



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

ESTUDO DO DESEMPENHO DO CATALISADOR 20%Co/SBA-15 PREPARADO COM FONTE DE SÍLICA ALTERNATIVA NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

RODRIGUES J. J.¹, CRUZ M. G. A.², FERNANDES F. A. N.² e RODRIGUES M. G. F.¹

¹Universidade Federal de Campina grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

²Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: jocielys@yahoo.com.br

RESUMO – *Este trabalho tem como objetivo desenvolver, caracterizar e avaliar o catalisador 20% Co/SBA-15 obtido com fonte de sílica alternativa na síntese de Fischer-Tropsch. Para tal finalidade, preparou-se a peneira molecular SBA-15 a partir de um gel com composição molar: 1.0 CINZAS DA CASCA DE ARROZ: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O. A deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Nitrato de Cobalto. Após o processo de impregnação o material obtido foi submetido à calcinação sob atmosfera de nitrogênio e ar sintético. Através do DRX verificou-se a formação da estrutura mesoporosa e a presença do óxido de cobalto. O resultado obtido a partir da síntese de Fischer-Tropsch mostrou que o catalisador apresentou altas seletividades a hidrocarbonetos líquidos C₅⁺ de alto valor agregado.*

1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos na catálise demonstram a necessidade de desenvolver materiais porosos ordenados com estruturas controladas e poros com dimensões específicas. Neste sentido, um material mesoporoso contendo apenas sílica na sua constituição, apresentando características interessantes está sendo usado como suporte para metais de transição. Este novo material sintetizado hidrotérmicamente em meio ácido foi denominado SBA-15 (Zhao *et al.*, 1998).

A utilização de fontes alternativas de sílica na síntese da SBA-15 se apresenta como uma tecnologia promissora, uma vez que substitui a fonte de sílica convencional de alto custo (TEOS) por outras fontes alternativas de sílica (cinza da casca de arroz), fontes essas, encontradas em abundância, além de ser matéria-prima de baixo custo (Rodrigues *et al.*, (2012; Martinez *et al.*, 2009; Lihong *et al.*, 2011; Xiong *et al.*, 2008).

Entretanto, as sílicas puras mesoporosas quando utilizadas como catalisadores, mostram baixa atividade catalítica devido à ausência de heteroátomos nos seus sítios ativos. Sendo assim, para torna-los cataliticamente ativos é necessária a introdução de metais em suas estruturas. No caso específico da síntese de Fischer-Tropsch, os metais mais utilizados são



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 29 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

cobalto, ferro e rutênio. Catalisadores a base de cobalto promovem maiores rendimentos e apresentam um tempo de vida útil mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro). (Rodrigues *et al.*, 2011).

E neste contexto que esse trabalho teve como objetivo desenvolver, caracterizar o catalisador 20% Co/SBA-15 preparado com fonte de sílica alternativa e avaliar na síntese de Fischer-Tropsch. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de DRX e EDX, verificando a formação da estrutura mesoporosa e a presença do óxido de cobalto.

1.1. Experimental

Síntese da Peneira molecular SBA-15: A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada partindo do direcionador que é o copolímero tribloco Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO₂₀PPPO₇₀PEO₂₀), ácido clorídrico 37%, água destilada, cinzas da casca de arroz como fonte de sílica, e utilizando o método hidrotérmico proposto por Zhao *et al.*, 1998.

Preparação do Catalisador: A deposição do metal com percentual de 20% de Cobalto sobre o suporte SBA-15 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Nitrato de Cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos.

Difração de Raios X (DRX): Os dados coletados das amostras foram analisados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000.

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX): As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

Síntese de Fischer-Tropsch: O catalisador 20%/Co/SBA-15 foi avaliados na síntese de Fischer-Tropsch em um reator de leito de lama (PARR, modelo 4571) com sistema de agitação magnética e volume nominal de 500 mL. O reator foi alimentado com 150 ml de hexadecano, que atua como fase líquida (inerte) para a reação. Uma massa de 3 g de catalisador foi adicionada à fase líquida do reator. A mistura dos gases foi controlada de forma a manter a relação molar 1:1 de CO:H₂ na entrada do reator. A reação foi conduzida a 240°C e pressão de 20 bar. Os produtos gasosos foram analisados em linha, utilizando-se um cromatógrafo a gás (*Thermos Ultra*).

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise de DRX (Figura 1a) verificou-se que a estrutura hexagonal ordenada da peneira molecular mesoporosa SBA-15 está de acordo com a literatura (Zhao *et al.*, 1998). Verifica-se o pico de difração, cujo índice de Miller é (1 0 0), característico de uma simetria hexagonal bidimensional p6mm, comum a materiais do tipo SBA-15, indicando que após a impregnação e calcinação, não houve alteração da estrutura mesoporosa, mantendo assim o grau de ordenação.

Observa-se na Figura 1(b) os picos entre $2\theta = 25^\circ$ e 75° , correspondentes ao óxido de cobalto formados da decomposição do sal (nitrato de cobalto) sobre a peneira molecular mesoporosa SBA-15, obtidos após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em temperaturas superiores a 200°C , o nitrato de cobalto se decompõe liberando NO_x e os cátions Co^{2+} são convertidos em Co_3O_4 . O catalisador preparado a partir do precursor nitrato de cobalto apresentou as reflexões características do óxido Co_3O_4 (Xiong *et al.*, 2009). Baseado no JCPDS foi identificado à presença de picos indicando a formação de espécies de óxidos Co_3O_4 ($2\theta = 31,3^\circ$; $36,9^\circ$; $45,1^\circ$; $59,4^\circ$ e $65,4^\circ$).

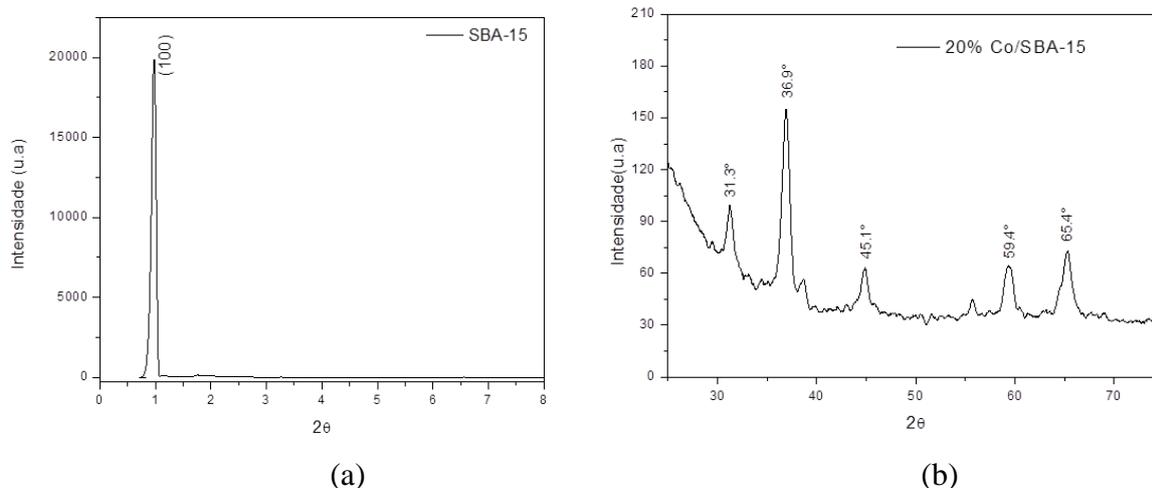


Figura 1 – Difratoogramas de Raios X: a) Peneira molecular SBA-15 e b) Catalisador 20%Co/SBA-15, após o processo de impregnação e calcinação

De acordo com os resultados de composição química, verificou-se que as amostras em estudo apresentaram alto teor de sílica 98% (SiO_2), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica. Após o processo de impregnação do cobalto na SBA-15 com teor 20% é possível verificar a sua presença através do óxido de cobalto (Co_2O_3) presente na amostra. Os resultados apontam que o teor de cobalto na forma de elemento 20,9% é bem próximo ao valor pretendido (20%), evidenciando a eficiência do processos de impregnação realizado.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de seletividade obtidos através da avaliação catalítica.

Tabela 1 – Resultados de Avaliação catalítica (Seletividade %)

C A T A L I S A D O R									
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_9	C_9	C_{10}^+
8,37	7,26	10,87	0,0	6,18	12,4	2,93	6,81	6,71	37,36

Verificou-se que o catalisador 20% Co/SBA-15 apresentou conversão média de 35% e permaneceu estável durante as 8 horas de reação. Esta elevada conversão do gás de síntese,



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

pode ser explicada devido à estrutura mesoporosa regular apresentar um efeito benéfico sobre a transferência de massa. A conversão global de CO parece estar relacionada ao acesso dos reagentes, enquanto a seletividade se relaciona a capacidade de reinserção de olefinas, o que esta diretamente ligada a interação metal-suporte. Assim, um catalisador otimizado seria aquele que pode agregar estas duas características (Rodrigues *et al.*, (2012). O suporte escolhido deve permitir que as espécies óxidas sejam reduzidas na presença de hidrogênio mas, ao mesmo tempo, que exista uma certa interação que garanta a manutenção da distribuição de tamanho de partículas metálicas na superfície do suporte (Martinez *et al.*, 2009; Lihong *et al.*, 2011; Xiong *et al.*, 2008).

Verificou-se também, conforme Tabela 1, que a seletividade foi em torno de 26,5% para a faixa C1-C4 e 35,03% para a faixa C₅-C₉ e 37,36 para a faixa C₁₀₊. A concentração de metal no catalisador pode influenciar na distribuição de hidrocarbonetos C₅⁺. A seletividade na fração entre C₅ a C₁₂ é favorecida por uma maior concentração de cobalto, o que pode ser atribuído ao aumento do número de sítios ativos (Xiong *et al.*, 2009).

Conclui-se que o emprego deste sistema catalítico para o catalisador preparado apresentou alta seletividade em produtos líquidos, ou seja, em hidrocarbonetos com cadeias C₅⁺ de alto valor agregado e não foi verificada a formação de produtos oxigenados nesta reação.

6. REFERÊNCIAS

LIHONG J, LITAO J, BO H, JUNGANG W, YUHAN S, Silylated Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184 p. 488–493, 2011.

MARTÍNEZ A, LÓPEZ C, MÁRQUEZ F, DÍAZ I. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *Journal of Catalysis*, v.220, p. 486-499, 2003.

RODRIGUES J. J, PECCHI G, FERNANDES F. A. N, RODRIGUES M. G. F, Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors. *J. Nat. Gas Chem.* v. 21, p. 722, 2012.

RODRIGUES J. J, LIMA L. A, LIMA W. S, FERNANDES F. A. N, RODRIGUES M. G. F, Fischer-Tropsch Synthesis in slurry-phase reactors using Co/SBA-15 catalysts *Brazilian J. of Petroleum and Gas*, v.5, p. 149, 2011.

XIONG H, ZHANG Y, LIEW K, 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.

XIONG K, LI J, LIEW K, ZHAN X. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v.389 p. 173–178, 2009.

ZHAO D, HUO Q, FENG J, CHMELKA B. F, STUCKY G. D, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* v. 120, p. 6024-603, 1998.