Estudo de catalisadores Fe suportado em HZSM-5 para a síntese de Fischer-Tropsch.

Lucas A. Silva1, Vilma Heczko2, Martin Schmal1, Rita M. B. Alves1, Pedro H. C. Camargo2, Reinaldo Giudici1.

1lucas13.silva@usp.br, Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Química.

 2Univertsity of Helsinki, Chemistry Department.

Resumo/Abstract

RESUMO - A síntese de Fischer-Tropsch (FT) consiste na conversão catalítica de CO e H2 em hidrocarbonetos e surge como uma alternativa ao uso de fontes fósseis para a produção de combustíveis sintéticos e químicos de valor agregado. Neste estudo, realizou-se a síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores bifuncionais de Fe/HZSM-5 para a síntese de FT. Os catalisadores apresentaram conversão de CO crescente com um aumento da temperatura, atingindo um valor máximo de 86%. O catalisador Fe/HZSM-5 preparado por impregnação seca apresentou uma seletividade de 27% para hidrocarbonetos líquidos (C5-C8) e de 48% para hidrocarbonetos leves (C2-C4).

*Palavras-chave: Fischer-Tropsch, zeólita, ferro, gas-to-liquids, captura e utilização de carbono.*

ABSTRACT – The Fischer-Tropsch (FT) synthesis involves the catalytic conversion of CO and H2 into hydrocarbons and emerges as an alternative to the use of fossil sources to produce synthetic fuels and value-added chemicals. In this study, the synthesis, characterization, and catalytic evaluation of Fe/HZSM-5 bifunctional catalysts for FT synthesis were carried out. The catalysts exhibited increasing CO conversion with a rise in temperature, reaching a maximum value of 86%. The Fe/HZSM-5 catalyst prepared through dry impregnation showed a selectivity of 27% for liquid hydrocarbons (C5-C8) and 48% for light hydrocarbons (C2-C4).

*Keywords: Fischer-Tropsch, zeolite, iron, gas-to-liquids, carbon capture and use.*

## Introdução

O aumento das emissões de CO2 e a demanda crescente por energia nos últimos anos têm sido temas constantes de debate em países ao redor o mundo. Assim, tecnologias de captura e uso de carbono (CCU) despontam como uma alternativa promissora ao uso de fontes fósseis de energia para a geração de combustíveis e produtos químicos de valor agregado. A síntese de Fischer-Tropsch (FT) consiste na conversão catalítica de CO e H2 em hidrocarbonetos de diferentes tamanhos (eq. 1) e é atualmente uma etapa intermediária dos processos *gas-to-liquids* (GTL)(1).

$$\left(2n+1\right)H\_{2}+nCO \rightarrow C\_{n}H\_{2n+2}+ nH\_{2}O [1]$$

Apesar do potencial para a produção de combustíveis sintéticos, a síntese de FT apresenta desafios relativos à conversão de CO e principalmente à seletividade dos produtos, os quais dependem das condições de operação e do tipo de catalisador utilizado. Durante a síntese, podem ser formados hidrocarbonetos de diferentes tamanhos e isômeros, além de compostos oxigenados, metano e CO2, a partir da reação paralela de *water-gas-shift* (WGS). Catalisadores de Fe e Co suportados em zeólitas são conhecidos como bifuncionais para a síntese de Fischer-Tropsch, pois apresentam sítios metálicos para crescimento das cadeias carbônicas e sítios ácidos que catalisam reações secundárias, como craqueamento e oligomerização(2). Assim, nanopartículas metálicas suportadas em aluminossilicatos estruturados surgem como uma alternativa de catalisadores para a reação de FT, com potencial de alta conversão de CO e seletividade para hidrocarbonetos.

## Experimental

*Síntese de catalisadores*

Os catalisadores de Fe/HZSM-5 (SiO2/Al2O3 = 91) foram preparados por métodos de impregnação seca e mistura física, conforme(3). As partículas de Fe3O4 foram sintetizadas por precipitação com NaOH a partir de uma solução de FeCl2\*4H2O, FeCl3\*6H2O e HCl(3). Para o método de impregnação seca, sucessivos ciclos de impregnação-secagem de 25 minutos a 60°C foram realizados com o suporte HZSM-5 e uma solução de Fe3O4 (50 mg/ml). Para o método de mistura física, as partículas sólidas de Fe3O4 foram homogeneizadas mecanicamente com suporte em almofariz. Os catalisadores foram calcinados a 550°C por 4 horas em fluxo de ar.

*Caracterização de catalisadores*

Os catalisadores foram caracterizados por meio das técnicas de Difração de raios-X (DRX) e Microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

*Avaliação catalítica.*

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo modelo Microactivity-Effi - PID acoplado a um cromatógrafo. Inicialmente, o catalisador foi reduzido sob fluxo de H2 a 450°C por 4 horas e em seguida, o reator foi condicionado para a temperatura (280-350°C) e pressão de reação (20 Bar) com um WHSV de 6880 ml.g-1h-1 de CO e H2 em uma razão de alimentação H2/CO de 2:1.

## Resultados e Discussão

 Os resultados de caracterização por TEM e DRX são apresentados na Figura 1 e os testes catalíticos com os catalisadores FeZ91DI e FeZ91PM são apresentados nas Figura 2 e Figura 3.



**Figura 1.** Análises de DRX e TEM dos catalisadores FeZ91DI e FeZ91PM.

Os resultados da análise de DRX mostraram picos referentes à estrutura cristalina da HZSM-5 para ambos os catalisadores preparados. Esses resultados indicaram uma estabilidade na estrutura do suporte após a incorporação do ferro e a etapa de calcinação. Já os picos referentes à fase metálica indicaram a presença de Fe2O3, o que mostra oxidação das partículas de Fe3O4 para Fe2O3 durante a etapa de calcinação. Os resultados da análise de TEM indicaram uma distribuição heterogênea das partículas no suporte, com regiões de partículas aglomeradas e outras dispersas. O catalisador FeZ91PM apresentou partículas de 5 a 45nm, com tamanho médio 23nm, enquanto o catalisador Fe-Z91DI partículas entre 5 e 35nm, com tamanho médio 18nm. A diferença observada nos tamanhos médios das partículas reflete a influência dos métodos de síntese na dispersão metálica sobre o suporte, como reportado(4).

 

**Figura 2.** Testes de atividade catalítica para síntese FT. A) FeZ91DI, B) FeZ91PM.

Ambos os catalisadores apresentaram maior conversão com o aumento da temperatura. Esse comportamento está associado a uma taxa maior de dissociação da molécula de CO nos sítios ativos. Além disso, o catalisador preparado por impregnação, Fe-Z91DI, alcançou uma conversão de CO de 86% a 350°C, enquanto o catalisador preparado por mistura física, Fe-Z91PM, uma conversão de 77%. Por fim, ao reduzir a temperatura após os testes, ambos os catalisadores perderam atividade, o que pode ser atribuído à transformação das fases ativas de Fe (carbetos) em fases oxidadas e à formação de coque nas zeólitas.



**Figura 3.**Testes catalíticos com o catalisador FeZ91DI. Resultados de conversão de CO, seletividade de CO2 e de hidrocarbonetos.

Os resultados de seletividade demonstraram que o catalisador FeZ91DI apresentou atividade catalítica estável e maior formação de hidrocarbonetos C2-C4, com seletividade de 48-54%, e hidrocarbonetos líquidos na faixa da gasolina, C5-C8, com seletividade de 25-27%, seguidos por CH4, com 19-22%. Além disso, notou-se que o aumento da temperatura em 20°C favoreceu a seletividade de CO2, formado por meio da reação paralela WGS.

## Conclusões

 Os resultados demonstraram estabilidade da HZSM-5 após a incorporação do Fe e a influência dos métodos de síntese na dispersão do metal. O aumento da temperatura favoreceu a conversão do CO. Observou-se também maior seletividade para hidrocarbonetos leves e líquidos na faixa da gasolina, com baixa desativação ao longo da reação. Assim, este estudo apresenta resultados que servem como base para a otimização de catalisadores bifuncionais e de condições de reação para a síntese de FT.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) sob os processos n° 2021/05329-7 e 2022/07813-6 e o suporte da *European Union’s Horizon 2020 research and innovation* sob o processo n° 101022633.

## Referências

1. P.K. Gupta; V. Kumar; S. Maity, *J. of Chemical Technology & Biotechnology*. **2021** 96(4), 853-868.
2. A.V. Karre; D. B. Dadyburjor, *Chemical Engineering Communications*. **2022** 209(7) 967-987.
3. J. Wei et al., *Nature communications*. **2017** 8(1), 15174.
4. P. Munnik; P.E.D. Jongh; K.P.D. Jong, *Chemical Reviews*. **2015** 115(14), 6687-6718.