

Catalisadores Funcionais para a Produção de Hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch: Ênfase nas Rotas de Síntese

Luana do Nascimento Rocha de Paula^{1,2}, Gustavo Medeiros de Paula^{1,2}, Lídia Aparecido Branco¹, José Mansur Assaf^{1,2}, Janaina Fernandes Gomes^{1,2}

¹Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13665-905, São Carlos, SP, Brasil. janainafg@ufscar.br

²Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - INCT CAPICUA, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-900, Fortaleza, CE, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Dentro da abordagem de síntese de materiais híbridos, óxidos mistos de zircônio, háfnio e cobalto, foram sintetizados por três metodologias de síntese: via tratamento hidrotérmico, coprecipitação e derivados de MOFs, tendo em vista a formação de materiais mesoporosos e que pudessem melhorar a dispersão dos sítios ativos de cobalto (Co), o que pode possibilitar maior seletividade e conversão na síntese de hidrocarbonetos líquidos via Fischer-Tropsch (FT). Dentre os materiais sintetizados, o catalisador Co/HZ-Ureia-h apresentou maior porosidade, possibilitando maior área para o sítio ativo. Porém, quando seu perfil de TPR-H₂ foi comparado ao catalisador derivado de MOF, Co/HZ-m, foi possível observar maior consumo de H₂ e deslocamento para menores temperaturas de redução, para o catalisador derivado de MOF, evidenciando maior dispersão de Co em relação ao catalisador Co/HZ-Ureia-h.

Palavras-chave: Catalisadores de cobalto para FT, CTABr como agente porogênico, óxidos metálicos derivados de MOF.

ABSTRACT - In the context of hybrid material synthesis, mixed oxides comprising zirconium, hafnium, and cobalt were prepared using three distinct synthetic methodologies: hydrothermal treatment, co-precipitation, and metal-organic framework (MOF)-derived routes. These approaches aimed to obtain mesoporous materials capable of enhancing the dispersion of cobalt (Co) active sites, thereby potentially improving the selectivity and conversion in the production of liquid hydrocarbons via the Fischer-Tropsch (FT) synthesis. Among the synthesized catalysts, Co/HZ-Urea-h exhibited the highest porosity, which is advantageous for providing an extended surface area for the dispersion of active sites. However, when its H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR) profile was compared to that of the MOF-derived catalyst (Co/HZ-m), the latter showed a higher hydrogen consumption and a shift in the reduction peaks toward lower temperatures. These features suggest a superior cobalt dispersion in the Co/HZ-m catalyst relative to Co/HZ-Urea-h.

Keywords: Cobalt-Based Catalysts for Fischer-Tropsch (FT), CTABr as a porogenic agent, MOF-derived metal oxides.

Introdução

Catalisadores baseados em cobalto têm sido amplamente investigados em reações de Fischer-Tropsch (FT) para a produção de hidrocarbonetos devido a sua capacidade de promover a dissociação de CO e H₂, o que eleva a seletividade à produtos C₅₊ (1). Esses produtos, por sua vez, podem atuar como precursores de gasolina e querosene de aviação, minimizando o consumo de combustíveis advindos de fontes-fósseis (1,2). Em geral, para essas reações o Co metálico se apresenta como mais ativo na maioria dos suportes, porém a dificuldade de dispersão desses sítios bem como a sinterização das partículas após ciclos de reação costumam ser entraves para esses catalisadores ocasionando menor estabilidade catalítica (1-3). O suporte, bem como o método de síntese desses catalisadores podem propiciar alterações vantajosas que minimizem esses problemas (2-3). Pensando nisso, esse trabalho busca comparar diferentes metodologias de sínteses de catalisadores que possam favorecer a dispersão do Co em sua superfície.

Experimental

Síntese dos óxidos derivados da MOF UiO-66

A síntese da MOF UiO-66 foi realizada via rota solvotérmica, adaptada de (4), com proporção molar entre Hf/Zr= 0,11, utilizados como centros metálicos. A UiO-66 foi calcinada à 500 °C/5h para a formação do óxido derivado de MOF (HF-m). Após a preparação do suporte, a carga de 15% de Cobalto (m/m) foi adicionada, via impregnação úmida, dando origem aos catalisadores Co/HF-m.

Síntese dos óxidos via coprecipitação e tratamento hidrotérmico

A síntese dos óxidos mistos de Hf, Zr e Co foi realizada via coprecipitação (25 °C/24h), adaptada de (5), utilizando como agente precipitante o NaOH, e via tratamento hidrotérmico (100 °C/24h), adaptada de (3,5), utilizando NaOH e ureia como agentes precipitantes. Em todas as sínteses, o CTA foi utilizado como agente porogênico e as proporções molares de Hf/Zr se mantiveram fixas, assim como a carga mássica de Co.

Caracterizações

Os catalisadores foram analisados por difratometria de raios X (DRX), microscopia de varredura (MEV), fiissorção de N_2 , e análise termogravimétrica (TGA) para avaliar sua estrutura, morfologia e propriedades texturais. Eles também foram analisados por redução por temperatura programada (RTP- H_2) para avaliar seus perfis de redutibilidade.

Resultados e Discussão

Os difratogramas dos materiais calcinados, Figura 1a, indicam a formação de uma estrutura cristalina com fases mistas (3-5) de HfO_2 , ZrO_2 e Co_3O_4 para os diferentes métodos de síntese enquanto os termogramas dos materiais não calcinados, Figura 1b, indicam que o material sintetizado via tratamento hidrotérmico com ureia, Co/HZ-Ureia-h, apresentou maior teor de orgânicos, provenientes do CTABr, o que pode aumentar a porosidade dos materiais sintetizados. Esses resultados foram corroborados pelas análises de fiissorção, que descreveram a formação de óxidos mesoporosos, com S_{BET} entre 72-134 m^2/g e tamanho de poro entre 3-6 nm, indicando a presença de mesoporos estreitos para todos os óxidos calcinados, em especial para o catalisador Co/HZ-Ureia-h, que também obteve maior área superficial.

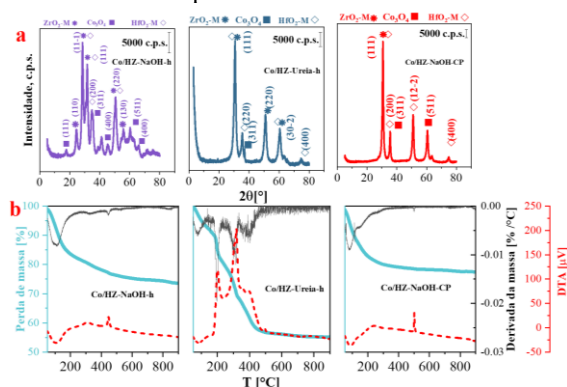


Figura 1. DRX (a) dos catalisadores calcinados e termogramas (b), em atmosfera oxidante, dos catalisadores não-calcinados.

A Figura 2 apresenta as imagens de microscopia dos catalisadores, após a calcinação.

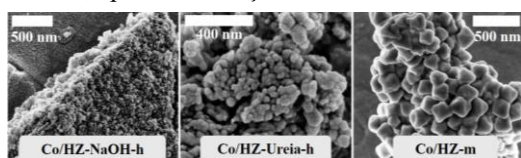


Figura 2. Imagens de MEV dos catalisadores calcinados.

Os materiais sintetizados via rota hidrotérmica, Co/HZ-NaOH-h e Co/HZ-Ureia-h, apresentaram aglomerados de nanopartículas sem um formato definido. O catalisador Co/HZ-m apresentou cristais octaédricos, característicos da UiO-66, porém com deformação uma vez que, o ligante orgânico oriundo da síntese foi retirado após a calcinação.

A Figura 3 apresenta os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores sintetizados por rota hidrotérmica e derivado de MOF.

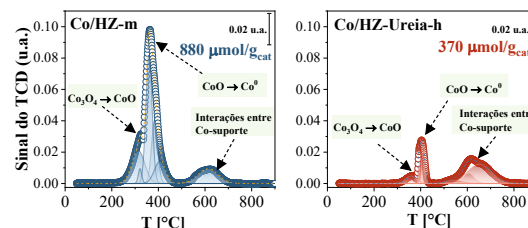


Figura 3. Perfis de RTP- H_2 dos catalisadores sintetizados.

Observou-se para ambos os materiais, semelhança entre os perfis de redutibilidade, onde o primeiro pico (313 e 357 °C) está associado à redução da espécie Co_3O_4 para CoO e o pico subsequente (360 e 400 °C), é associado à redução de CoO para Co^0 . Por outro lado, o pico localizado na região próxima de 600 °C é proveniente da forte interação dos íons $Co^{\delta+}$ e o suporte, dificultando sua redução (3). O catalisador Co/HZ-m apresentou um consumo de H_2 cerca de duas vezes superior ao catalisador Co/HZ-Ureia-h além de menor temperatura de redução para o Co, dando indícios de maior dispersão de espécies ativas desse sítio metálico, nas mesmas condições, essencial para a potencializar a reação de FT para hidrocarbonetos líquidos.

Conclusões

Dentre os catalisadores sintetizados via tratamento hidrotérmico e coprecipitação foi possível observar que a rota hidrotérmica com o uso de ureia como agente precipitante apresentou maior teor de orgânicos (CTABr) o que favoreceu a formação de mesoporos. Porém, comparando os perfis de redução, o suporte derivado da UiO-66 possibilitou o decréscimo da temperatura de redução do Co, em comparação ao catalisador sintetizado via rota hidrotérmica, dando indícios de maior dispersão do Co, o que pode ser mais bem explorado em etapas posteriores de reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do FINEP, INCT - CAPICUA; CNPq, ANP, FAPESP e MCTI, por meio do PRH-39.1 (2022/10615-1) e CAPES – Código de Financiamento 001.

Referências

1. C. Scarfiello, et al., *Journal of Catalysis* **2023**, 428, 115202.
2. A. Ghogia, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, 114, 452-461.
3. Y. Zhou, et al., *ACS Catalysis* **2021**, 11, 7099-7113.
4. L. Hao, et al., *Chemical Communications* **2018**, 54, 11817-11820.
5. A. Ramados, K. Karthikeyan, and Sang Jae Kim, *Materials Letters* **2012**, 75, 215-217.