de difração de raios X

Os resultados dos difratogramas das amostras *Fresh*, *Spent* + inerte e *Spent* coque encontram-se na Figura 1.

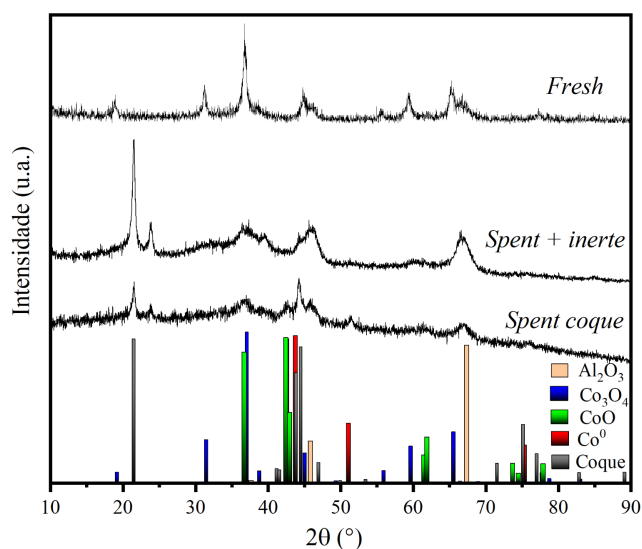


Figura 1. Difratograma das amostras *Fresh*, *Spent* + inerte e *Spent* coque.

Para a amostra do catalisador *Fresh* ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi identificado, praticamente, a fase de Co_3O_4 (ICDD 01-074-165) com picos bem definidos. Vale ressaltar que a principal fase ativa para reação de Fischer-Tropsch é o Co^0 (cobalto metálico). Essa fase só é obtida após a etapa de “ativação”, sob atmosfera de gás redutor (H_2) em temperatura de 400 °C por 10 horas.

Para a mistura *Spent* + inerte, foi identificada a fase de alumina Al_2O_3 (ICDD 00-001-1308). Em relação a

amostra *Spent* coque, foram identificadas as fases de Co^0 (ICDD 01-089-7093), além de CoO (ICDD 01-072-1474) e uma fase de coque (ICDD 01-079-1471). A fase de Co^0 é devido ao processo de ativação, onde a fase de Co_3O_4 foi reduzida. Em relação a fase de CoO , mostra que o nox (número de oxidação) da espécie de Co foi aumentado, de $\text{Co}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+}$, indicando atividade reacional nestes sítios. Praticamente, não foram observados picos característicos da fase de Co_3O_4 neste material, indicando que o processo de redução foi efetivo, reduzindo o Co^{3+} em $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$. Outra possibilidade de ocorrência de observação da fase Co^{2+} , pode estar relacionada ao fato do Co reduzido ser oxidado durante o processo reacional. Em relação à fase de coque, é perceptível a intensidade de sua formação identificada nas amostras *Spent* coque e mistura de *Spent* + inerte. A presença de material carbonáceo no catalisador é formada durante as reações de Fischer-Tropsch, provavelmente o material carbonáceo depositado é de natureza amorfa.

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).

A Figura 2 apresenta os espectros FT-IR do catalisador *Spent* coque ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e da mistura *Spent* + inerte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) pós-reação. As bandas entre 3600–3300 cm^{-1} , observadas nas duas amostras, referem-se às vibrações das ligações O-H, indicando a presença de água adsorvida na superfície do material. A diminuição da intensidade na segunda amostra (Figura 2-b), sugere uma saída maior da umidade durante a reação (7).

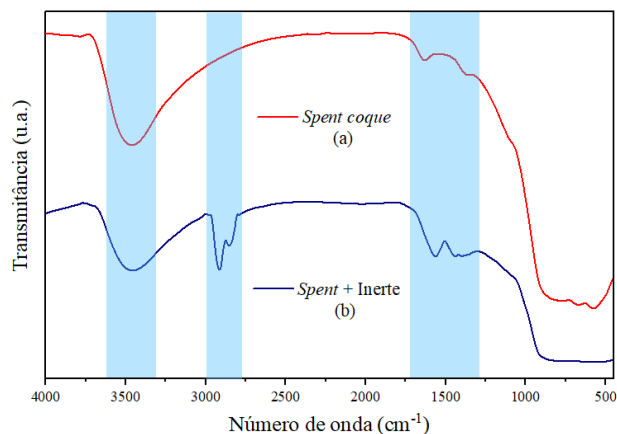


Figura 2. Espectros de FT-IR para as amostras *Spent* coque (3-a) e *Spent* + inerte (3-b)

Um estiramento próximo a 2800 cm^{-1} (Figura 3-b), é característico da deposição de carbono (coque) na superfície da alumina. A banda observada na amostra *Spent* coque (Fig 2-a), no intervalo de 1650–1560 cm^{-1} , é mencionada na literatura por Al-Rubayee e colaboradores (8) como sendo característica da presença da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e de estruturas aromáticas ($\text{C}=\text{C}$), típicas de depósitos de coque, especialmente em casos de formação de hidrocarbonetos (como ocorre na reação de Fischer-Tropsch). Os outros picos, observados na mesma amostra entre 1200-1400 cm^{-1} , podem estar associados a espécies nitrogenadas, possivelmente derivadas de contaminantes. Em contraste, na amostra *Spent* + inerte (Fig 2-b), as bandas nessa região são predominantemente atribuídas a hidroxilas residuais (Al-OH) ou sulfatos adsorvidos na alumina (9).

Análise Térmica em atmosfera de ar sintético (TG-DTG).

As análises termogravimétricas (TG) dos catalisadores pós-reação também foram realizadas sob atmosfera de ar sintético, uma vez que essa condição promove a combustão de espécies carbonáceas (coque) em vez de apenas sua decomposição térmica, como ocorreria em atmosfera inerte, possibilitando uma melhor interpretação do material. Os resultados estão na Figura 3. No *Spent* coque (Figura 3-a), foi observada uma perda de massa de 17,99% na faixa de 311,86 °C a 436,31 °C, atribuída principalmente à queima de depósitos carbonosos, uma vez que o ar favorece a oxidação desses resíduos em temperaturas moderadas. Já no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3b), a perda mais acentuada (~2,70% da temperatura ambiente até 200 °C e ~15% entre o intervalo de 303,22 e 373,61 °C). Esses eventos podem estar relacionados não apenas à combustão de coque, mas também à decomposição de carbonatos ou à desidroxilação da alumina, processos que tendem a ser intensificados na presença de oxigênio (10).

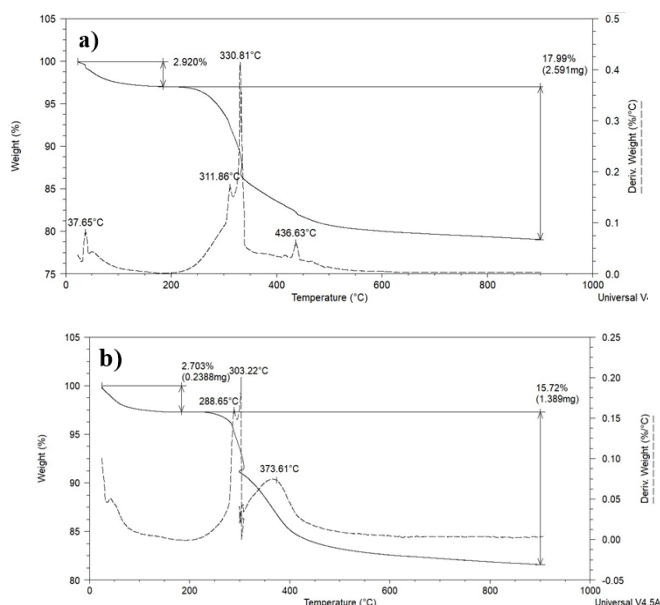


Figura 3. Curvas de TG/DTG em atmosfera de ar sintético para as amostras de catalisador *Spent* Co/Al₂O₃ (a) e *Spent* + inerte (b).

A comparação entre os dois materiais indica que o Co/Al₂O₃ apresenta maior formação de coque (~18%), o que pode estar relacionado ao papel da fase ativa - o cobalto - durante a reação de Fischer-Tropsch. Por sua vez, a alumina gamma pura (parte inerte da reação), na ausência de sítios metálicos ativos, também tende a acumular coque em sua superfície (~15,7%), podendo ser intensificada a depender da posição em que o inerte se encontra no leito do reator. Nesse caso, o contato com os reagentes e produtos da reação de FT tem influência direta na desativação do material.

Análise morfológica (MEV-EDS)

Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva (MEV-EDS), Figura 4, para análise qualitativa da distribuição composicional dos principais elementos presentes nas amostras *Fresh* (a-d) e *Spent* coque (e-i). Em relação ao material *Fresh*, foi identificado a presença dos elementos Co, Al e O, fazendo referência aos óxidos na composição do catalisador, como confirmado pela análise de DRX. Além disso, é possível observar alta dispersão de Co sobre a alumina. Em relação ao material pós-reação (*Spent* coque, e-i) a presença do Co, Al e O, é acompanhada por uma quantidade expressiva de C, atribuída à deposição do

coque, como observada nas caracterizações anteriores. Assim, a Figura 4 mostra que o coque foi depositado por toda a superfície do catalisador.

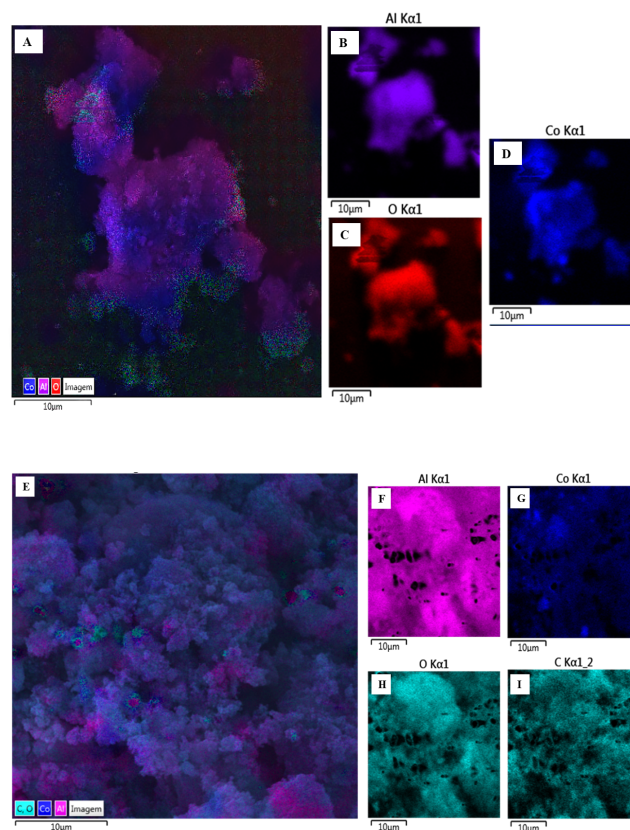


Figura 4. EDS dos catalisadores de Co/Al₂O₃: *Fresh* (a-d) e *Spent* (e-i).

Análise Elementar do CHN

A Tabela 1 revela a composição fundamental do catalisador após a reação de Fischer Tropsch, denominado de *Spent* coque e *Spent* + inerte, destacando diferenças marcantes na deposição de materiais carbonáceos.

Tabela 1 - Análise elementar das amostras de *Spent* + inerte e *Spent* coque.

Catalisador	C (%)	H(%)	Razão H/C
<i>Spent</i> coque	12,229	1,419	0,116
<i>Spent</i> + inerte	15,639	3,467	0,222

O *Spent* + inerte apresentou maior teor de carbono (15,64%) em comparação ao *Spent* coque (12,23%), porém com a razão H/C significativamente mais alta (0,222 versus 0,116). Essa discrepância sugere que: no *Spent*

coque, a baixa razão H/C (0,116) e o FTIR (bandas em 1650–1560 cm^{-1} , C=C/C=O) indicam a predominância de estruturas aromáticas condensadas, típicas de coque grafitico, formado por reações secundárias de desidrogenação catalítica nos sítios de cobalto (12).

No *Spent* + inerte, a razão H/C mais elevada (0,222) e a detecção de C-H alifáticos no FTIR ($\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$) sugerem a adsorção preferencial de hidrocarbonetos pesados não convertidos (ex.: parafinas/olefinas C_{20+}), confirmados no relatório da cromatografia, que não sofreram transformação catalítica devido à ausência de metais ativos (11).

Observa-se que nem todo carbono depositado é prejudicial, por exemplo, enquanto o coque aromático ($\text{H/C} < 0,2$) bloqueia sítios ativos e reduz a atividade catalítica, os depósitos alifáticos ($\text{H/C} > 0,2$) podem ser termicamente removidos ou até mesmo atuar como reservatório de carbono para reações subsequentes. Toncón-Leal *et al.* (12) afirma que a reação de FT é insensível ao coque, o que significa que o coque formado na superfície, mesmo em quantidades apreciáveis, é inofensivo e o catalisador permanece relativamente limpo e ativo devido ao efeito do hidrogênio.

Considerações sobre a desativação do catalisador

As principais vias de desativação do catalisador na reação de Fischer-Tropsch estão relacionadas à oxidação da fase ativa, sinterização e formação de coque. Os sítios de Co^{n+} se oxidam a partir da fonte de oxigênio derivado do CO (principalmente) e/ou da água formada. O contato direto do oxigênio com a fase ativa de Co é favorecido em baixas camadas de coque depositado, oxidando os diferentes sítios de Co^{n+} ($\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$).

A formação de espécies carbonáceas (coque) na fase ativa é o principal fator de desativação, ocasionando perda de atividade e seletividade do catalisador. Em temperaturas $< 260 \text{ }^\circ\text{C}$, ocorre a presença de carbono amorfo. Por outro lado, a formação de cera também é um problema grave de desativação. Durante a formação de espécies carbonáceas, estudos teóricos (11) apontam para a formação de múltiplas cadeias ramificadas ou de camadas grafiticas, levando a um estado de superfície do catalisador totalmente desativado.

Em relação a sinterização dos metais ativos, com o tempo de reação em condições de temperatura e pressão, ocorre o crescimento de pequenas partículas metálicas, migração e coalescência. A sinterização pode estar relacionada à natureza exotérmica da reação, aumentando consideravelmente a temperatura local dos cristaltos, resultando em sua sinterização (13).

Conclusões

De acordo com os resultados de DRX, foi identificado no catalisador *Fresh* a presença da fase ativa de Co de espinélio, Co_3O_4 . Para a fase inerte, *Spent* + inerte, foram identificadas as fases de Al_2O_3 e coque. No catalisador *Spent* coque, surgiram as fases de Co^{2+} e Co^0 , que podem ter se formado a partir do processo de redução durante a etapa de ativação. Outra possibilidade, é que as fases de Co^0 foram oxidadas para Co^{2+} , durante a reação. Além disso, no material *Spent* coque, foi identificado picos referentes a depósito de carbono (coque). Segundo a análise de FT-IR, ocorre a presença de estiramentos característicos de compostos carbonáceos. Os resultados das análises termogravimétricas em atmosfera de ar sintético mostraram que tanto o catalisador *Spent* coque quanto o *Spent* + inerte, apresentaram perdas de massa significativas, principalmente na faixa de 200 a 500 $^\circ\text{C}$, associadas à combustão de coque. A análise de MEV-EDS confirmou a presença dominante de Co, Al e O no catalisador *Fresh*, com alta dispersão do cobalto, enquanto no material *Spent*, ocorre a detecção de carbono ao longo de toda a amostra. A análise elementar de CHN revelou que o *Spent* coque, apesar de apresentar menor teor total de carbono (12,23%) em comparação ao *Spent* + inerte (15,64%), exibiu uma razão H/C significativamente menor (0,116 versus 0,222). Essa disparidade confirma que o catalisador ativo formou coque predominantemente aromático.

Assim, estratégias para mitigar a deposição de carbono – como ajuste da composição do catalisador – podem ser cruciais para prolongar a vida útil do catalisador, bem como reaproveitar, após a queima de coque (regenerando o catalisador). Como perspectiva futura, o presente trabalho pretende correlacionar os resultados de cromatografia com o tipo de coque formado, contribuindo para a elaboração de mecanismos de reações de desativação.

Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão à Petrogal Brasil (Joint Venture Galp | Sinopec), a UFRN e ao SENAI ER pelo financiamento e apoio técnico neste projeto, e à ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis) pela promoção da pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil.

Referências

1. Amin, M., Usman, M., Kella, T., Khan, W. U., Khan, I. A.; Hoon Lee, K., *Frontiers in Chemistry*, **2024**, 12, 1462503.
2. Blay-Roger, R., Nawaz, M. A., Baena-Moreno, F. M., Bobadilla, L. F., Reina, T. R., Odriozola, J. A., *Progress in Energy and Combustion Science*, **2024**, 103, 101159.
3. Wentrup, J., Pesch, G. R., Thöming, J., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2022**, 162, 112454.
4. Liu, Y., Li, L., Zhang, J., Hou, B., *Fuel*, **2024**, 375, 132569.
5. Li, H., Li, W., Zhuang, Z., Liu, F., Li, L., Lv, Y., Yan, Z., *Catalysis Today*, **2022**, 405, 277-284.
6. Li, H., Liu, Z., Li, W., Lv, Y., Ma, Z., Men, Z., Yan, Z., *Journal of Porous Materials*, **2022**, 29(1), 307-315.
7. Bamoniri, A., Yaghmaeiyan, N., & Sajadi, S. M., *Results in Chemistry*, **2023**, 5, 100870.
8. Al-Rubayee, W. T., Abdul-Rasheed, O. F., & Ali, N. M., *Journal of Chemistry*, **2016**, 1-12.
9. Seo, J.-C., Cho, E., Kim, J., Kim, S. B., Youn, J.-R., Kim, D. H., Ramasamy, P. K., Lee, K., Ko, C. H., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2022**, 10, 3, 108058.
10. Johnston, C. J., Pepper, R. A., Martens, W. N., & Couperthwaite, S., *Hydrometallurgy*, **2022**, 214(105967), 105967.
11. Kocić, S., Valero, M. C., Schweitzer, J. M., & Raybaud, P., *Applied Catalysis A: General*, **2020**, 590, 117332.
12. Toncón-Leal, C. F., Múnera, J. F., Arroyo-Gómez, J. J., & Sapag, K., *Catalysis Today*, **2022**, 394, 150-160.
13. de Smit, E., & Weckhuysen, B. M., *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37(12), 2758-2781.