

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE IMPREGNAÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO VISANDO A SUA UTILIZAÇÃO COMO PROMOTOR EM CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Franciele Oliveira Costa ⁽¹⁾; Bianca Viana de Sousa ⁽²⁾

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - francielecostapb@gmail.com

Resumo: A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo catalítico heterogêneo para a produção sustentável de combustíveis verdes e produtos químicos de valor agregado via *syngas* (mistura de CO e H₂) obtidos de carvão, biomassa e gás natural. A produção de combustíveis sintéticos ultralimpas por meio da reação de Fischer-Tropsch é considerada como uma alternativa atrativa que concilia o avanço tecnológico ao desenvolvimento sustentável. Essa reação é reconhecida por ser catalisada na superfície e sensível à estrutura, o seu desempenho catalítico é fortemente influenciado pela dispersão da fase ativa do catalisador. O cobalto suportado é o catalisador preferido para Síntese de Fischer-Tropsch, por apresentar propriedades como a alta atividade e seletividade a hidrocarbonetos pesados além do baixo custo quando comparado a outros catalisadores. No entanto, a modificação desses catalisadores por meio de promotores bem dispersos, como o óxido de cério (CeO₂), pode aumentar a dispersão da fase ativa desses catalisadores à base de cobalto (Co⁰) influenciando diretamente seu desempenho catalítico. Sendo assim, o presente trabalho estudou várias técnicas de impregnação do promotor óxido de cério, visando aumentar o desempenho catalítico de catalisadores a base de cobalto na produção de combustíveis sintéticos.

Palavras-chave: Óxido de cério, promotor, Fischer-Tropsch.

Introdução

A demanda mundial por energia limpa está crescendo e os governos estão impondo legislações de ar limpo cada vez mais rigorosas. O aumento de reservas de gás não aproveitáveis com a utilização de tecnologias tradicionais de transporte (gasodutos e gás natural liquefeito – GLP) e o desenvolvimento de mercado para combustíveis sintéticos, em função da legislação ambiental, impulsionam o interesse de empresas pela tecnologia GTL baseada no processo de Fischer-Tropsch que tem a finalidade de converter o gás natural em hidrocarbonetos líquidos.

O cobalto suportado é o catalisador preferido da síntese de Fischer-Tropsch devido a suas propriedades de alta atividade, seletividade a hidrocarbonetos pesados, baixa atividade de deslocamento de água, resistência a desativação e preço comparativamente baixo (XIONG, et. al., 2008; ERI, et. al., 2007). Um fator muito importante na melhoria desse processo é o desenvolvimento de novos catalisadores, que possam manipular o espectro dos produtos dessa reação por meio da modificação dos catalisadores

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

tradicionais por promotores estruturais, no caso o óxido de cério CeO₂.

O óxido de cério como promotor para catalisadores à base de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch vem sendo estudado por diversos pesquisadores, Pardo-Tarifa, et al. (2017), Xiaoping, D., et al. (2007), Xiaoping, D., et al. (2006), He, L., et al. (2015), Zhang, X., et al. (2016), Johnson, G.R e Bell, A. T. (2016), e apresenta resultados promissores como o aumento no número de sítios ativos, melhorias na probabilidade de crescimento da cadeia e na seletividade a hidrocarbonetos pesados, aumento na dispersão do cobalto metálico e maior resistência a desativação durante o processo de FT, melhorando o desempenho do catalisador.

Um pré-requisito para a alta atividade de catalisadores de cobalto é a alta dispersão das partículas metálicas de cobalto sobre o suporte. Acredita-se que a obtenção de uma maior dispersão metálica desse metal seja alcançada por meio do uso de um promotor bem disperso que facilite a redução do metal ativo dessa reação, cobalto metálico (Co⁰). Visando uma boa dispersão do óxido de cério nos poros da peneira molecular SBA-15, para sua futura utilização como promotor em catalisadores à base de cobalto para produção de combustíveis sintéticos mediante a síntese de Fischer-Tropsch (FT), este trabalho realizou testes utilizando diferentes técnicas de impregnação deste óxido metálico.

Metodologia

Síntese do suporte catalítico

O suporte utilizado na preparação dos catalisadores foi a peneira molecular SBA-15, sintetizada segundo a metodologia descrita por Prieto (2009).

Inicialmente dissolveu-se o P₁₂₃ e o NH₄F em uma dissolução aquosa de HCl, a uma temperatura de 35 °C sob agitação mecânica. Em seguida, adicionou-se a emulsão TEOS (99%) – Dodecano (>99%) ao meio reacional, permanecendo sob agitação magnética durante 20 horas a uma temperatura de 35 °C. A composição final do gel de síntese apresenta a seguinte proporção:

1 P₁₂₃: 77 SiO₂: 260 HCl: 1.8 NH₄F: 235 C₁₂H₂₆: 11700 H₂O

A suspensão resultante foi transferida para autoclaves de teflon e submetida a tratamento hidrotérmico estático a 100 °C durante 48 horas. Após o tratamento, o sólido foi recuperado por filtração e seco a 100 °C durante 12 horas e, finalmente, calcinado em fluxo

de ar a 550 °C durante 5 horas com uma rampa térmica de 2 °C/min em fluxo de N₂.

Preparação dos catalisadores de CeO₂/SBA-15

As técnicas de impregnação avaliadas nesse estudo foram a impregnação por volume de poros utilizando dois solventes (água e etanol), volume de poros com ajuste de pH, excesso de volume de poros, *two solvent* e *solvente free*.

Na técnica de impregnação por volume de poros inicialmente secou-se o suporte catalítico SBA-15 a 100 °C *overnight*, em seguida incorporou-se o precursor do óxido de cério por meio de uma solução contendo a quantidade de solvente (água ou etanol) equivalente ao volume de poros do suporte, e a quantidade adequada de nitrato de cério Ce(NO₃)₃.H₂O (*Aldrich*) para obter-se um conteúdo nominal de 10% (*wt*) de óxido de cério no catalisador final. A impregnação ocorreu até atingir-se o ponto de umidade incipiente (*incipient wetness*), posteriormente o material foi seco a 100 °C durante 24 horas, e em seguida calcinado sob fluxo de ar a 350 °C, com rampa de aquecimento de 1 °C/min e vazão de 1000 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nessa temperatura por 5 horas. Os catalisadores preparados por meio desta técnica foram nomeados de acordo com o solvente utilizado, sendo CeO₂/SBA-15_VP_H₂O preparado com água e CeO₂/SBA-15_V.P._EtOH preparado com etanol.

A impregnação por volume de poros com ajuste de pH, consistiu na secagem inicial do suporte SBA-15 a 100 °C *overnight*. Em seguida incorporou-se o precursor do óxido de cério por meio de uma solução aquosa contendo a quantidade de solvente equivalente ao volume de poros do suporte, e a quantidade adequada de nitrato de cério Ce(NO₃)₃.H₂O (*Aldrich*) para obter-se um conteúdo nominal de 10% (*wt*) de óxido de cério no catalisador final. O pH da solução impregnante foi ajustado para 6 utilizando solução de NH₄OH, no intuito de melhorar a interação da solução com o suporte, uma vez que o PSZ (*point zero charge*) da SBA-15 é 4 (JIAO e REGALBUTO, 2008). A impregnação ocorreu até atingir-se o ponto de umidade incipiente (*incipient wetness*), posteriormente o material foi seco a 100 °C durante 24 horas, e em seguida calcinado sob fluxo de ar a 350 °C, com rampa de aquecimento de 1 °C/min e vazão de 1000 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nessa temperatura por 5 horas. O catalisador preparado por essa técnica foi nomeado de CeO₂/SBA-15_VP_pH6.

Na incorporação por excesso de volume de poros com ajuste de pH secou-se o suporte catalítico SBA-15 a 100 °C *overnight*. Em seguida,

incorporou-se a quantidade adequada do precursor de óxido de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para obter-se 10% de CeO_2 no catalisador final, por impregnação com um excesso de solução aquosa em relação ao volume de poros da SBA-15, e ajustou-se o pH dessa solução para 6 utilizando NH_4OH . O suporte e a solução metálica mantiveram-se sob agitação mecânica durante 1 hora, a temperatura ambiente. Posteriormente, eliminou-se o solvente em rotoevaporador a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e secou-se o sólido resultante em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. Em seguida calcinou-se o material a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de ar, com rampa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão de $1000\text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$, permanecendo nessa temperatura por 5 horas. O catalisador preparado por essa técnica foi nomeado de $\text{CeO}_2/\text{SBA-15_EV_pH6}$.

A impregnação pelo método *Two Solvent* consistiu na secagem inicial do suporte SBA-15 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ *overnight*, seguida da diluição da SBA-15 em uma quantidade de n-hexano seco (10 vezes mais que o volume de poros do suporte) sob agitação magnética durante 2 horas. Posteriormente, gotejou-se uma solução de nitrato de cério hexahidratado, nas quantidades adequadas (10% *wt*) em relação ao volume de poros da SBA-15 sob agitação até que ocorresse a formação de um gel. Em seguida, filtrou-se o gel e secou-se a temperatura ambiente *overnight*. Logo após, calcinou-se o material sob fluxo de ar a $350\text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão de $1000\text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$, permanecendo nessa temperatura por 5 horas. O catalisador preparado por essa técnica foi nomeado de $\text{CeO}_2/\text{SBA-15_TS}$.

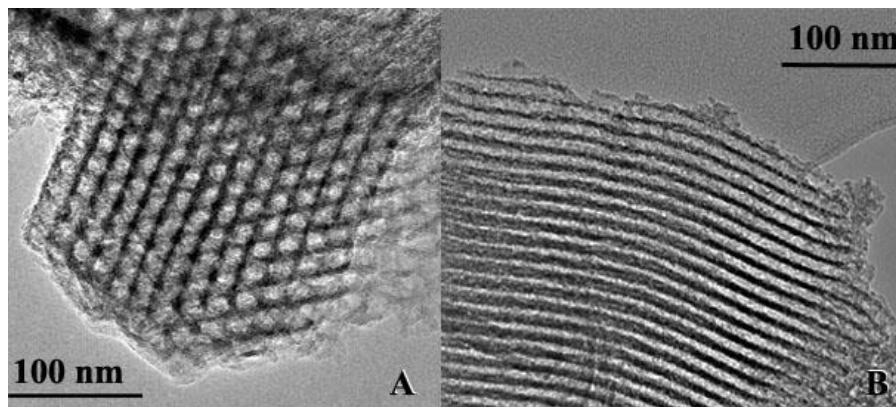
Na técnica *Solvent-free* inicialmente o suporte SBA-15 foi seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$ *overnight*. Em seguida uma quantidade adequada de nitrato de cério hexahidratado – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para obter-se 10% de CeO_2 no catalisador final, foi moída juntamente com a SBA-15 em um almofariz utilizando um pistilo, durante 10 minutos. Após misturado homogeneamente, o pó resultante foi calcinado sob fluxo de ar a $350\text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão de $1000\text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$, permanecendo nessa temperatura por 5 horas. O catalisador preparado por essa técnica foi nomeado de $\text{CeO}_2/\text{SBA-15_FS}$.

Resultados e Discussão

A Figura 1 exibe imagens TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão) representativas do suporte mesoporoso SBA-15, mostrando a projeção na direção perpendicular aos canais no eixo longitudinal do mesmo (Figura 1A). Quando a projeção ocorre na direção paralela aos mesocanais pode-se observar ainda a simetria hexagonal bem ordenada dos poros (Figura 1B), característica desse tipo de material, confirmando a formação da estrutura

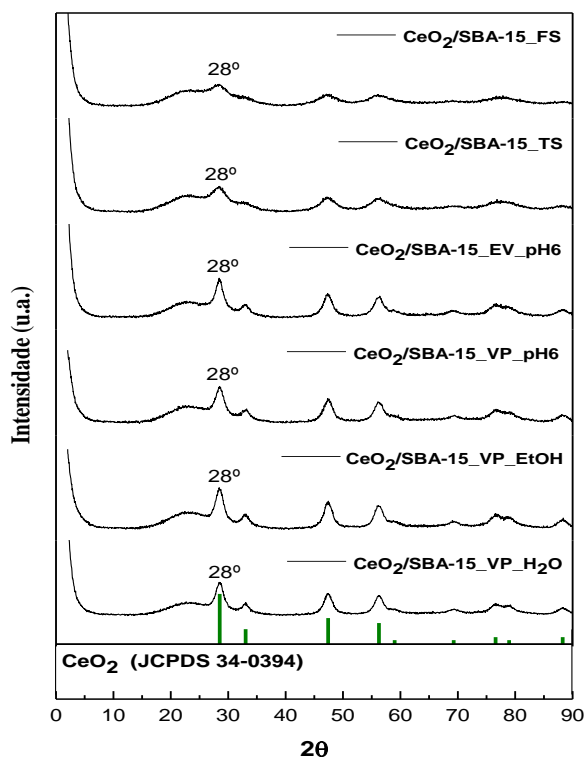
hexagonal bem organizada característica do suporte SBA-15.

Figura 1: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do suporte SBA-15.



A técnica de difração de raios-x foi utilizada para estudar a dispersão metálica nos catalisadores, bem como identificar a fase cristalina do óxido de cério. A Figura 2 apresenta os difratogramas dos catalisadores impregnados com o óxido de cério por meio de diferentes técnicas de impregnação.

Figura 2: Difratogramas dos catalisadores $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ impregnados por diferentes técnicas.



Pode-se identificar claramente em todos os difratogramas da Figura 2, a presença da estrutura cristalina do óxido de cério (CeO_2) com estrutura cúbica de face centrada (FCC) do tipo fluorita (28° , 33° , 47° , 55° , 78° e 88° , carta JCPDS 34-0394). O diâmetro das partículas de cério (D) foi determinado utilizando-se o pico referente à reflexão sobre $2\theta = 28^\circ$, por meio da equação de Scherrer ($D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$), obtendo-se os valores apresentados na Tabela 1.

A composição metálica dos catalisadores foi determinada por meio da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), os resultados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Composição metálica por ICP-OES para as amostras impregnadas por meio de diferentes técnicas.

Catalisador	CeO ₂ (wt.%) por ICP	DpCeO ₂ (nm)
CeO ₂ /SBA-15_VP_H ₂ O	8	7
CeO ₂ /SBA-15_V.P_EtOH	8	7
CeO ₂ /SBA-15_VP_pH6	7	5
CeO ₂ /SBA-15_EV_pH6	8	6
CeO ₂ /SBA-15_TS	5	4
CeO ₂ /SBA-15_FS	10	5

Diante das técnicas estudadas para impregnação do óxido de cério na peneira molecular SBA-15, o método *Solvent-free* destacou-se por apresentar tamanho de partícula de 5nm e apresentar os percentuais de óxido de cério mais próximos dos valores teóricos, conferindo ao catalisador CeO₂/SBA-15_FS uma maior dispersão. A boa dispersão desse catalisador segundo Tang et. al. (2011), ocorre porque nessa técnica a redistribuição de precursores é bastante reduzida devido à ausência de solventes permitindo a preparação de catalisadores com dispersão homogênea, sendo possível ainda a impregnação de grandes teores metálicos ($\geq 20\%$ em peso) bem dispersos e termicamente estáveis.

Conclusão

Diante dos difratogramas obtidos pode-se identificar a estrutura cúbica de face centrada (FCC) do tipo fluorita do óxido de cério (CeO_2) para todos os catalisadores. A partir da composição metálica e do tamanho de partícula do óxido de cério, pode-se concluir que o catalisador CeO₂/SBA-15_FS preparado pela técnica

solvent-free apresentou o teor metálico real mais próximo do teórico, quando comparado aos outros catalisadores, além do menor tamanho de partícula (5nm) e conseqüentemente uma maior dispersão, sendo este o método mais adequado para impregnação do óxido de cério como promotor em catalisadores a base de cobalto visando a produção de combustíveis sintéticos por meio da síntese de Fischer-Tropsch.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho durante uma bolsa de estudos pelo programa de doutorado sanduíche no exterior – PDSE 2016.

Referências

Eri, E. A. Blekkan, S. Storsæter, H. Wigum, E. Rytter and A. Holmen. Fischer Tropsch synthesis over γ -alumina supported cobalt catalysts: Effect of support variable. **Journal of Catalysis**, v. 248, p. 89-100, 2007.

He, L., et al. Development of composited rare-earth promoted cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts with high activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 276–283, 2015.

Pardo-Tarifa, F., et al., Ce-promoted Co/Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42 (15), p. 9754-9765, 2017).

PRIETO, G. et al. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, n. 1–2, p. 146–156, 2009.

Johnson, G.R.; Bell, A. T. Effects of Lewis acidity of metal oxide promoters on the activity and selectivity of Co-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 338, p. 250–264, 2016.

JIAO, L.; REGALBUTO, J. R. The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: II. Mesoporous silica SBA-15. **Journal of Catalysis**. v. 260 (2), p 342 – 350, 2008.

TANG, C. et al. An efficient strategy for highly loaded, well dispersed and thermally stable metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1075–1078, 2011.

Xiong, H.; Zhang, Y.; Liew, K. and Li, J. Fischer–Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 295, p. 68-76, 2008.

Xiaoping, D., et al. Deactivation of CeO₂-Promoted Co/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**. v. 28 (12), p. 1047–1052, 2007.

Xiaoping, D., et al. Role of CeO₂ Promoter in Co/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**. v. 27(10), p. 904–910, 2006.

Zhang X., et al. Effect of CeO₂ promotion on the catalytic performance of Co/ZrO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel**. v. 184, p. 162–168, 2016.