

Conversão catalítica de gás de síntese utilizando catalisadores de Fischer-Tropsch

Francisco Marcelo dos Santos de Oliveira¹; Laura Lorena Silva¹; Janaina Fernandes Gomes^{1,*}

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise, <https://www.labcat.ufscar.br> - 13565-905, São Carlos SP, *e-mail: janainafg@ufscar.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - A demanda crescente por combustíveis derivados do petróleo e a limitação destes recursos energéticos não-renováveis têm despertado interesse pelo desenvolvimento de tecnologias eficientes para a conversão catalítica direta de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) nestes combustíveis. Esse processo pode ser realizado através da reação de síntese de Fischer-Tropsch (FT). Embora esta tecnologia tenha sido desenvolvida na década de 1920, desafios ainda precisam ser superados, como a baixa seletividade de compostos de interesse e a desativação de catalisadores de síntese de FT, que podem ser influenciados por fatores como a temperatura e a pressão da reação, razão H_2/CO e o emprego de diferentes suportes, como SBA-15, Al_2O_3 , TiO_2 etc. Neste trabalho estudou-se a influência do suporte (SBA-15 e/ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) no desempenho de catalisadores de FT aplicados à conversão do gás de síntese.

Palavras-chave: síntese de Fischer-Tropsch, gás de síntese, cobalto.

ABSTRACT - The increasing demand for petroleum-derived liquid fuels such as gasoline ($\text{C}_5\text{-C}_{11}$), jet fuel ($\text{C}_8\text{-C}_{16}$) and diesel ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$) and the limitation of these non-renewable energy resources have aroused interest in the development of efficient technologies for the direct catalytic conversion of *syngas* ($\text{CO} + \text{H}_2$) into these fuels. This process can be carried out through the Fischer-Tropsch (FT) synthesis reaction. Although this technology was developed in the 1920s, challenges still need to be overcome, such as the selectivity of middle distillates limited by the Anderson-Schulz-Flory (ASF) distribution and the deactivation of FT synthesis catalysts. In this work, hybrid FT synthesis catalysts, such as Co supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SBA-15, were studied, applied to the conversion of *syngas*.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, *syngas*, cobalt.

Introdução

No Brasil, dados publicados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) apontaram que as reservas conhecidas de gás natural no país somaram cerca de 517,077 bilhões de m^3 em 2023, indicando não apenas o potencial para atendimento do mercado interno de gás natural como também a possibilidade de valorização desta matéria-prima abundante, transformando-a em combustíveis e outros produtos químicos de interesse comercial através da conversão do gás natural em gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$), seguida da síntese de Fischer-Tropsch. A reação de hidrogenação catalítica de CO pode formar uma série de produtos, como CH_4 , além de hidrocarbonetos com dois ou mais carbonos em sua cadeia (C_{2+}), como parafinas, olefinas e compostos oxigenados, e o seu desempenho e seletividade dependem de fatores como temperatura e pressão da reação, razão H_2/CO , fase ativa e do emprego de diferentes suportes, como SBA-15, Al_2O_3 , TiO_2 etc. A possibilidade de obtenção de compostos valiosos a partir desta reação fez com que esforços fossem direcionados para a otimização da síntese de Fischer-Tropsch nos últimos anos, visando melhorar o desempenho dos catalisadores de modo a se obter maiores conversões de CO, seletividade e rendimento dos produtos de interesse. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é

sintetizar, caracterizar e avaliar cataliticamente catalisadores de FT na reação de hidrogenação de CO empregando-se diferentes suportes.

Experimental

Síntese dos catalisadores

O suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtido após calcinação de uma pseudoboemita comercial em atmosfera de ar estático. O tratamento térmico ocorreu a 1150°C por 2 h, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A síntese da SBA-15 foi realizada de acordo com um método modificado, baseado em estudos anteriores (1). Após caracterização estrutural dos suportes, 25% m. de cobalto foi incorporado pelo método de impregnação via úmida (2). Em seguida, o material foi seco em estufa a 80°C e, por fim, calcinado a 500°C , $1^\circ\text{C}/\text{min}$, por 2 h. Os materiais foram nomeados como: 25%Co/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 25%Co/SBA-15 e 25%Co/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /SBA-15.

Caracterizações e Testes catalíticos

A estrutura cristalina, a composição química e as propriedades de redução dos óxidos metálicos obtidos após a calcinação foram investigadas pelas técnicas de DRX, FRX e RTP- H_2 , respectivamente. Adicionalmente, verificou-se as propriedades texturais dos suportes por

fiissorção de N₂. Os materiais impregnados foram reduzidos *ex-situ* em um reator de quartzo, operando em fluxo contínuo com H₂ à vazão de 30 mL/min por 2 h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os testes catalíticos foram realizados em um reator compacto Parr série 5500 a 240 °C, 20 bar, razão H₂/CO de 5 e m_{reagentes} = m_{cat} = 40 mg. Após a reação, o reator foi resfriado até 30 °C. Os produtos gasosos foram coletados em uma bag, enquanto os produtos líquidos foram recuperados lavando-se o reator+catalisador com diclorometano, para análise posterior em um cromatógrafo em fase gasosa Shimadzu GC-2014.

Resultados e Discussão

A presença de α -Al₂O₃ e Co₃O₄ nos suportes impregnados e submetidos à calcinação foi confirmada por meio de padrões de difração de raios X (DRX), conforme ilustrado na Figura 1a. O diâmetro médio dos cristalitos de Co₃O₄, correspondente ao pico em 2 θ = 36,9°, foi estimado utilizando a equação de Scherrer (Tabela 1). Os resultados indicam que o tipo de suporte exerce influência sobre o tamanho dos cristalitos, sendo observados valores menores nos materiais que utilizam SBA-15 como suporte.

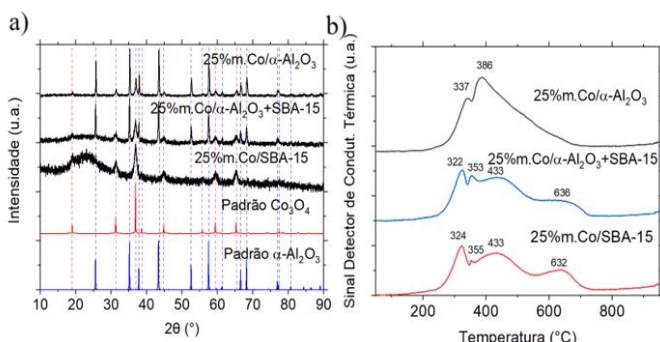


Figura 1. a) Difratogramas de raios-X; b) Redução a temperatura programada com Hidrogênio (RTP-H₂).

Tabela 1. Resultados de caracterização e avaliação catalítica.

Catalisador	T _c Co ₃ O ₄ (nm)*	Teor mássico Co(%)**	Conv. H ₂ :CO 5:1 (X (%))
Co/SBA-15	14,0	24,2	95,7
Co/α-Al ₂ O ₃ /SBA-15	18,7	28,5	44,1
Co/α-Al ₂ O ₃	56,0	26,7	28,7

*TC – utilizando resultados de DRX; ** FRX

Da literatura, sabe-se que o cobalto pode apresentar dois processos de redução: Co₃O₄ + H₂ → 3CoO + H₂O e CoO + H₂ → Co + H₂O. Nos termogramas da Figura 1b, o pico localizado entre 322 e 343 °C corresponde ao primeiro processo de redução. Já o segundo processo de redução, que apresenta um consumo de H₂ cerca de 3 vezes maior em relação ao primeiro processo, pode ser dividido em até 2 picos e um ombro, localizados entre 352 e 638 °C, que pode ser justificado pela presença de óxidos de cobalto que interagiram mais fortemente com o suporte e/ou diferentes tamanhos de partícula.

Além disso, a composição química dos catalisadores foi determinada por FRX (Tabela 1). Os teores experimentais de Co para os catalisadores ficaram próximos dos teores nominais. A maior variação do teor de Co no catalisador obtido com mistura de suportes (25%Co/α-Al₂O₃/SBA-15) pode ser devido a diferença de tamanho de partícula e densidade entre os suportes. Os resultados catalíticos preliminares para a razão H₂/CO = 5:1 mostram que a maior conversão foi obtida para o catalisador Co/SBA-15, possivelmente devido ao menor tamanho de cristalito (14 nm), enquanto Co/α-Al₂O₃ apresentou a menor conversão, o que pode estar relacionado a menor dispersão de cobalto no suporte, como pode ser observado pelo tamanho de cristalito (56 nm). A análise dos produtos gasosos para os diferentes materiais nas condições reacionais de T = 240 °C, P = 20 bar e razão H₂/CO = 5 revelou a capacidade do cobalto em promover a hidrogenação e o crescimento da cadeia carbônica. Também foram identificados como produtos reacionais CH₄, etano, eteno, propano, propeno e buteno.

Conclusões

Os suportes óxidos Al₂O₃ e SBA-15 foram sintetizados e impregnados com êxito, como evidenciado pelos picos característicos de Co₃O₄ nos perfis de DRX. O tamanho de cristalito variou com o suporte, sendo menor para a SBA-15. A redução do Co₃O₄ ocorreu em duas etapas, evidenciadas por picos nos termogramas. A composição dos catalisadores, avaliada por FRX, mostrou teores de Co próximos aos nominais. O catalisador Co/SBA-15 apresentou a maior conversão de CO para a razão H₂/CO = 5:1, atribuída à sua maior área específica e menor tamanho de cristalito. Produtos gasosos como parafinas e olefinas leves foram detectados na corrente de produtos gasosos.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da ANP, FAPESP (#2024/10494-5) e MCTI concedido via PRH 39.1 UFSCar, INCT CAPICUA, FINEP, CNPq e CAPES.

Referências

- G. M. Paula; L. N. R. Paula; M. G. F. Rodrigues, *Silicon* **2022**, 14, 2, 439-447.
- C. S. Santana, Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2021.