

SÍNTESE E ATIVAÇÃO DE CATALISADOR DE $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ PARA FUTURA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Letícia Heide BERNARDES¹; Gabriela Rossatto CÁCERES²; Ana Rosa Costa MUNIZ³; Rodolfo RODRIGUES⁴; Gisele Freitas WESTPHALEN⁵; Wladimir Hernandez FLORES⁶.

¹Universidade Federal do Pampa, leticiabernardes25@outlook.com; ² Universidade Federal do Pampa, gabrielarossattocaceres@gmail.com; ³ Universidade Federal do Pampa, ana.muniz@unipampa.edu.br; ⁴Universidade Federal do Pampa, rodolfo@unipampa.edu.br; ⁵Universidade Federal do Rio de Janeiro, westphalen@eq.ufrj.br; ⁶Universidade Federal do Pampa, wladimir.flores@unipampa.edu.br

RESUMO

Catalisadores metálicos suportados são utilizados em diversas reações, como na Síntese de Fischer-Tropsch. Dentre os vários metais que podem ser utilizados como fase ativa em catalisadores para este processo, o cobalto se destaca por apresentar alta atividade e seletividade a hidrocarbonetos pesados e maior resistência à desativação em relação aos outros metais. Neste contexto, o presente trabalho tem como proposta a produção e ativação de um catalisador de cobalto 10% (m/m) suportado em alumina para futura utilização na síntese de Fischer-Tropsch. O catalisador foi preparado utilizando solução de nitrato de cobalto e impregnado em alumina comercial pelo método de impregnação ao ponto úmido. A ativação do catalisador ocorreu em reator de leito fixo diluído com quartzo, mediante corrente de hidrogênio, na vazão de 50 mL min^{-1} e temperatura 500°C , durante 4 horas. O suporte foi submetido à ensaio de fisissorção de N_2 , pelo método de BET, para obtenção da área superficial específica e diâmetro de poros. A caracterização mineralógica do catalisador foi realizada através de difratometria de raio X, para identificar as fases cristalinas do catalisador impregnado e ativado, e verificar a redução do metal. A alumina apresentou, respectivamente, os valores de área superficial específica e diâmetro de poros iguais a $167, 96 \text{ m}^2/\text{g}$ e $5,71 \text{ nm}$. A análise de DRX mostrou que a estrutura do suporte foi mantida após impregnação do metal e ativação do catalisador. Além disso, os picos atribuídos aos planos cristalográficos do Co_3O_4 foram identificados em 19° , 31° , 36° , 44° , 59° , 65° , 77° e 94° . Já na análise do catalisador ativado, os picos atribuídos ao metal reduzido foram 44° , 45° , 75° e 92° , demonstrando que a redução foi efetiva.

Palavras-chave: Catalisador de cobalto. Alumina. Síntese de Fischer-Tropsch.

ABSTRACT

Supported metal catalysts are used in many catalytic reactions, such as in the Fischer-Tropsch Synthesis. Among the various types of metal that can be used as active phase in catalysts for this process, cobalt-based catalysts are known for having high activity and selectivity to heavy hydrocarbons and greater resistance to deactivation in comparison to other metals. In this context, the aim of the present work was to prepare a cobalt catalyst (10% wt) supported on alumina for future application in the Fischer-Tropsch Synthesis. The cobalt-based catalyst supported on commercial alumina was prepared by wetness impregnation method using cobalt nitrate solution. The activation of the catalyst was carried out by means of hydrogen stream at flow rate of 50 mL min^{-1} and at temperature of 500°C for 4 hours, using fixed bed reactor. BET method was used for determination of the surface area and pore size of alumina supports. The mineralogical characterization of the catalyst was performed by X-ray diffraction to identify the crystalline phases of supported cobalt catalyst before and after metal reduction. The alumina structures were maintained after cobalt impregnation and activation of the catalyst. In addition, the peaks attributed to the crystal planes structures of Co_3O_4 were identified at 19° , 31° , 36° , 44° , 59° , 65° , 77° and 94° . The peaks in the XRD patterns indicated the presence of metallic cobalt at 43.8° , 58.1° , 75.2° and 91.9° after metal activation, demonstrating that the reduction was effective.

Key-Words: Cobalt catalyst. Alumina. Fischer-Tropsch.

1 INTRODUÇÃO

Devido ao esgotamento das reservas de petróleo, principal fonte energética que movimenta a economia global, vários estudos tem sido feitos em busca de fontes alternativas para suprir a demanda e evitar uma crise energética global (HONGMING *et al.*, 1996).

O carvão mineral é uma opção, devido ao seu baixo custo e abundância das reservas conhecidas. Através de um processo *Coal-to-Liquids* (CTL) é possível produzir um combustível sintético, obtendo-se hidrocarbonetos líquidos e outros químicos a partir do gás de síntese (*syngas*), que é, prioritariamente, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, a qual pode ser gerada através da gaseificação do carvão mineral (DRY, 2002).

A técnica que possibilita a transformação do gás de síntese em combustível líquido é chamada de Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). As pesquisas atuais sobre a SFT focam, principalmente, no estudo de catalisadores, buscando modificações estruturais e novas composições utilizando metais ativos que promovam maior atividade e seletividade (FARIAS, 2007.)

Assim como descrito por Souza (2004), catalisadores de cobalto e ferro são os mais utilizados em processos industriais com base na reação de FT. Os catalisadores de cobalto são efetivos na hidrogenação do cobalto, característica importante para a produção de combustíveis líquidos, principalmente, parafinas com elevado peso molecular e baixa formação de CO₂.

Sobre o suporte, Haga *et al* (1997) afirma que vários materiais podem ser utilizados como suporte em catalisadores com cobalto, principalmente Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ e carvão ativado.

Segundo Oliveira (2012), a alumina possui características mais adequadas para ser utilizada como suporte de catalisadores devido suas propriedades texturais, tais como porosidade e elevada área específica, parâmetros essenciais de um bom suporte para catalisador.

Além disso, a alumina é amplamente usada como suporte em reações catalíticas devido seu baixo custo, estabilidade estrutural e propriedades mecânicas como resistência à compressão (LESAINT *et al*, 2008).

Neste contexto, o presente trabalho tem como proposta a produção e ativação de um catalisador de cobalto suportado em alumina para futura utilização na síntese de Fischer-Tropsch. Em adição, caracterizar a alumina através da fisissorção de N₂, pelo método de BET, a fim de se obter a área superficial específica e o diâmetro dos poros, visto que são parâmetros fundamentais para um suporte catalítico, e caracterizar o catalisador impregnado e ativado através da difração de raios-X para verificar se ocorreu a redução do metal através das fases cristalinas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR 10%CO/AL₂O₃

Na preparação do catalisador, alumina comercial (PURALOX SBA-200, Sasol) foi utilizada como suporte do catalisador e uma solução aquosa de Co(NO₃).6H₂O como precursor metálico.

A alumina foi seca em estufa por 24h, a 105°C, antes da deposição do metal. Em seguida, através do método de impregnação ao ponto úmido, uma quantidade apropriada da solução precursora, com objetivo de produzir um catalisador com teor de 10% (em massa) de cobalto, foi posta em contato com o suporte, sob agitação manual constante, de modo que o metal permanecesse disperso.

Após a impregnação do metal, o catalisador foi submetido a um processo de secagem em estufa, na temperatura de 105°C, durante 24 horas, para formação do óxido sobre a superfície da alumina.

2.2 ATIVAÇÃO DO CATALISADOR DE COBALTO

A ativação do catalisador ocorreu em reator tubular de leito fixo, diluído com areia de quartzo 40/50, mediante corrente de hidrogênio, na vazão de 50 mL.min⁻¹. A taxa de aquecimento foi de 5°C.min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 500°C, permanecendo nessa temperatura por 4 horas.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do suporte foi feita através da técnica de fisissorção de N₂, pelo método de BET, a fim de se obter a área superficial específica e diâmetro de poros da alumina comercial para, assim, justificar seu uso como suporte, utilizando o

equipamento da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 4200e.

A caracterização mineralógica do catalisador foi realizada através de difratometria de raio X, para comparar as fases cristalinas do catalisador impregnado e reduzido, utilizando um difratômetro Rigaki Dmax, com radiação Cu/K α , tensão de 40 kV, corrente de 20 mA, tamanho de passo de 0,05° 2 θ e tempo por passo de 2,000 s, para o intervalo de 2 θ de 15° a 105°.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

A porosidade de um material é definida como a medida de seus espaços vazios, isto é, dos poros que o constituem.

De acordo com a classificação de materiais porosos pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied*), os materiais podem ser classificados como micro, meso ou macroporoso, de acordo com seu diâmetro, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporoso	$\Phi < 2$
Mesoporoso	$2 < \Phi < 50$
Macroporoso	$\Phi > 50$

Fonte: IUPAC (*International Union of Pure and Applied*).

Através da análise de fisissorção de N₂, pelo método de BET, pôde-se concluir que a alumina comercial utilizada como suporte para o catalisador é classificada como mesoporosa, visto que seu diâmetro está entre 2 e 50 nm, conforme mostra a Tabela 2, com os resultados da análise.

Tabela 2 - Resultado da análise de fisissorção de N₂, pelo método BET, da alumina.

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Diâmetro dos poros (nm)
Alumina	167,96	5,71

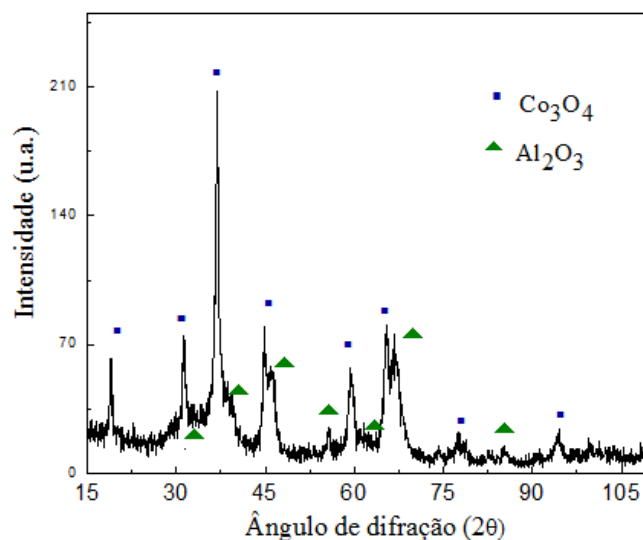
Fonte: Autores.

Conforme Tabela 2, a partir da análise de fisissorção de N₂, pelo método de BET, obteve o valor de 5,71 nm para o diâmetro dos poros da alumina e uma área superficial específica no valor de 167,96 m²/g. Amancio *et al* (2014) afirma que alumina mesoporosa e com alto valor de superfície específica resultam em um material com melhor desempenho em catálise, maior estabilidade térmica e mais adequadas propriedades ácido-base de superfície. Portanto, os resultados obtidos nas análises foram satisfatórios e justificam seu uso como suporte.

Para fins de comparação e verificar a redução do óxido de cobalto em cobalto metálico foi realizada a difração de raios-X antes e após ativação, conforme a Figura 1 e 2.

A Figura 1 apresenta o resultado obtido para o catalisador impregnado antes da redução.

Figura 1 - Difratograma do catalisador de cobalto suportado em alumina antes da ativação.



Fonte: Autores.

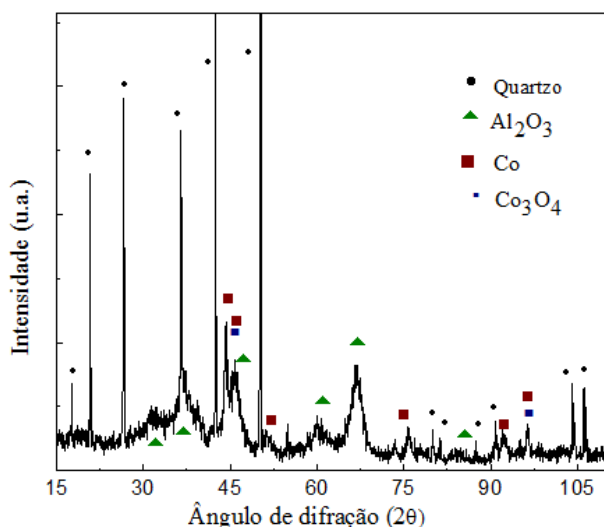
Por meio do difratograma da Figura 1, pode-se observar a presença de picos que comprovam a formação do óxido de cobalto na superfície do suporte. Os picos a 19° , $31,35^\circ$, $36,95^\circ$, $44,95^\circ$, $59,5^\circ$, $65,5^\circ$, $77,65^\circ$ e $94,4^\circ$ indicam que as espécies resultantes de decomposição do nitrato de cobalto sobre a alumina foram, principalmente, na forma do óxido Co_3O_4 , de estrutura espinélica.

Santos (2006) encontrou valores bastante próximos ao apresentado para o catalisador de cobalto 10% (m/m) e afirmou que tais picos podem ser atribuídos tanto ao Co_3O_4 de estrutura espinélica quanto ao CoAl_2O_4 , pois os padrões de difração de ambos óxidos são muito próximos.

Além disso, os outros picos destacados são atribuídos à estrutura do óxido de alumínio.

A Figura 2 apresenta o difratograma após a ativação do catalisador.

Figura 2 - Difratograma do catalisador de cobalto suportado em alumina após a redução.



Fonte: Autores

No difratograma da Figura 2 encontra-se os picos referentes ao quartzo, devido a diluição do leito durante a ativação, do suporte, do cobalto metálico e do óxido de cobalto.

A partir desta análise é possível verificar que os picos do suporte foram mantidos após a ativação e que os picos a $44,17^\circ$, $45,32^\circ$, $75,75^\circ$ e $92,24^\circ$ são atribuídos ao cobalto metálico, constatando, assim, uma efetiva redução do óxido de cobalto em cobalto metálico.

Porém, percebe-se que os picos $45,32^\circ$ e $92,24^\circ$ podem ser atribuídos tanto ao óxido de cobalto quanto ao cobalto metálico, indicando que a amostra pode ter sofrido oxidação após ativação.

4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, identificou-se, através do método de BET, que a alumina comercial utilizada como suporte é classificada como mesoporosa, de acordo com diâmetro de seus poros. Além disso, o suporte apresentou uma elevada área específica, no valor de $167,96 \text{ m}^2/\text{g}$.

Na comparação das análises de difração de raios-X, antes e após a ativação do metal para verificar sua redução, o difratograma apresenta picos a $44,17^\circ$, $45,32^\circ$, $75,75^\circ$ e $92,24^\circ$, que foram atribuídos ao cobalto metálico. Os picos $45,32^\circ$ e $92,24^\circ$ podem ser atribuídos tanto ao óxido de cobalto quanto ao cobalto metálico, indicando que a amostra pode ter sofrido oxidação após ativação.

Contudo, os picos do cobalto metálico mostram a efetiva ativação do metal e que o catalisador de cobalto suportado em alumina comercial sintetizado e ativado com as características e parâmetros descritos mostrou-se adequado para futura aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch.

5 REFERÊNCIAS

AMANCIO, C. C.; CHAGAS, T. O.; GENOVA, L.A. Síntese e caracterização física de microestrutural de alumina mesoporosa ordenada. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 58, 2014, Bento Gonçalves-RS.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. Catalysis Today, v. 71, p. 227-241, 2002.

FARIAS, F. E. M. Produção de hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe/K. Dissertação de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará – CE, 2007,

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Catalytic properties of supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol. Catalyst Letter, v. 48, p.223-227, 1997.

HONGMING, Y.; RUDOLPH, V; ZHANG, D. Coal combustion and gasification in a compartmented, fluidized-bed coal gasifier. In: 26° Symposium

International on Combustion. The combustion Institute, 1996. p. 3261-3267.

LESAINT, C.; GLOMM, W.R.; BORG, O.; ERI, S.; RYTTER, E.; OYE, G. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with large pore size and their performance in Fischer-Tropsch synthesis. Applied Catalysis A: General, v. 351, p. 131-135, 2008.

SANTOS, R. K. S. Caracterização de catalisadores de cobalto suportados em γ -Al₂O₃ e SiO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa de etanol. Dissertação de Mestrado do Instituto de Química da Universidade de São Paulo-SP, 2006.

OLIVEIRA, L. C. Síntese e caracterização de aluminas e aluminas modificadas para uso como suporte de catalisadores na propulsão de satélites e no controle ambiental. In: Seminário de Iniciação Científica do INPE – sicinpe 2012. São José dos Campos –SP, 2012.

SOUZA, G. Preparação, caracterização e desempenho de catalisadores à base de ferro na Síntese de Fischer-Tropsch. Dissertação de Mestrado do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-RS, 2010.