

DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE ATIVAÇÃO 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 tem merecido grande atenção pela sua aplicação no âmbito tecnológico e científico. Esse interesse está associado à conversão do gás natural em produtos líquidos de alta qualidade (diesel e gasolina) e elevado valor agregado. Um fator muito importante na melhoria desses processos é a preparação de catalisadores com altas cargas metálicas e dispersão homogênea, por apresentarem maior número de sítios ativos e, portanto, melhor desempenho na produção de combustíveis e produtos químicos. Um fator que influencia diretamente a dispersão metálica nesses catalisadores é o tratamento de calcinação, por meio da hidrodinâmica gás-sólido, da taxa de aquecimento e da temperatura final. Sendo assim o presente trabalho estudou as condições de ativação do promotor óxido de cério, visando a obtenção de um catalisador bem disperso que será empregado na síntese de Fischer-Tropsch.

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

Introdução

Uma rota catalítica altamente atraente para converter recursos de carbono alternativos ao petróleo em hidrocarbonetos líquidos é a síntese de Fischer-Tropsch, que consiste na conversão de gás de síntese (H_2 e CO) em hidrocarbonetos, na presença de um catalisador. Os produtos desta síntese são considerados combustíveis limpos, pois estão, essencialmente, livres de enxofre e de compostos nitrogenados, e ainda, contendo pouca quantidade de compostos oxigenados (DRY, 2004).

Os catalisadores a base de cobalto são os favoritos para síntese de Fischer-Tropsch visando a produção de diesel sintético, uma vez que favorecem a formação de n-parafinas de cadeia longa, são estáveis contra a desativação pela água e produzem menos oxigenados.(CONCEPCIÓN et al., 2004). A atividade desses catalisadores é afetada pelo tipo de suporte, promotores e métodos de preparação. A presença de promotores além de aumentar a seletividade em relação aos produtos desejados, tem muitos outros efeitos como o aumento da taxa de reação, da área de superfície, da probabilidade de crescimento da cadeia, da resistência mecânica e da estabilidade do catalisador.(MANGALOĞLU et al., 2018).

O cério como promotor tem sido estudado, no intuito de aumentar a seletividade a produtos C_5^+ na

reação de Fischer-Tropsch e, especialmente, promover a formação de hidrocarbonetos pesados (XIAOPING, et al., (2007); XIAOPING, et al., 2006). No entanto, para que o óxido de cério tenha um bom desempenho como promotor é necessário uma boa preparação, bem como uma ativação térmica adequada que garanta uma boa dispersão desse metal, uma vez que o desempenho catalítico é influenciado por vários parâmetros durante o tratamento de ativação, como a composição da atmosfera gasosa, a hidrodinâmica gás-sólido, a taxa de aquecimento e a temperatura final de calcinação (T_{cal}) (PRIETO et al., 2013). Partindo dessa premissa, o presente estudo tem por objetivo avaliar as condições ideais de ativação do promotor óxido de cério, visando a obtenção de um catalisador bem disperso que será empregado na síntese de Fischer-Tropsch.

Metodologia

Inicialmente sintetizou-se o suporte mesoporoso SBA-15 segundo a metodologia descrita por Prieto (2009). Dissolveu-se o P_{123} e o NH_4F em uma dissolução aquosa de HCl , a uma temperatura de $35\text{ }^\circ C$ 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 $35\text{ }^\circ C$. A composição final do gel de síntese apresenta a seguinte proporção:

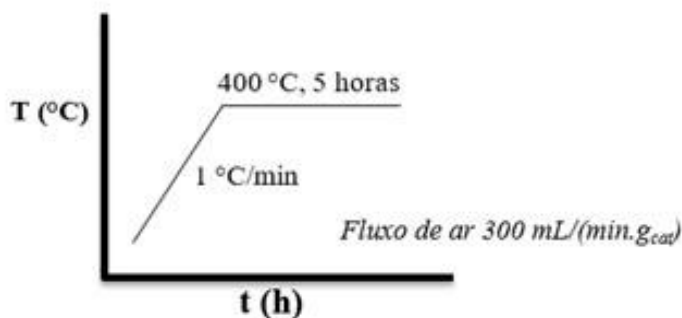
1 P_{123} : 77 SiO_2 : 260 HCl : 1.8 NH_4F : 235 $C_{12}H_{26}$: 11700 H_2O

A suspensão resultante foi transferida para autoclaves de teflon e submetida a tratamento hidrotérmico estático a $100\text{ }^\circ C$ durante 48 horas. Após o tratamento, o sólido foi recuperado por filtração e seco a $100\text{ }^\circ C$ durante 12 horas e, finalmente, calcinado em fluxo de ar a $550\text{ }^\circ C$ durante 5 horas com uma rampa térmica de $2\text{ }^\circ C/min$ em fluxo de N_2 .

Logo após, impregnou-se o óxido de cério no suporte SBA-15 por meio do método *solvent free* com base em estudo realizado em outro artigo nosso, que definiu esta técnica como a mais adequada para obtermos catalisadores promovidos pelo óxido de cério bem dispersos. Essa técnica consistiu na secagem inicial do suporte SBA-15 a $100\text{ }^\circ C$ *overnight*. Em seguida uma quantidade adequada de nitrato de cério hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$) para obter-se um conteúdo nominal de 20% (wt), foi moída juntamente com a SBA-15 em um almofariz utilizando um pistilo, durante 10 minutos. Após misturado homogeneamente, o pó resultante foi calcinado segundo quatro programas térmicos que serão descritos a seguir:

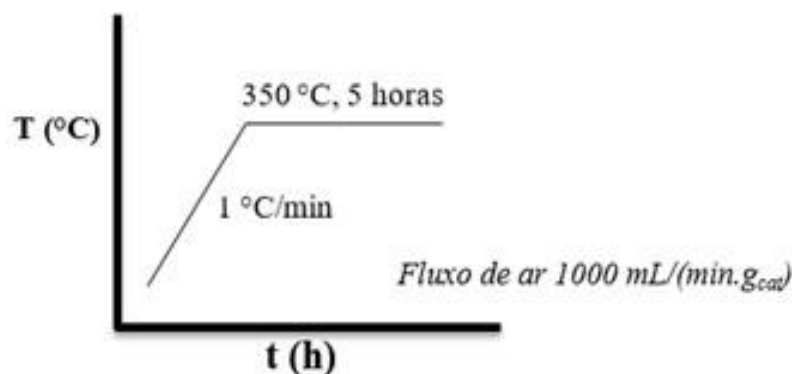
• Primeiro Programa Térmico: Consistiu no aquecimento do material até 400 °C sob fluxo de ar, com rampa de aquecimento de 1 °C/min e vazão de 300 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nestas condições por 5 horas. Ao catalisador ativado por esse programa térmico deu-se o nome de CeO₂/SBA-15_C1. O primeiro programa térmico é descrito na Figura 1.

Figura 1: Primeiro programa térmico de calcinação.



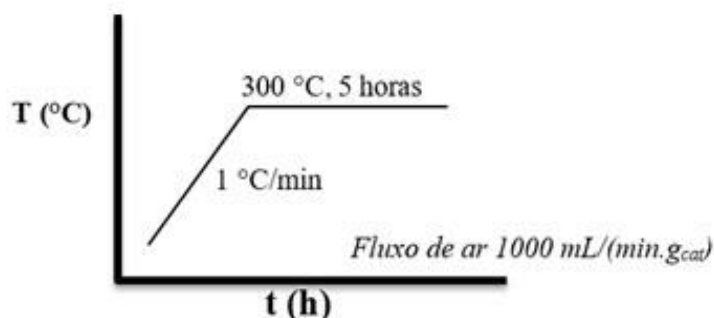
• Segundo Programa Térmico: Consistiu em aquecer o material sob fluxo de ar até 350 °C, com rampa de aquecimento de 1 °C/min e vazão de 1000 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nessa temperatura por 5 horas. Ao catalisador ativado por esse programa térmico deu-se o nome de CeO₂/SBA-15_C2. O segundo programa térmico é descrito na Figura 2.

Figura 2: Segundo programa térmico de calcinação.



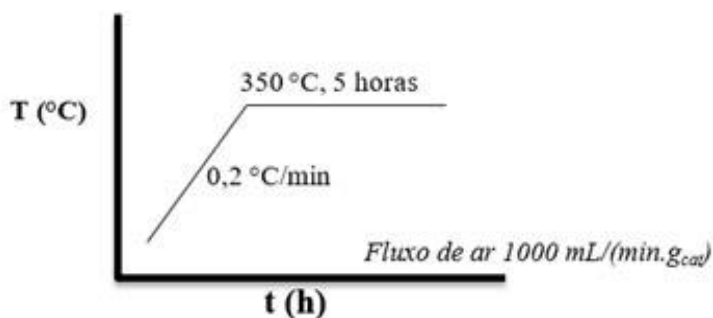
• Terceiro Programa Térmico: Consistiu em aquecer o material sob fluxo de ar até 300 °C, com rampa de aquecimento de 1 °C/min e vazão de 1000 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nessa temperatura por 5 horas. Ao catalisador ativado por esse programa térmico deu-se o nome de CeO₂/SBA-15_C3. O terceiro programa térmico é descrito na Figura 3.

Figura 3: Terceiro programa térmico de calcinação.



• Quarto Programa Térmico: Consistiu em aquecer o material sob fluxo de ar até 350 °C , com rampa de aquecimento de $0,2\text{ °C/min}$ e vazão de $1000\text{ mL}/(\text{min.g}_{\text{cat}})$, permanecendo nessa temperatura por 5 horas. Ao catalisador ativado por esse programa térmico deu-se o nome de $\text{CeO}_2/\text{SBA-15_C4}$. O quarto programa térmico é descrito na Figura 4.

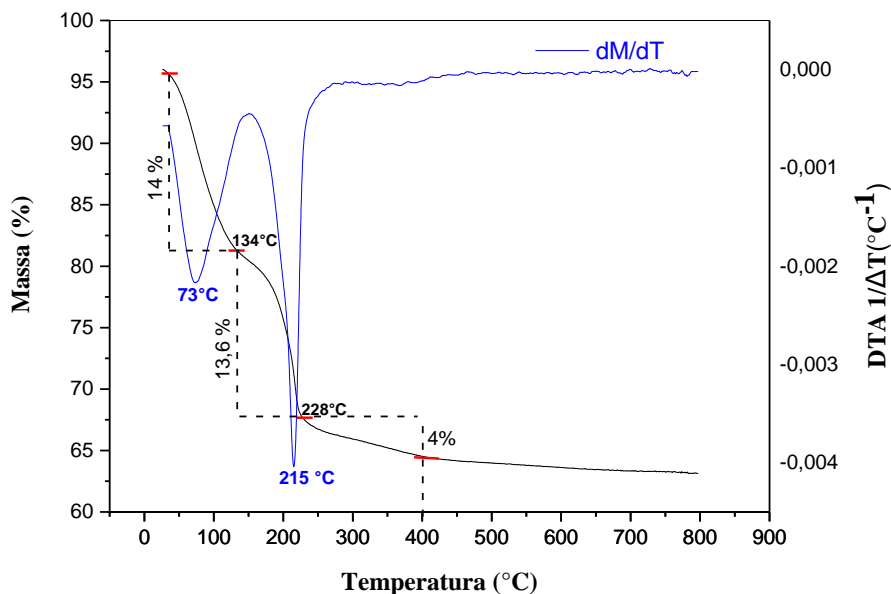
Figura 4: Quarto programa térmico de calcinação.



Resultados e Discussão

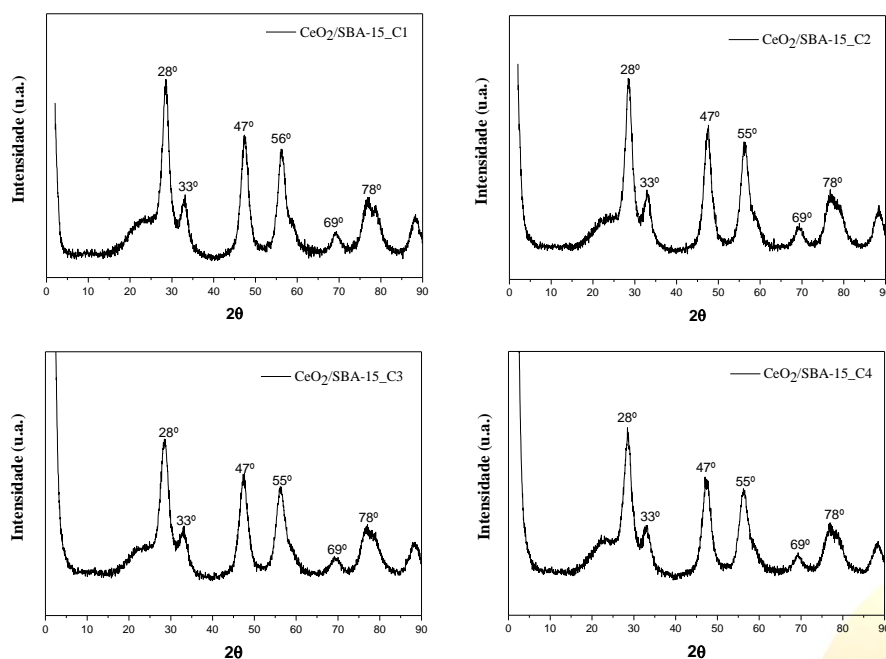
Para determinar as condições de ativação do óxido de cério a serem avaliadas nesse estudo, realizou-se inicialmente uma análise termogravimétrica (TG), monitorando as variações mássicas do catalisador $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$. O perfil termogravimétrico obtido encontra-se na Figura 5. A partir do perfil de TG na Figura 5, pode-se verificar a decomposição do nitrato de cério $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ refletida pela perda de massa de 32% observada ao longo do intervalo de temperatura de 134 °C a 400 °C . Essa perda ocorre em três etapas, a primeira está entre 33 °C e 134 °C , a segunda ocorre entre 134 °C e 228 °C e a terceira etapa vai de 228 °C até 400 °C quando o CeO_2 está completamente formado. Com o auxílio do gráfico DTG (derivada da curva TG) é possível identificar a perda da água com máximo em 73 °C e o segundo pico em torno de 215 °C .

Figura 5: Perfil de TG da amostra CeO₂/SBA-15.



A fase cristalina do óxido de cério foi determinada por meio da técnica de difração de raios-x, bem como a dispersão metálica nos catalisadores baseada no tamanho de partícula. A Figura 6 apresenta os difratogramas dos catalisadores CeO₂/SBA-15 ativados por diferentes programas térmicos.

Figura 1: Difratogramas dos catalisadores CeO₂/SBA-15 ativados por diferentes programas térmicos.



Pode-se observar em todos os difratogramas da Figura 5, 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° , 69° , 78° e 88° , carta JCPDS 34-0394). Afim de determinar a dispersão do óxido de cério no suporte SBA-15 determinou-se o diâmetro das partículas de cério (D) utilizando-se o pico referente à reflexão sobre $2\theta = 28^\circ$, por meio da equação de Scherrer ($D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$), obtendo-se os valores apresentados na Tabela 1.

A composição metálica dos catalisadores foi determinada por meio 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 e tamanho de partícula para os catalisadores do tipo $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ ativados por diferentes programas térmicos.

Catalisador	CeO_2 (wt.%) por ICP	Dp CeO_2 (nm)
$\text{CeO}_2/\text{SBA-15_C1}$	18	6
$\text{CeO}_2/\text{SBA-15_C2}$	23	5
$\text{CeO}_2/\text{SBA-15_C3}$	24	4
$\text{CeO}_2/\text{SBA-15_C4}$	21	5

Diante dos programas de ativação térmica avaliados nesse trabalho, pode perceber que todos os catalisadores apresentaram teores metálicos de CeO_2 muito próximos ao valor teórico, 20% (*wt*). Pode-se perceber ainda que a redução da temperatura melhorou a dispersão metálica do óxido de cério no suporte, uma vez que o tamanho de partícula baixou de 6 para 4 nm, enquanto a redução da rampa de aquecimento não alterou o tamanho de partícula do óxido de cério que permaneceu 5 nm. Ao observar os resultados da Tabela 1, destacam-se os catalisadores $\text{CeO}_2/\text{SBA-15_C2}$ e $\text{CeO}_2/\text{SBA-15_C4}$, o primeiro por apresentar melhor dispersão em um menor tempo de calcinação a 350°C , e o segundo por apresentar um menor tamanho de partícula a uma menor temperatura 300° . Afim de determinar em qual desses dois catalisadores a decomposição do nitrato de cério em óxido de cério ocorreu completamente foi realizada uma análise elementar, cujos resultados encontram-se na Tabela2.

Tabela 2: Resultado de análise elementar dos catalisadores que apresentaram melhores resultados de dispersão.

Catalisador	N (%)	C(%)	H(%)	S(%)	O(%)
CeO ₂ /SBA-15_C2	0	0.25	0.50	0	–
CeO ₂ /SBA-15_C4	0,28	0.24	0.73	0	–

A partir da Tabela 2, pode-se verificar que para catalisador CeO₂/SBA-15_C2 ativado a 350 °C todo nitrato de óxido de cério já foi decomposto em óxido de cério, enquanto o catalisador CeO₂/SBA-15_C4 ativado a 300 °C apresenta traços de nitrogênio, indicando que o precursor não foi totalmente decomposto. Sendo assim, a temperatura de calcinação a 350 °C é a mais adequada para ativação do óxido de cério uma vez que apresenta tamanho de partículas (Tabela 1) um pouco menor que as da amostra calcinada a 400 °C, o fluxo de ar elevado também favorece a dispersão das partículas.

Conclusão

Por meio dos difratogramas obtidos pode-se identificar a estrutura cúbica de face centrada (FCC) do tipo fluorita do óxido de cério (CeO₂) para todos os catalisadores. Associando o tamanho de partícula do óxido de cério com a composição química, e a análise elementar dos catalisadores estudados, pode-se concluir que o segundo programa de ativação térmica (T_{calcinação}= 350 °C, 1 °C/min) é o mais indicado para ativação 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, uma vez que esse programa térmico apresenta a melhor dispersão do óxido de cério.

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

CONCEPCIÓN, P. et al. Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction. **Journal of Catalysis**, v.

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

228, n. 2, p. 321–332, 2004.

DRY, M. E. Chemical concepts used for engineering purposes. In: Fischer–Tropsch technology (Ed. STEYNBERG, A.P.; DRY, M.E). **Elsevier**, Amsterdam, p. 196–257, 2004.

MANGALOĞLU, D. U. et al. Effect of the Promoter Presence in Catalysts on the Compositions of Fischer-Tropsch Synthesis Products. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2018.

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.

PRIETO, G. et al. The impact of pre-reduction thermal history on the metal surface topology and site-catalytic activity of Co / SiO₂Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 302, p. 37–48, 2013.

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.