

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE CO E FE PARA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH.

**Aluna: Marcelle Tainara Vilela Martins Lipman**  
**Orientadora: Maria Isabel Pais**

## Introdução

Os catalisadores são amplamente utilizados na natureza, na indústria e no laboratório e estima-se que contribuam com 1/6 do valor de todos os bens manufaturados nos países industrializados. Catalisadores inorgânicos também são usados para produção das principais substâncias químicas orgânicas e derivados do petróleo como combustíveis [1]. Nesse contexto, o processo de Fischer-Tropsch (FT) foi desenvolvido na Alemanha no início do século passado como forma de produzir combustíveis líquidos. No processo de FT, um gás de síntese constituído por uma mistura de monóxido de carbono e hidrogénio, é convertido em hidrocarbonetos com a presença de um catalisador.

Na época, a maior dificuldade no uso do processo de FT para produção de combustíveis foi o alto custo a ele associado, frente ao suprimento mais abundante de petróleo. A partir dos anos 90, ocorrem renovada atenção para plantas GTL, um processo que transforma gás natural em combustíveis líquidos por meio do processo de FT, devido às descobertas de grandes reservas de gás natural e a demanda por combustíveis mais limpos [2].

A síntese de FT utiliza normalmente catalisadores suportados em alumina. Porém, recentemente o uso de materiais mesoporosos com estruturas hexagonais ordenadas como suporte, como por exemplo, a SBA-15 e HMS, vêm substituindo as aluminas pelas altas áreas específicas e pelos maiores diâmetros de poros, o que proporciona maiores dispersões do metal sobre o suporte. Consequentemente os catalisadores metálicos suportados em materiais mesoporosos podem promover uma maior atividade na síntese de FT.

O SBA-15 é um material mesoporoso bidimensional preparado por processo hidrotérmico em condições ácidas (pH 1-2) usando tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) como fonte de sílica e copolímeros triblocos para direcionar a organização da polimerização de sílica[3,4]. Geralmente, o processo hidrotérmico para sintetizar uma estrutura mesoporosa bem ordenada com alta área superficial( $690\text{m}^2$ ), diâmetro de poros uniforme ( $47\text{Å}$ ) e volume ( $0.56\text{ cm}^3/\text{g}$ ) tem duração de 11-72h a  $100^\circ\text{C}$ . Recentemente foi introduzida a síntese assistida por micro-ondas que minimizou o tempo de reação(2h) e produziu materiais mesoporosos com qualidade similar aos preparados pela síntese tradicional[5-18].

Em suma, a síntese de FT pode ser considerada como parte do refino do futuro, pois permite obter combustíveis para motores a diesel de alta qualidade, nafta petroquímica, bases para lubrificantes e alfa-olefinas de alta qualidade, desprovidos de metais pesados e compostos nitrogenados presentes no petróleo [2].

Dessa forma, os catalisadores desempenham um papel crescente na busca de um meio ambiente mais limpo, tanto através da destruição de poluentes como através do

desenvolvimento de processos industriais mais limpos e que formem menos produtos secundários indesejados [1].

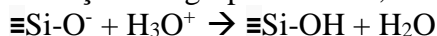
## Objetivos

A partir da inovadora técnica de síntese assistida por micro ondas, método (M-H), sintetizar sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 com ferro e cobalto associados pelo método de incorporação na síntese ou impregnação incipiente do ponto úmido para obtenção de amostras com 2% p/p total de metal. Caracterização dos suportes por meio das técnicas de composição química, análise termogravimétrica (TGA), propriedades textuais a fim de obter catalisadores que promovam maior atividade quando usados na reação de Fischer-Tropsch.

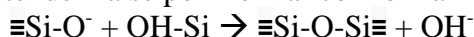
## Metodologia

Na preparação do catalizador estão envolvidas duas etapas. A primeira etapa envolve os fenômenos químicos, reações e a cinética, e a segunda, os processos de tratamento térmico, principalmente conformação e resistência [19].

O catalisador sintetizado possui duas fases: o suporte inerte e a fase ativa. O suporte é sintetizado a partir 4g do copolímero tribloco Pluronic® 123 [poli-(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)] EO20PO70EO20, o qual foi disperso em 30g de água deionizada. À solução foram então acrescentados, sob agitação 120g de HCl 2mol L<sup>-1</sup>, de modo a se obter uma solução homogênea. Posteriormente, adicionou-se 9,50g de tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) que é a fonte de sílica, levando à formação do gel reativo [20]. O mecanismo da reação de síntese envolve o abaixamento do pH, pela adição de HCl, deslocando o equilíbrio para formação dos grupos silanois, como mostrado abaixo:



Os silanóis formados tendem a se polimerizar com o máximo de ligações Si-O-Si:



A preparação da sílica pura está esquematizada na figura 1:

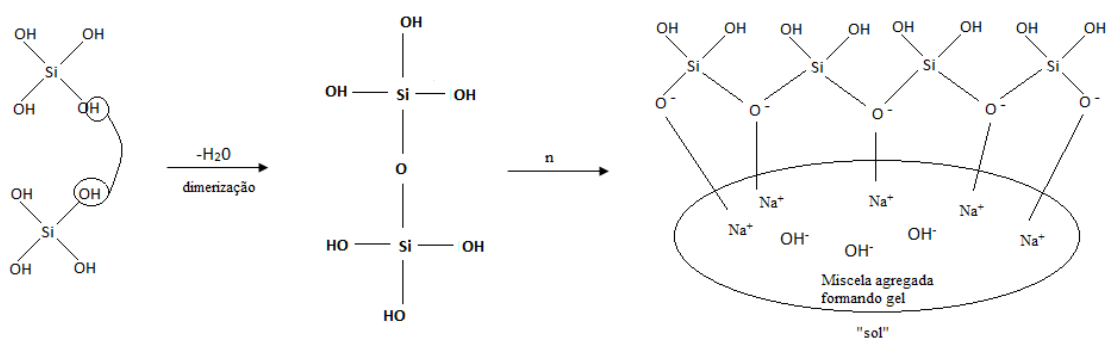


Figura 1. Esquema de formação de miscela gel-sol [21].

Observam-se agregados de partículas que formam o gel no processo de gelificação. Este gel é formado por reticulados tridimensionais com diferentes estruturas, no caso do suporte sintetizado, a estrutura formada é a hexagonal e o direcionador dessa estrutura foi o copolímero tribloco Pluronic® 123[19].

A fase ativa é constituída pelos íons Co<sup>+2</sup> e o Fe<sup>+2</sup> obtidos através dos sais precursores CoNO<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e FeNO<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Ele pode ser introduzido na síntese, ou seja, adicionando CoNO<sub>2</sub>.6.H<sub>2</sub>O e/ou FeNO<sub>2</sub>.6. H<sub>2</sub>O na solução do gel reativo ou por impregnação desses sais sobre o suporte pronto (método de impregnação incipiente do ponto úmido).

No caso da introdução dos íons na síntese, o gel obtido foi levado ao micro-ondas numa temperatura de 373K por 2 horas. O produto formado foi centrifugado, duplamente lavado com água deionizada e novamente centrifugado. Após seca a 393K, a amostra foi calcinada por 6 horas em atmosfera de ar sintético. No caso do método de impregnação do ponto úmido é necessário fazer uma nova secagem e calcinação nas mesmas condições que a primeira. O teor de 2% nas amostras preparadas por incorporação na síntese foi obtido através da razão de Si/Fe=5, Si/Co=5 ou de Si/Fe=10 e Si/Co=10 no caso das amostras bi metálicas. No caso da impregnação, a concentração foi calculada a partir da massa do suporte e do volume dos poros, obtidos pelo método de BJH, a fim de obter o teor desejado.

A composição de metal em cada amostra foi determinada por absorção atômica pelo espectrômetro VARIAN AA240. A isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio foi executada pelo equipamento ASAP2010-micromeritics. A área superficial foi obtida através do método BET (Brunner-Emmett-Teller) e o volume e distribuição de poros pelo método BJH. As análises de decomposição termogravimétrica (TGA) foram executadas pelo equipamento SHIMADZU sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 30 ml/min, a uma taxa de 3°C/min até que fosse atingido 600°C, sendo a amostra mantida nessa temperatura por 2 minutos.

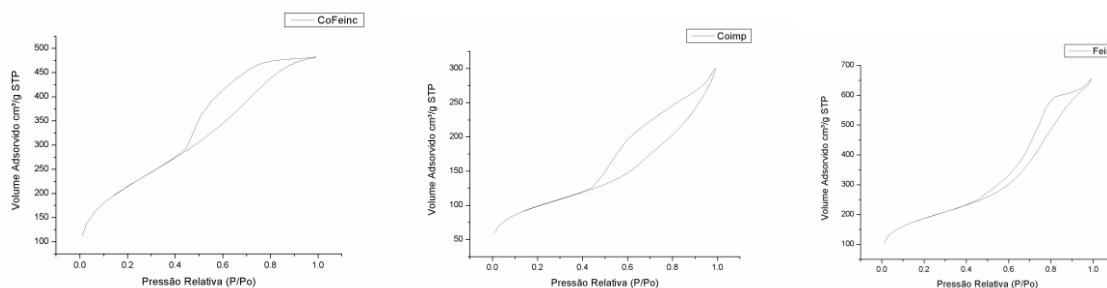
## Resultados

Os resultados da composição química obtidos pela análise química e as características das amostras preparadas pela técnica de síntese assistida por micro-ondas é apresentada na tabela 1. O teor dos metais presentes nas amostras foi próximo ao fixado de 2%. A maioria dos valores de área específica estão na faixa típica de materiais mesoporosos. Como esperado ocorreu à diminuição da área superficial com o aumento do teor de metal. Esse efeito foi menos intenso no caso das amostras sintetizadas pelo método de incorporação na síntese.

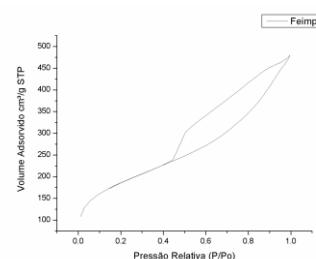
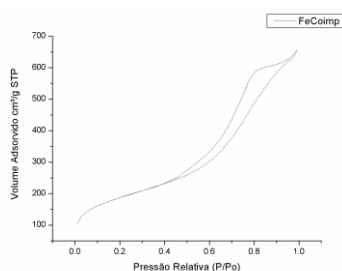
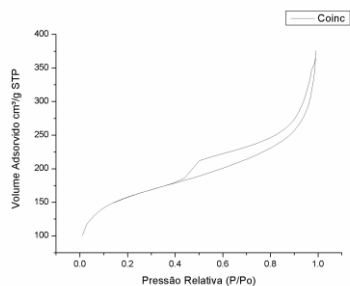
**Tabela 1.** Composição química e característica das amostras preparadas pelo método (M-H).

Método	Incorporação na síntese			Impregnação		
Metais	Fe	Co	Fe/Co	Fe	Co	Fe/Co
Volume dos poros (cm <sup>3</sup> /g)	0.99	0.53	0.74	0.72	0.45	0.99
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	674	554	784	667	351	674
Diâmetro médio de poros (Å)	59	39	37	43	51	59
Teor dos Metais (%)	1.8	2.5	2.4	1.9	2.8	1.62

Foi verificado que as isotermas de adsorção são do tipo IV, ou seja, isoterma atinge igualmente a saturação dos poros, porém apresenta histerese durante a desorção; a curva descendente não é igual à de adsorção ascendente, justamente porque o gás condensado nos poros não evapora facilmente, recondensando devido à formação de menisco nos capilares[19]. Esta curva, representada nas figuras 2-7 e é característica de materiais mesoporosos.

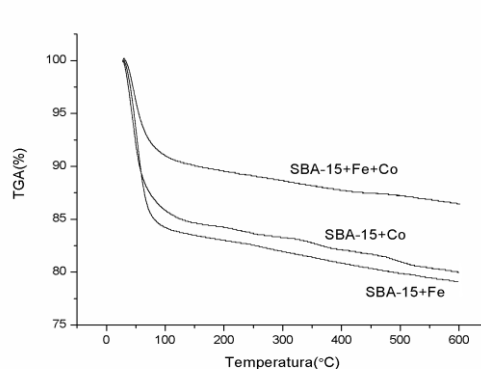
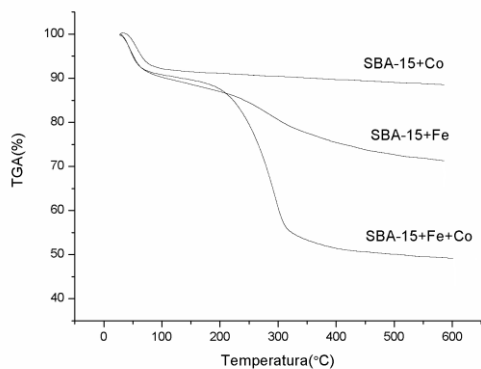


**Figura 2.** Isotherma SBA-15+Co+Fe incorporado. **Figura 3.** Isotherma SBA-15+Co incorporado. **Figura 4.** Isotherma SBA-15+Fe incorporado.



**Figura 5.**Isoterma SBA-15+Co impregnado. **Figura 6.**Isoterma SBA-15+Fe+Co impregnado. **Figura 7.**Isoterma SBA-15+Fe impregnado.

Na análise termogravimétrica (TGA) foi observada a perda de massa das amostras na faixa de temperatura entre 40°C e 100°C referentes à remoção de água, como observado nas figuras 8 e na figura 9. No caso das amostras incorporadas analisadas antes da calcinação (SBA-15+Fe e SBA-15+Fe+Co) houve perda de massa na faixa de temperatura entre 250°C e 400°C possivelmente referente à decomposição de precursores, como pode ser observado na figura 1.



**Figura 8.**TGA das amostras produzidas por incorporação .

**Figura 9.**TGA das amostras produzidas por impregnação.

## Conclusões

O uso do aparelho de micro-ondas permitiu sintetizar amostras com qualidade igual ou superior às preparadas por métodos tradicionais, porém realizadas em um tempo bem mais curto que o tradicional. Além disso, permite que os metais possam ser incorporados ao gel reagente diretamente na síntese, acarretando uma maior dispersão dos mesmos sobre o suporte. Esses catalisadores poderão ser usados na síntese de FT e devido às altas áreas específicas poderão ter maior atividade na síntese de F-T.

Tornando essa reação viável através de catalisadores eficientes estamos tornando possível a realização dessa síntese em larga escala e no futuro, tendo através dela, a nossa principal fonte de energia.

## Referências

- 1 - ATKINS, O. R. W. A. Química Inorgânica. 4.ed. Porto Alegre:Bookman, 2008. 702p.
- 2 - Aguiar, E.F.S.; Appel L.G.;Mota, C., Natural Gas Chemical Transformations: the Path to Refining in the Future, Catal.Today 101(2005) 3-7.

- 3 - D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frerickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279, 548-552(1998).
- 4 - D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D.J. Stucy, *Am. Chem. Soc.* 120, 6024-6036(1998).
- 5 - B. Newalkar, S. Komareni, H. Katsuki, *Chem. Commum.* 23,2389-2390(2000).
- 6 - S. Komareni, R. Roy, Q. H.Li, *Master. Res.Bull.* 27,1393(1992).
- 7 - S. Komareni, Q. H.Li , K.M. Stefanson, R. Roy, *J. Master.Res.* 8,3176(1993).
- 8 – S. Komareni, Q.H. Li, R. Roy, *J. Master. Chem.* 4, 1903(1994).
- 9 - S. Komareni, R. Pidugu, Q.H. Li, R. Roy, *J. Master. Res.* 10. 1687(1995).
- 10 - S. Komareni, Q.H. Li, R. Roy, *J. Master. Res.* 11, 1866(1996).
- 11 - S. Komareni, V.C. Menon, *Master.Lett.* 27, 313(1996).
- 12 - P.Chu, F.G. Dwyer, J.C. Vartuli, *US Pat.* 4,778,666(1988).
- 13 – U. Lohse, R. Bertram, K. Jancke, I. Kurzawski, B. Parlitz, E. Loeffler, E. Schreier, *J.Chem, Soc. Faraday Trans.* 91,1163(1995).
- 14 - I. Girnus, K. Jancke, R. Vetter, J. Richter-Mendau, J. Caro, *Zeolites* 15, 33(1995).
- 15 - X. Meng, W. Xu, S. Tang, W. Pang, *Chin. Chem. Lett.* 3, 69 (1992).
- 16 - A. Arafat, J.C. Jansen, A.R. Ebaid, H. Van Bekkum, *Zeolites* 13, 162 (1993).
- 17 - C.G. Wu, T. Bein, *Chem. Commum.* 8, 925 (1996).
- 18 - M. Park, S. Komarneni, *Microporous Mesoporous Mater.* 20, 39 (1998).
- 19 – SCHMAL, MARTIN. *Catálise heterogênea*, Rio de Janeiro:Synergia,2011.
- 20 - BACHARI, K; TOULIEB, A; LAMOUCI, M. Characterization of iron-mesoporous molecular sieves obtained by a microwave-hydrothermal process. *Transition Met Chem*, 2009.
- 21 – M. Boudart e G. Djega-Mariadassou. *Kinetics of Heterogenous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, N. J., 1984.