

Catalisador bimetálico de Co e Mn para a obtenção de hidrocarbonetos via Fisher Tropsch

Iane Souza^{1*}, Daniel Silveira Lira¹, Giovanni Silva de Oliveira¹, Taynara Ewerlyn Barbosa¹, Milena Joyce Maciel Barbosa¹, Mario Sérgio Pereira de Jesus¹, Fabiola Correia de Carvalho¹, Juan Alberto Chavez Ruiz¹

¹Instituto SENAI de Inovação em Energias Renováveis (ISI-ER), Avenida Capitão Mor Gouveia, 2770 - Lagoa Nova - Natal/RN - CEP: 59.064-164, ianesouza@isi-er.com.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Este estudo investigou a preparação e caracterização de catalisadores bimetálicos à base de cobalto e manganês suportados em γ - Al_2O_3 , com foco na reação de Fischer-Tropsch (FTS), importante para a produção de combustíveis sintéticos (e-fuels). Os catalisadores foram obtidos por impregnação úmida e caracterizados por técnicas como DRX, FRX e MEV e análise textural. A presença de fases de óxido de cobalto foi confirmada por DRX, enquanto a presença de manganês foi evidenciada por FRX. As imagens de MEV mostraram boa dispersão dos metais. Os catalisadores foram testados em reator de leito fixo sob condições típicas de FTS (220 °C, 20 bar), e os testes catalíticos visam avaliar o efeito do Mn na seletividade dos produtos.

ABSTRACT - This study investigated the preparation and characterization of bimetallic catalysts based on cobalt and manganese supported on γ - Al_2O_3 , focusing on the Fischer-Tropsch synthesis (FTS), which is important to produce synthetic fuels (e-fuels). The catalysts were prepared by wet impregnation and characterized using techniques such as XRD, XRF and SEM. XRD confirmed the presence of cobalt oxide phases, while XRF evidenced the presence of manganese. SEM images showed good metal dispersion. The catalysts were tested in a fixed-bed reactor under typical FTS conditions (220 °C, 20 bar), and the catalytic tests aim to evaluate the influence of Mn on product selectivity.

Introdução

A metodologia de Fisher-Tropsch foi descoberta em 1926 quando dois pesquisadores sintetizaram hidrocarbonetos na faixa da gasolina a partir de CO e H_2 (1). Essa reação ocorre por meio de catálise heterogênea, sob altas pressões e temperaturas, possibilitando a conversão de diversas matérias-primas em gás de síntese (H_2 e CO) e, subsequentemente, em hidrocarbonetos e combustíveis líquidos (1-5). Em um contexto mundial onde há uma corrida para a busca de combustíveis que gerem menos impacto ao meio ambiente, a síntese via Fisher-Tropsch (FTS) vem ganhando destaque para a obtenção de e-fuels.

Os principais catalisadores empregados em FTS são catalisadores a base de cobalto ou ferro, em que o cobalto apresenta maior seletividade para parafinas lineares e opera em temperaturas na faixa de 200 e 240°C, enquanto o Fe apresenta maior seletividade para olefinas e opera a temperaturas entre 300 e 350°C (6).

Nesse estudo, foi preparado um catalisador bimetálico a base de cobalto e manganês e avaliado sua performance na síntese via Fisher Tropsch quanto ao efeito da presença do segundo metal na seletividade dos produtos formados.

Experimental

Para o preparo dos catalisadores foram empregados γ - Al_2O_3 como suporte e os sais nitrato de cobalto hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e nitrato de manganês

tetrahidratado $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, como precursores do cobalto e do manganês, respectivamente. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida em evaporador rotativo sob vácuo a 70 °C, os teores nominais pretendidos para os metais durante a impregnação foram de 20% de Co e 5% de Mn no suporte. As amostras foram calcinadas a 450°C por 6 horas em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 1 °C/min. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, FRX e MEV.

Os catalisadores foram testados em um reator de leito fixo e de fluxo contínuo de alta pressão. O catalisador foi reduzido sob fluxo de 50%/50% de H_2/N_2 a 400 °C por 10h. A reação foi realizada por 48h, a 220°C e 20 bar em que o reator foi alimentado por um fluxo de gás de síntese numa proporção de 2:1 H_2 :Co.

Resultados e Discussão

Os resultados do DRX dos catalisadores produzidos estão apresentados na Figura 1, observa-se a evidência das fases relacionado ao óxido de cobalto (Co_3O_4), fase possível de ser reduzida e ativa para a reação. Com a adição de Mn no preparo do catalisador não é possível evidenciar alterações no perfil do DRX, fato que pode estar relacionado com o baixo percentual do Mn em relação ao Co e ao Al do suporte, sendo assim pronunciadas as fases referentes a esses dois constituintes.

Apesar de não ter sido evidenciado fases referentes ao Mn na análise de DRX, o resultado da análise de FRX comprova

a presença do Mn no catalisador bimetálico preparado, esses resultados são apresentados na Tabela 1.

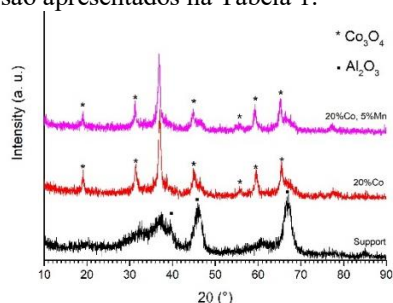


Figura 1. DRX dos catalisadores 20%Co/ γ -Al₂O₃, difratograma de cor vermelho, 20%Co,5%Mn/ γ -Al₂O₃, difratograma de cor rosa, e do suporte γ -Al₂O₃, difratograma de cor preto.

Tabela 1. Percentual dos metais presentes nos catalisadores, resultado obtido por fluorescência de raios-x.

Catalisador	% dos elementos	
	Co	Mn
20%Co/ γ -Al ₂ O ₃	21	-
20%Co, 5%Mn/ γ -Al ₂ O ₃	20	4,5

As imagens de MEV dos catalisadores 20%Co/ γ -Al₂O₃, figura 2 a, e 20%Co, 5%Mn/ γ -Al₂O₃, figura 2 b, mostram partículas de tamanho irregular dispersas no suporte, em que apesar dessa irregularidade do tamanho das partículas dispersas, observa-se uma homogeneidade em ambas as figuras, indicando que o preparo realizados resultou em um catalizador com uma boa dispersão.

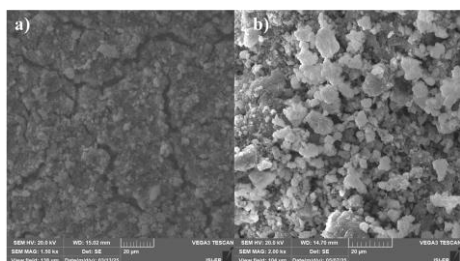


Figura 2. MEV dos catalisadores a) 20%Co/ γ -Al₂O₃; b) 20%Co,5%Mn/ γ -Al₂O₃.

A figura 3 representa um resultado parcial do teste catalítico, quanto a formação de C₂H₆, C₃H₈ e n-C₄ observam-se perfis diferentes de formação desses produtos para os dois catalisadores. É evidenciado que, dentre esses três produtos formados, o catalisador promovido com Mn proporciona uma maior formação do C₃H₈ e do C₂H₆ do que n-C₄, enquanto que o catalisador não promovido favorece a formação de C₂H₆. Além disso, observa-se uma nítida

tendência a desativação do catalisador 20%Co,5%Mn/ γ -Al₂O₃ a partir de 30 horas de reação, fato não observado para o catalisador 20%Co/ γ -Al₂O₃.

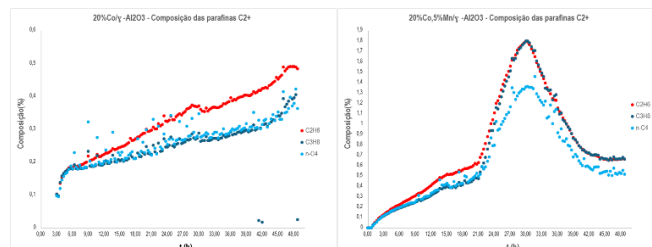


Figura 3. MEV dos catalisadores a) 20%Co/ γ -Al₂O₃; b) 20%Co,5%Mn/ γ -Al₂O₃.

Conclusões

As caracterizações realizadas demonstram que os catalisadores preparados apresentam boa dispersão metálica e presença de fases ativas adequadas para a síntese via Fischer-Tropsch. A presença de Mn foi confirmada por FRX, embora não evidenciada no DRX, o que pode ser atribuído à sua baixa concentração. Os testes catalíticos evidenciam uma nítida influência do Mn quanto ao fornecer dados importantes sobre o efeito do manganês na atividade e seletividade dos produtos formados, sendo essa a próxima etapa da análise.

Agradecimentos

Agradecemos ao Instituto SENAI de Inovação em Energias Renováveis (ISI-ER) pela infraestrutura e incentivo disponibilizado.

Referências

1. Y. Suo, Y. Yao, Y. Zhang, S. Xing, Z.-Y. Yuan, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2022, 115, 92.
2. J. L. Hodala, D. J. Moon, K. R. Reddy, C. V. Reddy, T. N. Kumar, M. I. Ahamed, A. V. Raghu, Int J Hydrogen Energy 2021, 46, 3289.
3. H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. Catal Sci Technol 2014, 4, 2210–2229.
4. A. C. Ghogia, A. Nzihou, P. Serp, K. Soullantica, D. Pham Minh, Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer-Tropsch synthesis: a review. Appl Catal A Gen 2021, 609.
5. A. Keuncke, M. Dossow, V. Dieterich, H. Spliethoff, S. Fendt, Insights into Fischer-Tropsch catalysis: current perspectives, mechanisms, and emerging trends in energy research. Front Energy Res 2024, 12.
6. I. C. ten Have, B. M. Weckhuysen, The active phase in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis. Chem Catalysis 2021, 1, 339–363.