

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo do desempenho de catalisadores Cu-Mg-Fe aplicados à síntese de Fischer-Tropsch

AUTORES:

Guilherme de Souza, Nilson R. Marcílio, Oscar W. Perez-Lopez

INSTITUIÇÃO:

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

ESTUDO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES Cu-Mg-Fe APLICADOS À SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Abstract

The performance of Cu-modified magnesium-iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) has been investigated. The catalysts were prepared by continuous co-precipitation method. TGA, TPR-H₂, TPO and S_{BET} with N₂ physisorption were used for the characterization. Catalytic tests were performed for 6h in a tubular fixed bed reactor at 0.165MPa, 500mg of catalyst, and using 10mL.min⁻¹ of H₂/CO ratio 2:1 and 40mL.min⁻¹ N₂. The products were analyzed on-line with GC equipped with FID and TCD detectors. The presence of copper increases the BET surface area, the catalyst activity and the selectivity to higher carbon chain length products. The evolution of products spectra during reaction allowed to see the higher stability of the Cu-modified catalyst. The TPO results revealed formation of higher amount of coke for Mg-Fe catalyst compared to Cu-Mg-Fe performed at the same reaction conditions. The tests performed without activation with H₂ showed better results, once the Cu-modified catalyst performance is affected due to sintering, as shown by the TPR profiles. The FTS performed at lower temperature for Cu-modified samples also exhibited lower conversion results, but increased the C₄⁺ selectivity.

Introdução

No processo GTL (*Gas To Liquids*), há a formação de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese (H₂ e CO), normalmente gerado a partir da reforma catalítica do gás natural (SOUZA *et al.*, 2008). Este processo, também chamado de síntese de Fischer-Tropsch (FTS), têm atraído novamente a atenção dos pesquisadores por ser uma alternativa energética frente ao esgotamento das reservas de petróleo e aos picos no preço do barril de petróleo atingidos recentemente. Outros fatores incentivadores incluem a otimização dos catalisadores e do projeto dos reatores desta tecnologia, os benefícios ambientais decorrentes da redução das emissões atmosféricas, o aumento das reservas de gás natural conhecidas e a viabilidade para exploração de pequenas e remotas reservas deste gás (VOSLOO, 2001; FEIO *et al.*, 2008; DRY, 2002).

Os catalisadores amplamente utilizados na reação FTS dividem-se em catalisadores à base de cobalto e à base de ferro. Este último grupo de catalisadores requer temperaturas mais elevadas pelo fato de os sítios ativos deste metal apresentarem menor atividade quando comparados aos do Co, mas o seu baixo custo torna a sua utilização atrativa. Para melhorar a performance destes catalisadores, geralmente são adicionadas pequenas quantidades de metais mais nobres, tais como Cu e Ru (HAYAKAWA, TANAKA & FUJIMOTO, 2006; BAHOME *et al.*, 2007). Além destes, também são adicionados componentes alcalinos como K, Mg, Ca e La cuja basicidade influencia a adsorção dos reagentes nos sítios ativos, melhorando a atividade da reação FTS e a seletividade a cadeias mais longas (NAKHAEI POUR *et al.*, 2008).

Um recente trabalho realizado em nosso laboratório mostrou que baixa acidez e elevadas áreas superficiais são obtidas pela co-precipitação de Mg-Fe na razão molar 67:33 (KRUSE & PEREZ-LOPEZ, 2008), mas não há referências de testes de catalisadores com composição semelhante na síntese de Fischer-Tropsch.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o desempenho de catalisadores à base de Mg-Fe coprecipitados variando parâmetros de processo e composição do catalisador visando à obtenção de combustíveis líquidos.

Metodologia

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por co-precipitação contínua dos nitratos dos metais, usando como agente precipitante uma solução de carbonato de sódio. A co-precipitação foi realizada em um reator CSTR encamisado mantendo-se constantes o pH e a temperatura. A etapa foi sucedida pela cristalização, em que a mistura foi agitada a 60°C por 1h. A mistura foi então filtrada à vácuo, após o qual houve a secagem em estufa a 80°C por 24h. O material foi moído à granulometria desejada, sendo esta fração submetida a tratamento térmico mediante fluxo contínuo de ar sintético a 50mL.min⁻¹ a 400°C por 12h.

Ensaio catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo de quartzo, sob pressão de 0,165MPa, carga de 500mg e vazão de alimentação de 10mL.min⁻¹ da mistura H₂/CO, diluída em 40mL.min⁻¹ de N₂. A razão molar H₂/CO da mistura utilizada foi de 2:1. A reação foi conduzida por um período de 6h. Os produtos foram analisados on-line em GC Varian 3600CX com coluna empacotada Porapak Q e com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), sendo usado N₂ como gás de arraste. Foram feitos ensaios catalíticos a 300°C para as amostras Mg-Fe e Cu-Mg-Fe com etapa de ativação “in situ” a 400°C com H₂ diluído (5°C.min⁻¹) por 4h. Também foram feitos outros dois ensaios para a amostra Cu-Mg-Fe sem a etapa de ativação (auto-ativação a 5°C.min⁻¹), sendo um deles a 280°C, possibilitando avaliar o efeito da ativação e da temperatura de reação.

Caracterização do catalisador

A área superficial dos catalisadores foi medida utilizando o método de BET por fisissorção de N₂ a -196°C em um equipamento multipropósito. As medições foram precedidas por tratamento térmico a 250°C.

As análises termogravimétricas (TGA) e os ensaios de redução (TPR-H₂) e oxidação (TPO) a temperatura programada foram realizados em uma termobalança TA modelo SDT600 com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

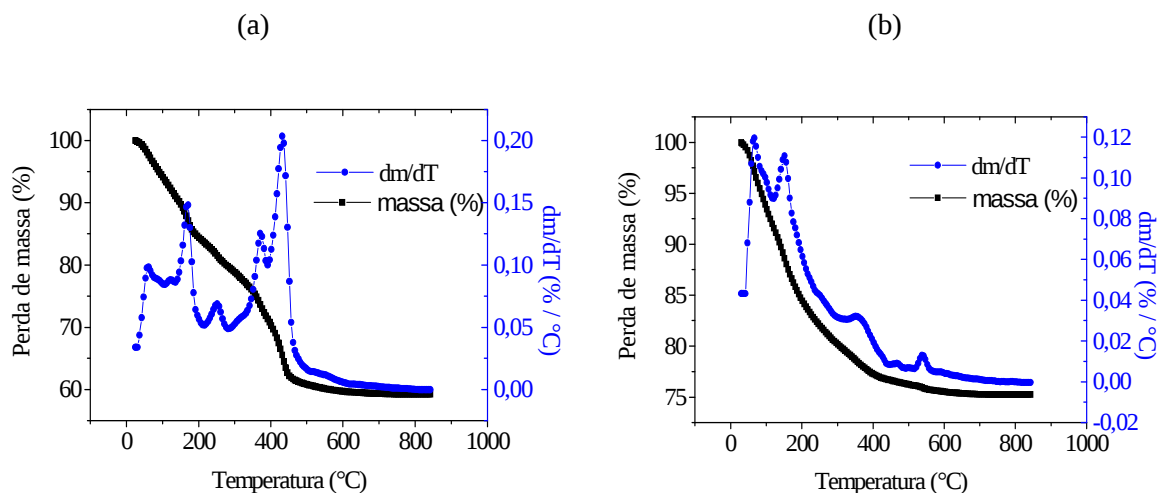
Resultados e Discussão

A composição nominal das amostras preparadas e os resultados de área superficial obtidos pelo método BET são apresentados na Tabela 1. Observa-se um aumento na área superficial do catalisador calcinado associado à adição de cobre. Segundo Wan *et al.* (2008), a adição de Cu provavelmente proporciona uma melhor dispersão de Fe₂O₃, de forma que a elevação da área superficial de catalisadores pode ser atribuída à formação de partículas menores.

Tabela 1. Composição nominal e área superficial específica das amostras dos catalisadores.

Amostra	Composição (mol %)			S_{BET} (m ² /g)
	Cu	Mg	Fe	
Mg-Fe	0	67	33	78
Cu-Mg-Fe	11	56	33	140

As análises termogravimétricas das amostras Mg-Fe e Cu-Mg-Fe são mostradas respectivamente na Figura 1a e na Figura 1b. A perda de massa que ocorre na faixa de temperatura até 100°C está relacionada com a desidratação das amostras. Os picos presentes nas temperaturas entre 150 e 250°C estão associados à decomposição dos hidroxicarbonatos.

**Figura 1.** Curva de TGA para os catalisadores (a) Mg-Fe e (b) Cu-Mg-Fe.

A Figura 2 mostra os perfis de consumo de H₂ com a temperatura obtidos nos ensaios de TPR para as amostras Mg-Fe e Cu-Mg-Fe calcinadas. A amostra Mg-Fe apresentou pelo menos dois picos de redução. Na região entre 350 e 450°C, o consumo de H₂ provavelmente está relacionado à redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄. Acima de 450°C e até 700°C ocorre a passagem para estados de oxidação inferiores, mas não há evidência de passagem para a fase metálica (Fe⁰).

Diferentemente da amostra Mg-Fe, a amostra Cu-Mg-Fe apresenta dois picos de redução bem definidos. O primeiro, localizado em temperaturas inferiores (150-215°C) está relacionado à redução de óxido de cobre. Na faixa 350-550°C, há apenas um pico que está relacionado às transições do estado de oxidação do ferro e à redução dos óxidos mistos de cobre.

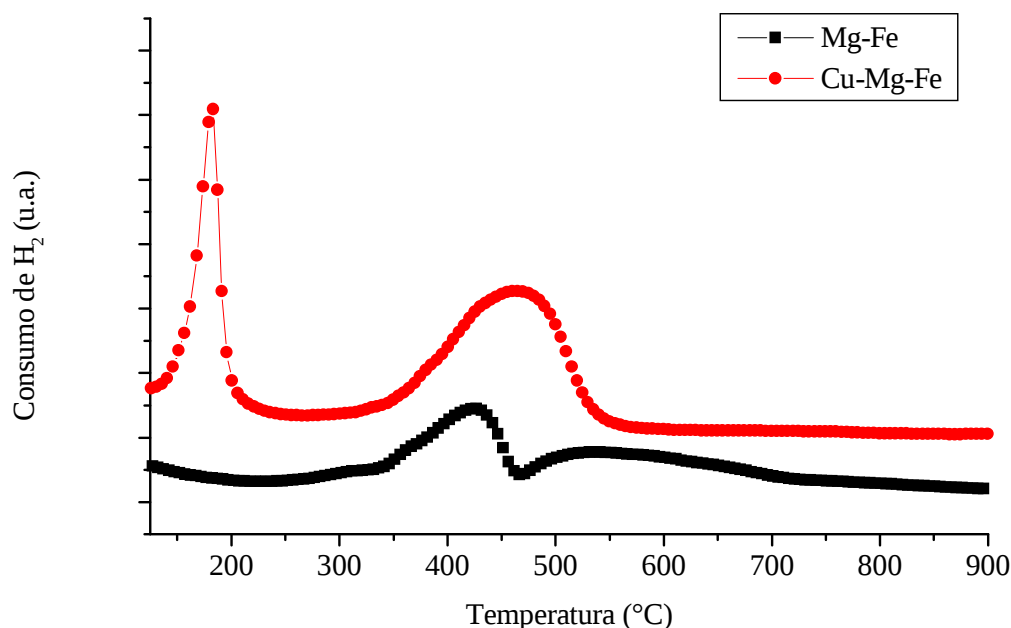


Figura 2. Perfis de TPR-H₂ para as amostras Mg-Fe e Cu-Mg-Fe.

Os resultados de atividade e seletividade são apresentados na Tabela 2 para diferentes métodos de ativação e de temperatura de reação. Além disso, também consta a perda percentual de massa por oxidação de coque por TPO dos catalisadores.

Tabela 2. Conversão e seletividade após 6h de reação e perda de massa associada à oxidação de carbono (TPO).

Amostra	Ativação	Temperatura da Reação (°C)	% Seletividade				% CO Conv.	Perda de massa por oxidação de coque (%)
			C1	C2	C3	C4+		
Mg-Fe	H ₂ a 400°C	300	67.4	21.9	10.7	0.0	5.4	1.5
Cu-Mg-Fe	H ₂ a 400°C	300	61.9	23.6	12.6	1.9	7.0	0.1
Cu-Mg-Fe	Auto-ativação	300	63.3	21.9	12.2	2.6	17.8	10.2
Cu-Mg-Fe	Auto-ativação	280	43.7	26.8	20.4	9.1	15.7	8.3

Os valores de conversão de CO obtidos após 6h variam entre 5 e 18%, embora os valores iniciais tenham sido muito maiores, da ordem de 15% para a amostra Mg-Fe e de 55 a 65% para as amostras Cu-Mg-Fe. Ainda assim, estes valores são relativamente baixos comparados com os reportados na literatura. Esta divergência deve-se à baixa pressão utilizada neste trabalho.

Os resultados dos testes catalíticos com ativação em H₂ mostram um aumento significativo na atividade com a adição de cobre às amostras Mg-Fe. Também foi verificado que a presença de Cu favorece a formação de cadeias mais longas.

A perda de massa por TPO para estes catalisadores mostra uma menor tendência à desativação por deposição de coque com a adição de Cu quando comparado com as amostras Mg-Fe nas mesmas condições de ativação e de reação.

Comparando a conversão de monóxido de carbono da amostra Cu-Mg-Fe ativada em H₂ e auto-ativada, observa-se uma conversão muito maior para a amostra auto-ativada. Com relação à

seletividade, a diferença foi muito pequena. Este resultado mostra que a ativação a 400°C comprometeu a performance destes catalisadores devido à sinterização do cobre, uma vez que a sua redução à forma metálica ocorre a temperaturas inferiores, conforme mostram os perfis de TPR-H₂.

A auto-ativação pouco influenciou o espectro de hidrocarbonetos formados. No entanto, há uma maior formação de coque associada ao aumento na atividade, ou seja, parte da maior conversão de CO obtida para as amostras não reduzidas consiste na indesejada formação de material carbonáceo em sua superfície.

Por outro lado, na reação a 280°C, a amostra Cu-Mg-Fe auto-ativada mostrou uma maior tendência à formação de hidrocarbonetos com cadeias mais longas. A sua atividade foi menor comparada à amostra auto-ativada com reação a 300°C, mas houve uma menor formação de coque.

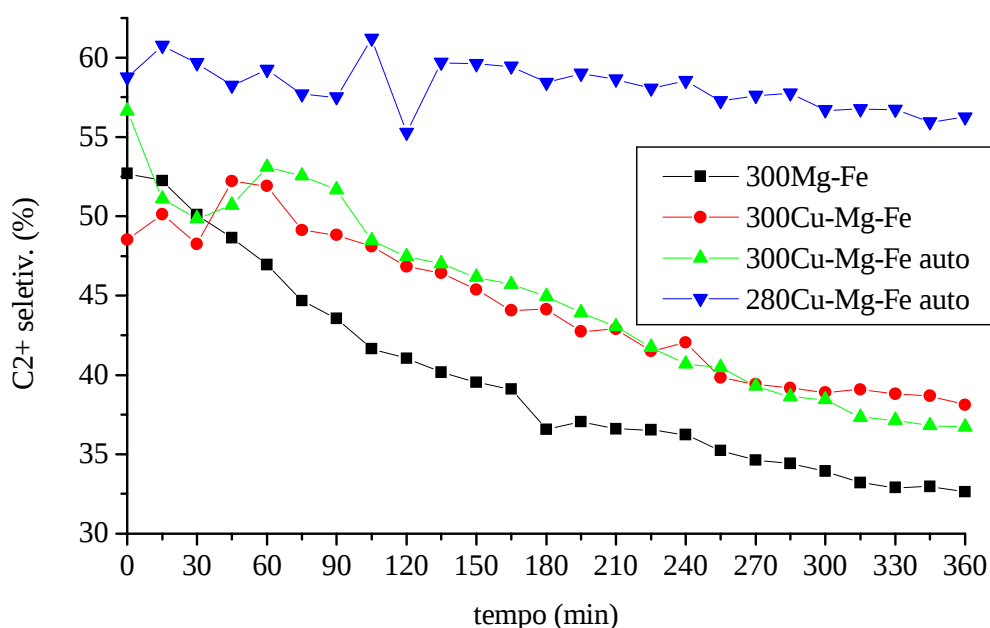


Figura 3. Variação do espectro de C₂+ formados durante a reação FTS.

A Figura 3 mostra a variação dos hidrocarbonetos com cadeias maiores que o metano (C₂+) formados durante os ensaios de atividade catalítica. O acompanhamento do espectro de produtos C₂+ das amostras Mg-Fe e Cu-Mg-Fe nas mesmas condições de redução e de reação permite verificar como as amostras contendo Cu possuem uma maior estabilidade térmica. A amostra auto-ativada reagida a 280°C apresenta a maior estabilidade térmica, com os produtos C₂+ formados variando em uma faixa estreita de seletividade, apontando para temperaturas de reação menores.

Conclusões

Os catalisadores Mg-Fe apresentam um aumento significativo em sua área superficial e em sua atividade quando há adição de cobre. Além disso, a presença do cobre deslocou o espectro de hidrocarbonetos formados para cadeias mais longas, além de conferir uma maior estabilidade térmica.

As reações das amostras Cu-Mg-Fe feitas com auto-ativação mostraram um aumento significativo na conversão de CO. Este comportamento é justificado pelo fato do cobre, conforme

mostrado nos ensaios de TPR, reduzir à forma metálica em faixa de temperatura inferior à temperatura de ativação, a qual promove a sinterização deste metal, prejudicando a performance do catalisador.

A reação a temperaturas mais baixas apresenta menores conversões de CO, mas favorece a formação de maiores cadeias carbônicas. Por apresentar um sensível deslocamento para formação de hidrocarbonetos com maior cadeia, possuir maior estabilidade térmica e boa atividade, a amostra Cu-Mg-Fe auto-ativada e reagida a 280°C mostrou os resultados mais interessantes nas condições empregadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

BAHOME, M. C.; JEWELL, L. L.; PADAYACHY, K.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; DATYE, A. K.; COVILLE, N. J. Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer-Tröpsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, Johannesburg, v. 328, p. 243–251, 2007.

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

FEIO, L.S.F.; HORI, C.E.; MATTOS, L.V.; ZANCHET, D., NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, São Carlos, v. 348, p. 183-192, 2008.

HAYAKAWA, H.; TANAKA, H.; FUJIMOTO, K. Studies on precipitated iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, Fukuoka, v. 310, p. 24–30, 2006.

KRUSE, A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Desidrogenação do etilbenzeno sobre catalisadores tipo óxidos mistos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17., 2008, Recife, Anais.

NAKHAEI POUR, A; SHAHRI, S. M. K.; BOZORGZADEH, H. R.; ZAMANI, Y.; TAVASOLI, A.; MARVAST, M. A. Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, Tehran, v. 348, p. 201–208, 2008.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; KNOECHELMANN, A.; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Comparative evaluation between steam and autothermal reforming of methane processes to produce syngas. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, Recife, v. 2, n. 1, p. 27-35, 2008.

VOSLOO, A. C. Fischer-Tropsch: a futuristic view. *Fuel Processing Technology*, Sasolburg, v. 71, p. 149-155, 2001.

WAN, H.; WU, B.; ZHANG, C.; XIANG, H.; LI, Y. Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Taiyuan v. 283, p. 33-42, 2008.