

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 (H_2+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 °C/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 °C/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-H₂, respectivamente. Adicionalmente, verificou-se as propriedades texturais dos suportes por

fissorção de N_2 . Os materiais impregnados foram reduzidos *ex-situ* em um reator de quartzo, operando em fluxo contínuo com H_2 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 H_2/CO de 5 e $m_{\text{reagentes}} = m_{\text{cat}} = 40$ 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Co_3O_4 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 Co_3O_4 , correspondente ao pico em $2\theta = 36,9^\circ$, 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.

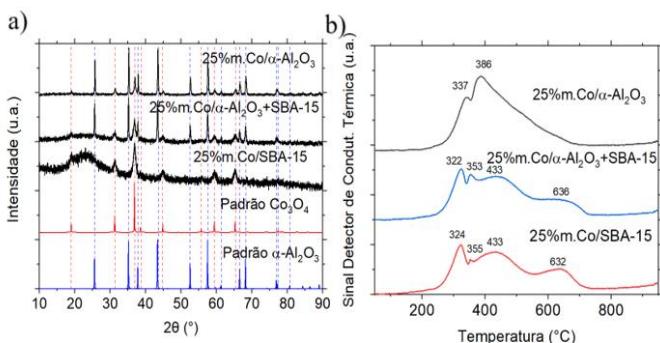


Figura 1. a) Difratogramas de raios-X; b) Redução a temperatura programada com Hidrogênio (RTP-H₂).

Tabela 1. Resultados de caracterização e avaliação catalítica.

Catalisador	Tc Co_3O_4 (nm)*	Teor mássico Co(%)**	Conv. $\text{H}_2:\text{CO}$ 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: $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$. 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 H_2 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 $\text{H}_2/\text{CO} = 5:1$ 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 $\text{H}_2/\text{CO} = 5$ revelou a capacidade do cobalto em promover a hidrogenação e o crescimento da cadeia carbônica. Também foram identificados como produtos reacionais CH_4 , 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 Co_3O_4 nos perfis de DRX. O tamanho de cristalito variou com o suporte, sendo menor para a SBA-15. A redução do Co_3O_4 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 $\text{H}_2/\text{CO} = 5:1$, 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

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