UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRÉ TEODÓSIO DE SOUZA RIBEIRO

CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH MODIFICADOS MEDIANTE TRATAMENTO ÁCIDO E ADIÇÃO DE COMPOSTO QUELANTE

Recife
2016

ANDRÉ TEODÓSIO DE SOUZA RIBEIRO

CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH MODIFICADOS MEDIANTE TRATAMENTO ÁCIDO E ADIÇÃO DE COMPOSTO QUELANTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos
Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise
Orientador: Luciano Costa Almeida
Coorientadora: Giovanna Machado

Recife
2016

Catalogação na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

R484c Ribeiro, André Teodósio de Souza.
Catalisadores de Fischer-Tropsch modificados mediante tratamento ácido e adição de composto quelante / André Teodósio de Souza Ribeiro - 2016.
133folhas. Il.; Tab.; Abr.; Sig.; e Simb.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.
Coorientadora: Profa. Dra. Giovanna Machado.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências, Anexos e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Síntese de Fischer-Tropsch.
3. Catalisador à base de cobalto. 4. Sacarose. 5. Tratamento ácido.
I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Machado, Giovanna (Coorientador).
III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.) BCTG/2017 - 96

ANDRE TEODOSIO DE SOUZA RIBEIRO

CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH MODIFICADOS MEDIANTE TRATAMENTO ÁCIDO E ADIÇÃO DE COMPOSTO QUELANTE

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 11 de novembro de 2016 pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes membros:

_____

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ-UFPE
(Orientador)

_____

Profa. Dra. Giovanna Machado/CETENE-MCTI
(Co-orientadora)

_____

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

_____

Prof. Dr. Jose Geraldo de Andrade Pacheco Filho/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

_____

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva/DEQ-UFPE
(Examinador Externo)

A minha mãe, Olga, por todos os ensinamentos e confiança que depositou em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as graças e conforto nos momentos de dificuldade.

A minha mãe, Olga, por todo sacrifício, confiança, apoio, comprometimento, incentivo, demonstração de exemplo a ser seguido e amor incondicional, pois devo muito do que sou aos seus ensinamentos. Amo muito a senhora!

Ao meu pai, Tibúrcio, por todo incentivo e ensinamentos.

Ao meu tio Souza, pelo exemplo de profissional e ensinamentos.

A minha vó, Geni, por todo carinho e cumplicidade.

Aos meus amigos por todos os momentos de alegria que vivemos, pelo apoio e a todos que passaram pela minha vida e contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador, professor Luciano Almeida, por ter acreditado em mim, pelos conselhos, incentivo e apoio nos momentos de dificuldade pelos quais passei nesse período. Cresci muito com o senhor e quero continuar crescendo.

À professora Giovanna Machado pelos esclarecimentos, ensinamentos e por disponibilizar o Laboratório de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) para a realização de experimentos e caracterização dos catalisadores.

Ao grupo de pesquisa: Victor, Felipe, Larissa, Rayana e Carolina. Por todo apoio, dedicação, paciência e apoio nos momentos difíceis.

Ao professor Antônio Osimar pelos ensinamentos, dedicação, disponibilização do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), localizado na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), e grande contribuição para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) e Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo catalítico que visa a produção de hidrocarbonetos. Estes, podendo substituir seus semelhantes obtidos durante o refino do petróleo. Dentre tais produtos, destacam-se os combustíveis de alta qualidade e baixo teor de contaminantes. Logo, a busca por melhor desempenho dos catalisadores pode ser feita através de modificações das propriedades dos mesmos. Portanto, investigou-se a influência do tratamento ácido utilizando HNO_3 e da adição de sacarose sobre as propriedades e desempenho do catalisador Co-Ru/SiO_2 aplicado neste processo. As caracterizações dos catalisadores foram realizadas via Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios-X (DRX), Análise textural (BET e BJH), Redução à Temperatura Programada (RTP), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Dessorção à Temperatura Programada (DTP), Espectroscopia de Absorção Atômica e Quimissorção de H_2 e O_2. Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular diferencial de leito fixo, com relação H_2/CO = 2, a 20 bar de pressão e nas temperaturas de 260, 230, 215, 200 e 185°C. Também foi realizada a modelagem estatística avaliando o efeito do tratamento ácido sobre o rendimento em C_{5+}. Pelos resultados obtidos por DRX e quimissorção de H_2, pôde-se observar que o tratamento ácido diminuiu o diâmetro de cristal de Co, proporcionando maior dispersão aos catalisadores. Além disso, o tratamento ácido, na presença de sacarose, diminuiu a temperatura de redução dos catalisadores. Os testes catalíticos mostraram que para a temperatura de 260°C todos os catalisadores apresentaram praticamente a mesma conversão e para as demais temperaturas, notou-se que a adição de sacarose melhorou a atividade do catalisador Co-Ru/SiO_2. Pôde-se observar também que os tratamentos de 2 horas proporcionaram melhores atividades e seletividade para C_{5+}. O catalisador em pó que apresentou as melhores propriedades, atividade e seletividade foi aplicado ao micromonólito e foi observado que o catalisador estruturado apresentou menor energia de ativação do que o catalisador em pó, apresentando menor conversão nas temperaturas intermediárias e maior nas temperaturas mais baixas. Além disso, o catalisador estruturado apresentou menor seletividade para C_{5+} e maior para o metano.

Palavras-chave: Síntese de Fischer-Tropsch. Catalisador à base de cobalto. Sacarose. Tratamento ácido.

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a catalytic process that aim at the production of hydrocarbons, which can substitute the products obtained from oil refining. Among these products, the fuels of high quality and low contaminant level are remarkable. Therefore, the pursuit of better performance catalysts can be made by modifications of the properties of them. Thus, it was investigated the influence of acid treatment with HNO_3 and the addition of sucrose on the Co-Ru/SiO_2 catalysts properties and performance in FTS. The catalysts were characterized by TGA, XRD, BET and BJH analysis, TPR, TEM, TPD, A.S.S. and H_2 and O_2 chemisorption. The catalytic tests took place in a fixed bed tubular reactor, with H_2:CO ratio of 2:1, at pressure of 20 bar and temperatures of 260, 230, 215, 200 and 185°C. The statistic modeling investigated the effect of acid treatment on C_{5+} productivity. The results obtained by XRD and H_2 chemisorption showed that the acid treatment decreased the Co crystal size, providing greater catalyst dispersion. Besides, the acid treatment in sucrose presence decreased the reduction temperature of the catalysts. The catalytic tests demonstrated that all the catalysts presented similar conversion at 260°C, however the addition of sucrose improved the catalyst activity for the other temperatures. It was also observed that the acid treatments of 2 hours increased the catalyst activity and the C_{5+} selectivity. The catalyst which presented the greater properties, activity and selectivity was applied to the micromonolith and the results showed that the structured catalyst presented lower activation energy than the powder one. Furthermore, the structured catalyst presented lower conversion at intermediate temperatures and higher conversion at bottom temperatures comparing to the powder catalyst, besides showing lower C_{5+} selectivity and higher methane one.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis. Co based catalyst. Sucrose. Acid treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seletividade dos hidrocarbonetos em função da probabilidade de crescimento da cadeia α..... 26

Figura 2 - Sistema estruturado..... 46

Figura 3 - Sistema para *washcoating*..... 47

Figura 4 - Esquema da unidade de Fischer-Tropsch..... 48

Figura 5 - Análise de TG e DTG dos precursores dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60..... 51

Figura 6 - Espectros de DRX dos suportes (a) SiO_2, (b) SiO_2-2-30, (c) SiO_2-2-60, (d) SiO_2-4-30, (e) SiO_2-4-60..... 52

Figura 7 - Espectros de DRX dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30, (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60..... 53

Figura 8 - Isotermas dos suportes e seus respectivos catalisadores..... 55

Figura 9 - Espectros de RTP de dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30, (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60 e (g) que apresentaram a menor e a maior temperatura de redução..... 59

Figura 10 - Imagens de MET e histogramas dos diâmetros dos cristais de Co_3O_4 dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30, (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60..... 61

Figura 11 - Termogramas obtidos pela DTP-NH_3 dos suportes catalíticos..... 64

Figura 12 - Termogramas obtidos pela DTP-NH_3 dos catalisadores..... 65

Figura 13 - Tempo de reação x Conversão de CO dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60. 70

Figura 14 - Gráficos da energia de ativação aparente obtidos a partir da equação de Arrhenius..... 71

Figura 15 - Gráficos da Seletividade de CO_2 x Conversão de CO para todas as temperaturas de reação dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60..... 74

Figura 16 - Gráficos da Seletividade de CH_4 x Conversão de CO para todas as temperaturas de reação dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60..... 76

Figura 17 - Gráficos da Seletividade de C_{5+} x Conversão de CO para todas as temperaturas de reação dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60..... 77

Figura 18 - Diagrama para interpretação conjunta das respostas..... 82

Figura 19 - Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2..... 83

Figura 20 - Tempo de reação x Conversão de CO do catalisador estruturado Co-Ru/SiO_2-S-2-60..... 84

Figura 21 - Gráfico da energia de ativação aparente do catalisador estruturado Co-Ru/SiO_2-S-2-60 obtido a partir da equação de Arhenius..... 85

Figura 22 - Gráficos da Seletividade de (a) CO_2, (b) CH_4 e (c) C_{5+} x Conversão de CO do catalisador estruturado Co-Ru/SiO_2-S-2-60..... 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Planejamento fatorial 2^2 do tratamento ácido..... 40

Tabela 2- Diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4, Co^0 e dispersão dos catalisadores..... 53

Tabela 3- Propriedades texturais dos suportes e catalisadores..... 56

Tabela 4- Diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4 e de Co^0 obtidos por MET 63

Tabela 5- Áreas dos picos e acidez dos suportes e catalisadores..... 66

Tabela 6- Concentração mássica de Co nos catalisadores..... 67

Tabela 7- Resultados da Quimissorção de H_2 e O_2..... 67

Tabela 8- Energia de ativação aparente dos catalisadores..... 72

Tabela 9- Resultados do estado estacionário das reações de Fischer-Tropsch..... 79

Tabela 10- Matriz de planejamento fatorial 2^2..... 81

Tabela 11- Conversão de CO e Seletividade dos catalisadores em pó e estruturado no Estado Estacionário..... 87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer-Emmett-Teller – Modelo para o Cálculo da Área Superficial Específica dos Sólidos Porosos
BJH	Barrett-Joyner-Halenda – Modelo para Determinação de Parâmetros Texturais dos Sólidos Porosos
BTL	*Biomass-to-liquid*
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CNTs	*Carbon nanotubes*
CTL	*Coal-to-liquid*
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Análise Derivada Termogravimétrica
DTP	Dessorção à Temperatura Programada
Ea	Energia de ativação aparente
ExxonMobil	Exxon Mobil Corporation
Fecralloy	Liga metálica composta por ferro, cromo, alumínio, ítrio e zircônio
GHSV	*Gas Hourly Space Velocity*
GTL	*Gas-to-liquid*
GULF	Gulf Oil
HCs	Hidrocarbonetos
ICSD	*Inorganic Crystal Structure Database*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
PID	Proporcional-Integral-Derivativo
RTP	Redução à Temperatura Programada

SASOL	*South African Coal, Oil and Gas Corporation*
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
SHELL	Royal Dutch Shell
TCD	*Thermal Conductivity Detector*
TG	Análise Termogravimétrica
WGS	Reação de *Water-Gas-Shift*

LISTA DE SÍMBOLOS

$-(CH_2)-$	Monômero da reação de Fischer-Tropsch
m_{SiO_2}	Massa de sílica
$\beta_{1/2}$	Largura à meia altura
°C	Unidade de temperatura
$°C.min^{-1}$	Unidade da taxa de aquecimento
µ	Concentração da solução ácida do tratamento
µmHg	Unidade de pressão
Ag	Prata
Al_2O_3	Alumina
Al-MCM-41	Tipo de zeólita
atm	Unidade de pressão
Au	Ouro
bar	Unidade de pressão
C	Concentração
C_1	Hidrocarboneto com um carbono
C_{12-18}	Hidrocarbonetos que apresentam de doze a dezoito átomos de carbono
C_{14+}	Hidrocarbonetos com catorze ou mais carbonos
C_2-C_4	Hidrocarbonetos leves (etano, propano e butano)
C_{5+}	Hidrocarbonetos com cinco ou mais átomos de carbono
C_{50}	Hidrocarboneto com cinquenta carbonos
C_{5-18}	Hidrocarbonetos que apresentam de cinco a dezoito átomos de carbono
C_6	Hidrocarboneto com seis carbonos
CH_4	Metano
$cm^3.g^{-1}$	Unidade de volume específico
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono

Co^0	Cobalto metálico
CO_2	Dióxido de carbono
Co^{2+}	Íon cobalto
Co_3O_4	Óxido de cobalto (III)
$CoAl_2O_4$	Óxido misto de cobalto e alumínio
$CoMnO_x$	Óxido misto de cobalto e manganês
CoO	Óxido de cobalto (II)
$CoSiO_3$	Silicato de cobalto
Cu	Cobre
D	Dispersão do cobalto metálico calculada por DRX
d	Diâmetro de partícula do cobalto metálico calculado por DRX
D_p	Diâmetro de partícula de catalisador
f	Massa de sacarose
Fe	Ferro
h	Unidade de tempo
H_2	Hidrogênio
H_2/CO	Relação molar entre hidrogênio e monóxido de carbono
H_2O/H_2	Relação molar entre água e hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
He	Hélio
HF	Ácido fluorídrico
HNO_3	Ácido nítrico
INT-MM1	Tipo de zeólita
Ir	Irídio
K	Potássio
k	Atividade catalítica
$KJ.mol^{-1}$	Unidade da energia de ativação aparente
La	Lantânio
M	Molar

m_{Co}	Massa de cobalto
mg	Unidade de massa
$mg.s^{-1}$	Unidade de DTG
mL	Unidade de volume
$mL.min^{-1}.g_{cat}^{-1}$	Unidade da velocidade espacial
m_n	Fração molar do produto com n átomos de carbono
Mn	Manganês
m_{n-1}	Fração molar do produto com n-1 átomos de carbono
m_{Ru}	Massa de rutênio
m_T	Massa total de catalisador
N	Nitrogênio
N_2	Nitrogênio
NH_3	Amônia
Ni	Níquel
nm	Unidade de comprimento em nanômetros
O_2	Oxigênio
P	Fósforo
P/P_0	Pressão relativa
Pd	Paládio
Pt	Platina
Re	Rênio
Rh	Ródio
Ru	Rutênio
Ru^0	Rutênio metálico
RuO_2	Dióxido de rutênio
s	Sítio ativo
SBA-15	Tipo de zeólita
S_{BET}	Área superficial específica
SiC	Carbeto de silício

SiF_4	Tetrafluoreto de silício
SiO_2	Sílica
T	Tempo
TiO_2	Titânia
V_p	Volume de poros
W	Tungstênio
w	Número de moles de sacarose
W_n	Fração mássica do produto com n átmos de carbono
x	Massa de nitrato de Co hexahidratado
x_1	Efeito principal da modelagem estatística para o tempo de tratamento
x_2	Efeito principal da modelagem estatística para a concentração do tratamento
y	Volume da solução de rutênio
y_e	Estimativa do rendimento para C_{5+}
z	Número de mols de Co
Zn	Zinco
ZrO_2	Zircônia
ZSM-5	Tipo de zeólita
α	Probabilidade de crescimento de cadeia
θ	Ângulo do pico
λ	Comprimento de onda
τ	Tempo de tratamento ácido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 22
2.1 HISTÓRIA DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH 22
2.2 REAÇÃO E CINÉTICA DE FT 23
2.3 REATORES PARA SFT 26
2.4 CATALISADORES 29
2.4.1 Introdução 29
2.4.2 Catalisador de Co para SFT. 30
2.4.3 Modificadores de desempenho de catalisadores para FT 31
2.4.3.1 Promotores 31
2.4.3.2 Adição de compostos quelantes 33
2.4.3.3 Tratamento ácido 35
2.4.4 Outros fatores importantes na síntese de Fischer-Tropsch 37
3 METODOLOGIA 39
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ 39
3.1.1 Tratamento do suporte 39
3.1.2 Impregnação dos metais 40
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 40
3.2.1 Análise termogravimétrica (TG) 41
3.2.2 Difração de Raios-X (DRX) 41
3.2.3 Análise textural (BET) 42
3.2.4 Redução à Temperatura Programada (RTP) 43
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 43
3.2.6 Dessorção à Temperatura Programada de NH_3 (DTP-NH_3) 43
3.2.7 Espectroscopia de Absorção Atômica 44
3.2.8 Quimissorção de H_2 e O_2 45
3.3 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR ESTRUTURADO 46
3.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA 48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 50
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 50
4.1.1 Análise Termogravimétrica 50
4.1.2 Difração de Raios-X 51

4.1.3 **Análise das propriedades texturais**..... 54
4.1.4 **Redução à Temperatura Programada**..... 58
4.1.5 **Microscopia Eletrônica de Transmissão**..... 60
4.1.6 **Dessorção à Temperatura Programada de NH_3**..... 63
4.1.7 **Espectroscopia de Absorção Atômica**..... 66
4.1.8 **Quimissorção de H_2 e O_2**..... 67
4.2 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH..... 68
4.2.1 **Conversão de CO**..... 69
4.2.2 **Energia de ativação aparente**..... 71
4.2.3 **Seletividade**..... 73
4.2.4 **Modelagem estatística**..... 80
4.2.5 **Catalisador estruturado**..... 84
5 **CONCLUSÃO**..... 88
REFERÊNCIAS..... 90
APÊNDICES..... 99
ANEXOS..... 131

1 INTRODUÇÃO

O processo catalítico vem sendo utilizado há mais de 2000 anos, tendo suas primeiras aplicações sido observadas na produção de vinho, pão e queijo. A princípio, utilizava-se uma pequena quantidade de uma batelada prévia para realizar a batelada propriamente dita. Este tipo de processo apresentou uma maior evolução, quando Berzelius, no ano de 1835, observou que alguns químicos antecedentes sugeriram que pequenas porções de uma substância de origem distinta poderiam influenciar a trajetória das reações químicas, os catalisadores. Esse conceito foi ampliado por Ostwald em 1894, que definiu catalisador como sendo uma substância que aumenta a velocidade das reações químicas sem ser consumido. As suas principais aplicações são em processos químicos, como produção de amônia e síntese de Fischer-Tropsch (SFT), e nas refinarias de petróleo (FOGLER, 2009).

A síntese de Fischer-Tropsch constitui uma maneira alternativa de se obter os derivados do petróleo, com destaque para o óleo diesel, combustível de maior demanda nacional. Esse processo consiste na transformação de gás de síntese (*syngas*) em hidrocarbonetos, os quais serão empregados como gasolina e óleo diesel, principalmente. O *syngas* é formado por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2) e pode ser obtido pela queima do carvão, do gás natural ou da biomassa. Portanto, a síntese de Fischer-Tropsch pode ser realizada através de três tipos de tecnologias diferentes: *coal-to-liquid* (CTL), *gas-to-liquid* (GTL) e *biomass-to-liquid* (BTL). Essas classificações estão relacionadas com a forma de obtenção do gás de síntese, ou seja, CTL se refere ao gás oriundo do carvão, ao passo que GTL se refere ao gás decorrente do gás natural e, por último, BTL faz alusão ao gás proveniente da biomassa (HUFFMAN, 2011; JACOBS *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2014).

A grande vantagem que esse processo apresenta em comparação com o óleo diesel obtido nas refinarias de petróleo consiste no fato de seu produto apresentar elevado número de cetano, que consiste na medida indireta do intervalo de tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão, e no baixo teor de contaminantes que esse óleo diesel apresenta (PARNIAN *et al.*, 2014; FARAH, 2012). Todavia, por ser um processo catalítico, a SFT necessita de catalisadores eficientes, apresentando elevadas atividade e seletividade, por exemplo, de modo que possa se tornar um processo economicamente viável.

Os catalisadores mais utilizados na SFT possuem em sua composição metais de transição, dentre eles, destacam-se o cobalto (Co), o ferro (Fe) e o rutênio (Ru). O Ru é quem apresenta o melhor desempenho, porém seu elevado custo se torna uma dificuldade para o seu emprego. Os catalisadores de Fe apresentam uma menor atividade e maior seletividade para *Water-Gas-Shift* (WGS), prejudicando o desempenho do processo de Fischer-Tropsch, além de necessitar de uma temperatura de reação mais elevada. Por essas razões, o Co é o metal mais utilizado na SFT, além de ser mais resistente à desativação, ter elevada seletividade para hidrocarbonetos lineares e apresentar alta atividade para esse processo (PARNIAN *et al.*, 2014; FU e LI, 2015).

Com o intuito de melhorar o desempenho dos catalisadores para um processo catalítico em geral, como aumentar a atividade, a dispersão e a seletividade, são realizadas algumas modificações nas formulações dos catalisadores. Essas modificações podem ser promovidas através da utilização de um determinado suporte, da adição de um promotor ou de substâncias formadoras de complexos quelantes, ou até mesmo através de tratamentos. Na SFT, os suportes mais utilizados são a alumina (Al_2O_3), a sílica (SiO_2), a titânia (TiO_2) e materiais de carbono. A alumina proporciona uma maior estabilidade dos aglomerados de Co, aumentando o tempo de vida do catalisador, porém apresenta uma forte interação metal-suporte, dificultando a redução do óxido de Co. Essa interação se torna mais fraca quando o suporte utilizado é a sílica (SHIMURA *et al.*, 2015). Alguns autores passaram a utilizar compostos quelantes na preparação dos catalisadores, pois observaram que estes compostos aprimoraram a dispersão dos mesmos, incrementando a atividade catalítica.

A acidez dos suportes vem se destacando na SFT em estudos realizados recentemente. Essa característica pode ser avaliada através de tratamento ácido ou do emprego de zeólitas como suporte, já que apresentam características ácidas. Com relação ao tratamento ácido, os ácidos mais utilizados são o nítrico e o cítrico. Além de aumentar a dispersão da fase ativa, devido à redução do tamanho da partícula do metal, o tratamento pode promover um aumento na conversão, na atividade catalítica e na seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa. A redutibilidade, o número de sítios ativos e o grau de grafitização – esse último no caso de catalisadores suportados em nanotubos de carbono – também podem ser afetados pelo tratamento ácido. Dessa forma, verifica-se que as características ácidas dos suportes para a SFT influenciam diversas propriedades do catalisador.

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência da adição de sacarose e da acidez do suporte, através do tratamento ácido da sílica, no desempenho do catalisador de Co promovido por Ru. Para que este objetivo fosse alcançado, foi necessário:

- Preparar e caracterizar os suportes modificados mediante tratamento ácido;
- Preparar e caracterizar os catalisadores à base de cobalto, suportados em sílica e com a adição de Ru como promotor;
- Obter o catalisador em pó que apresentou o melhor desempenho catalítico, em termos de atividade e seletividade para C_{5+}, através do planejamento fatorial das variáveis tempo e concentração do tratamento;
- Construir o microrreator utilizado na SFT e aplicar o melhor catalisador em pó ao sistema estruturado;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores em pó utilizados no reator convencional em comparação com o catalisador empregado no reator de microcanais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRIA DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Nas últimas décadas, vem ocorrendo uma busca incessante por novas tecnologias para a produção de energia alternativa, já que os combustíveis fósseis constituem uma fonte de energia não renovável e poluem o meio ambiente. Uma dessas alternativas é a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), que produz hidrocarbonetos líquidos e ceras através do gás de síntese, composto por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2). Pode-se dizer que é um processo relativamente novo se comparado a outros processos mais difundidos, como a produção de sabão, que foi inventado pelos fenícios há mais de 2000 anos (WOLF, PARISH e HON, 2012).

O desenvolvimento da SFT teve início no começo do século XX e pode ser dividido em cinco períodos históricos: a descoberta dos catalisadores de ferro e cobalto, que vai de 1902 a 1928; o desenvolvimento comercial da SFT utilizando catalisador de cobalto, entre 1928 e 1945; a era dos catalisadores a base de ferro e da SASOL, de 1946 a 1974; a redescoberta da SFT e do cobalto, de 1975 a 1990 e, por último, o surgimento das indústrias GTL, que começou em 1990 e continua até os dias atuais (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006).

O nome desse processo se deve ao fato de dois estudiosos alemães, Frans Fischer e Hans Tropsch, terem produzido hidrocarbonetos líquidos e parafinas sólidas utilizando catalisadores a base de ferro e cobalto sob condições de temperatura entre 250°C e 300°C a uma pressão de 1 atm. Esse feito ocorreu no ano de 1925, porém o surgimento dessa nova síntese havia começado com Sebatier e Senderens em 1902, os quais descobriram que o monóxido de carbono poderia ser hidrogenado sobre catalisadores de níquel, ferro e cobalto, produzindo metano (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006).

Devido ao fato de a Alemanha não possuir reservas de petróleo e possuir muitas reservas de carvão, foi nesse país em que se desenvolveu o processo, os reatores e os catalisadores da SFT nas décadas de 1930 e de 1940. Entre os anos de 1928 e 1934, Fischer e Koch desenvolveram um catalisador a base de cobalto que seria utilizado pelas indústrias como padrão pelos próximos 12 anos. Nos anos seguintes a essa descoberta, Fischer e Pichler observaram que realizando a síntese a pressões entre 5 e 20 atm, aumentou a estabilidade do catalisador e a qualidade do produto, já que propiciou a formação de alcanos e óleo diesel de alta qualidade (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006).

A terceira fase, chamada de era do ferro e da SASOL, aconteceu entre os anos de 1946 e 1974. Essa fase compreendeu justamente o período após a II Guerra Mundial, no qual os aliados dos Estados Unidos e da Inglaterra mostraram grande interesse nos combustíveis sintéticos da Alemanha. Essa época é chamada de era do ferro, pois devido a II Guerra Mundial, tornou-se mais viável a utilização desse metal como catalisador, já que o seu custo é menor. Nesse mesmo período, a África do Sul ficou impossibilitada de importar o petróleo e seus derivados de outros países devido ao "apartheid". Portanto, foi criada a *South African Synthetic Oil Limited* (SASOL), que hoje se chama *South African Coal Oil and Gas Corporation*. Como a África do Sul apresentava muitas reservas de carvão, a SFT foi utilizada para suprir a demanda de combustível do país (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006; ALMEIDA, 2010).

Após esse período em que houve um grande crescimento e desenvolvimento das refinarias de petróleo, não havendo tanto investimento na síntese de Fischer-Tropsch, veio a crise do petróleo e, consequentemente, um maior interesse no desenvolvimento dessa tecnologia alternativa para obtenção de combustível, no que consistiu no ressurgimento da SFT, a quarta fase. Empresas como a ExxonMobil, Shell e Gulf passaram a investir em programas de pesquisa e desenvolvimento para solucionar problemas como a desativação do catalisador, de remoção de calor e de eficiência térmica na década de 1980. Através dos estudos sobre catalisadores de cobalto e dos conhecimentos adquiridos com essas pesquisas, foi possível obter um grande avanço nas tecnologias do processo da SFT (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006).

A última fase desse processo começou na década de 1990 com o surgimento das indústrias GTL (*gas-to-liquid*) e perdura até os dias atuais. As empresas Shell e SASOL foram as primeiras a construírem uma planta GTL. A primeira colocou em operação uma planta de craqueamento de cera, utilizando um catalisador à base de cobalto, enquanto a segunda construiu uma planta de conversão de gás natural em gasolina, com catalisador à base de ferro. Desde então, indústrias do mundo todo vêm construindo e aumentando a capacidade dessas plantas e estudando os mecanismos das reações químicas desse processo, que apresentam uma certa complexidade (DANCUART e STEYNBERG, 2007).

2.2 REAÇÃO E CINÉTICA DE FT

A síntese de Fischer-Tropsch consiste em uma reação de polimerização onde será formada uma mistura de hidrocarbonetos que podem ir de C_1 a C_{50}. Primeiramente, são

formados radicais –(CH_2)- e, em seguida, ocorrem as etapas da polimerização, propagação e terminação de cadeia. Os diferentes tamanhos de cadeia dependem do catalisador a ser utilizado e das condições operacionais (ALMEIDA, 2010). Essa reação de polimerização é representada abaixo:

$$2n\,H_2 + n\,CO \leftrightarrow (CH_2)_n + n\,H_2O \quad (1)$$

Porém, essa não é a única reação que ocorre durante o processo. Também ocorrem reações paralelas, que influenciam o rendimento da SFT, como por exemplo: a reação de *Water-Gas-Shift* (WGS) e a formação de coque. Algumas dessas reações estão representadas a seguir:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \quad (2)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (3)$$

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (4)$$

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad (5)$$

$$nCO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O \quad (6)$$

$$2n\,H_2 + n\,CO \leftrightarrow C_nH_{2n} + n\,H_2O \quad (7)$$

Onde as reações 2, 3, 4, 5, 6 e 7 representam a formação de metano, o processo de WGS, a formação de coque, a formação de parafinas, de álcoois e olefinas, respectivamente.

O mecanismo da SFT é um tema bastante controverso, porém ele pode ser representado pelas seguintes reações:

$$CO + s \leftrightarrow COs \quad (8)$$

$$COs + s \leftrightarrow Cs + Os \quad (9)$$

$$H_2 + 2s \leftrightarrow 2Hs \quad (10)$$

$$Os + 2Hs \rightarrow H_2O + 3s \quad (11)$$

$$Os + COs \rightarrow CO_2 + 2s \quad (12)$$

$$Cs + Hs \leftrightarrow CHs + s \quad (13)$$

$$CHs + Hs \leftrightarrow CH_2s + s \quad (14)$$

$$CH_2s + Hs \leftrightarrow CH_3s + s \quad (15)$$

$$CH_3s + Hs \rightarrow CH_4 + 2s \quad (16)$$

$$CH_3s + CH_2s \rightarrow CH_3CH_2s + s \quad (17)$$

$$CH_3CH_2s + CH_2s \rightarrow CH_3CH_2CH_2s + s \quad (18)$$

$$CH_3(CH_2)_{n-1}CH_2s + CH_2s \rightarrow CH_3(CH_2)_nCH_2s + s \quad (19)$$

$$CH_3(CH_2)_nCH_2s + s \leftrightarrow CH_3(CH_2)_{n-1}H_2C = CH_2 + 2Hs \quad (20)$$

$$CH_3(CH_2)_nCH_2s + Hs \rightarrow CH_3(CH_2)_nCH_3 + 2s \quad (21)$$

Segundo Yang *et al.* (2014), a formação dos produtos da SFT segue a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Essa distribuição é representada pela equação 22.

$$\frac{W_n}{n} = \alpha^{n-1} . (1-\alpha)^2 \quad (22)$$

Onde n é o número de átomos de carbono presentes no produto, W_n é a fração mássica do produto com n átomos de carbono e α é a probabilidade de crescimento de cadeia, que é calculado pela equação 23.

$$\alpha = \frac{m_{n-1}}{m_n} = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (23)$$

Onde m_{n-1} e m_n são as frações molares do produto com n-1 e n átomos de carbono, respectivamente, r_p é a taxa de propagação de cadeia e r_t é a taxa de terminação de cadeia.

A Figura 1 mostra a distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch em função da probabilidade de crescimento de cadeia, α.

A distribuição de ASF está relacionada com as condições operacionais e o tipo de catalisador utilizado. Quando os catalisadores da SFT são a base de ferro, rutênio e cobalto, o aumento da temperatura acarreta em uma tendência na formação de hidrocarbonetos com menor número de átomos de carbono. Ao passo que, ao aumentar a pressão ocorre uma tendência maior para a formação dos produtos mais pesados. Outro fator que também influencia é a relação H_2/CO, que provoca um aumento de hidrocarbonetos mais leves e olefinas de menor peso molecular, para valores mais elevados (DICTOR e BELL, 1986; DONNELLY e SATTERFIELD, 1989).

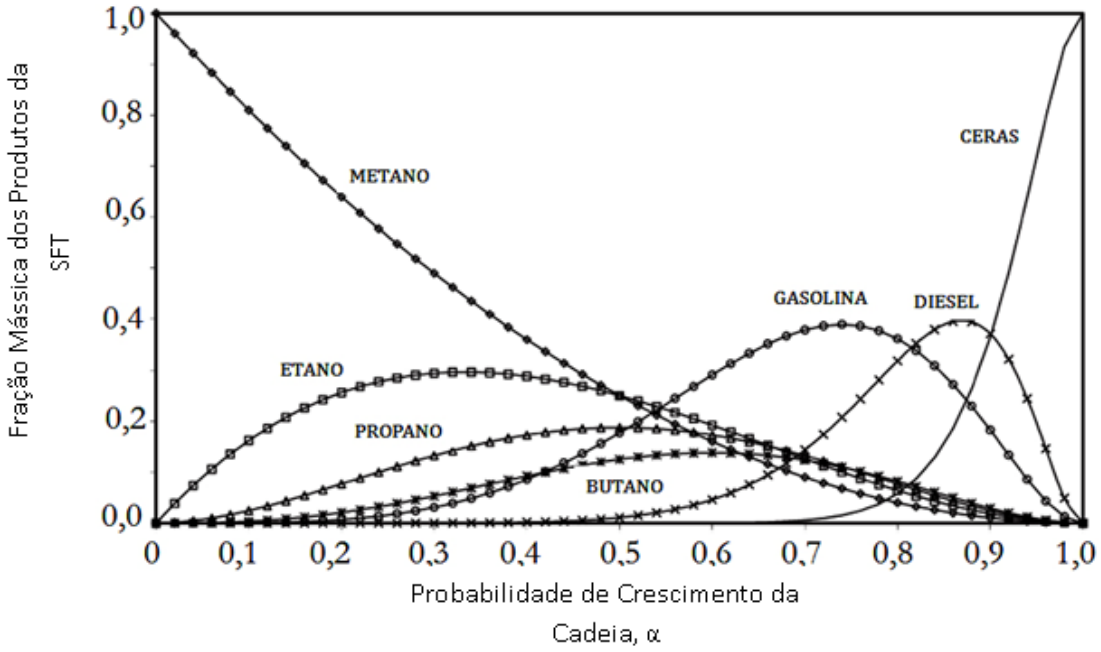


Figura 1 – Seletividade dos hidrocarbonetos em função da probabilidade de crescimento da cadeia α.
Fonte: Adaptado de ALMEIDA (2010).

2.3 REATORES PARA SFT

O processo de Fischer-Tropsch necessita de condições operacionais muito severas, como elevadas pressões. Para que essas exigências sejam minimizadas, torna-se necessária a utilização de catalisadores. Por esse motivo, o emprego de reatores de fluxo contínuo é o mais indicado. Esse tipo de reator apresenta algumas vantagens em relação ao reator em batelada, dentre elas estão o rendimento da reação, pois consegue atingir valores bem superiores aos obtidos na operação em batelada, a facilidade da manutenção e a eficiência da mistura, além de minimizar o acúmulo de resíduo (UENO *et al.*, 2014).

Dentre os reatores de fluxo contínuo para a SFT, merecem destaque os reatores de leito fixo, o de leito fluidizado e o de leito de lama. A grande vantagem do reator de leito fixo reside no fato de que atinge o maior rendimento para a maioria dos processos, porém sua maior dificuldade se encontra justamente no controle da temperatura, que vai de encontro com a elevada exotermicidade da reação de Fischer-Tropsch, podendo provocar a formação de pontos quentes. Outra desvantagem desse tipo de reator consiste na impraticabilidade da substituição do catalisador. Já para os reatores de leito fluidizado e de lama, a mistura reagente-catalisador é bastante homogênea, promovendo uma melhor distribuição de calor, evitando a formação dos pontos quentes. Além disso, a troca ou

regeneração do catalisador é bem mais prática se comparada a do reator de leito fixo. Todavia, o elevado custo do reator e do equipamento para a regeneração do catalisador pode inviabilizar a sua aplicação (FOGLER, 2009).

Devido a essas dificuldades encontradas para a operação em reatores convencionais, uma busca por alternativas tem aumentado nos últimos anos. Uma dessas alternativas estudadas são os microrreatores ou reatores de microcanais. Ying (2014) realizou um estudo sobre a utilização de reatores de microcanais de aço inoxidável para a síntese de Fischer-Tropsch em que verificou uma conversão mais elevada quando comparada a conversão de um reator de leito fixo convencional. Essa observação foi justificada pelo aumento das transferências de massa e calor dentro do microrreator. Quanto à seletividade para o metano, verificou-se uma diminuição do seu valor para a operação com o microdispositivo, devido ao melhor controle da temperatura, minimizando a ocorrência de pontos quentes.

Guettel e Turek (2009) avaliaram quatro tipos de reatores diferentes para a SFT a baixas temperaturas. Dois deles já bem difundidos no mercado – reator de leito fixo em regime gotejante e coluna de borbulhamento com leito de lama – enquanto os outros dois são menos aplicados nas indústrias – reator monolítico e microrreator. O catalisador monolítico do tipo colmeia, utilizado no referido estudo, apresenta algumas vantagens em relação aos reatores convencionais. Estes catalisadores possuem elevada área superficial, baixa perda de carga e são sistemas de fácil *scale-up*. Além de aumentar as propriedades de transferência de massa e de calor, os microdispositivos viabilizam a operação isotérmica até mesmo para processos extremamente exotérmicos (KLEMM *et al.*, 2003 *apud* GUETTEL e TUREK, 2009).

Fazendo-se a comparação entre os reatores de leito fixo com a coluna de borbulhamento, verificou-se que o segundo é mais efetivo em uma ordem de grandeza em termos de quantidade de catalisador e volume de reator, devido à menor resistência às transferências de massa externa e interna, juntamente com a operação isotérmica da coluna de borbulhamento. No entanto, a maior problemática desse tipo de reator reside na separação dos produtos líquidos do catalisador. Como apresenta uma produtividade muito similar à coluna de borbulhamento, o reator monolítico aparece como uma boa solução para esse problema. Porém, torna-se necessário um alto reciclo dos produtos líquidos, dificultando a sua aplicação em escala industrial. Com relação aos microrreatores, por um lado apresentam elevada eficiência, mas por outro, sua produtividade por volume de reator não é tão boa, devida à fina camada de catalisador.

Com isso, sua aplicação industrial ainda é um desafio para muitos estudiosos, que tentam aumentar a relação catalisador-volume de reator.

O trabalho realizado por Ermolaev *et al*. (2015) avaliou a correlação entre a modelagem matemática de um reator de leito fixo e os dados experimentais obtidos para o mesmo reator com o catalisador à base de Co em *pellet* para a reação de Fischer-Tropsch. Os parâmetros analisados foram a conversão de CO, a produtividade de C_{5+}, o perfil de temperatura e o desvio de temperatura dos pontos quentes para diversas velocidades espaciais. Quase todos os parâmetros apresentaram excelente correlação entre os dados experimentais e a modelagem, com exceção para a conversão de CO para baixas velocidades espaciais. Isto pode ter ocorrido devido ao fato da transferência de massa através do filme líquido não ter sido levada em consideração pela modelagem. Portanto, verificou-se que o modelo matemático desenvolvido neste trabalho pode ser aplicado para a realização do *scale-up* do reator de leito fixo para SFT.

Wang *et al*. (2016) estudaram o efeito da estrutura cristalina hierárquica de diferentes zeólitas nas propriedades dos catalisadores à base de Co aplicados na síntese de Fischer-Tropsch em um reator de leito fixo. Verificou-se que os suportes com maiores diâmetros de poro proporcionavam maior formação de *clusters* de Co, aumentando a redutibilidade do catalisador. O catalisador com estrutura cristalina bimodal e acidez moderada apresentou maior seletividade para $C_{5\text{-}18}$, ao passo que os catalisadores Co/ZSM-5 e Co/SBA-15 apresentaram maior seletividade para $C_{5\text{-}12}$ e $C_{12\text{-}18}$, respectivamente.

No estudo realizado por Savost'yanov *et al*. (2017), foi investigada a influência da adição de diferentes quantidades de Al_2O_3 ao catalisador Co/SiO_2 na formação de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos na SFT operada em um reator tubular de leito fixo. Os testes catalíticos demonstraram que a adição de pequenas quantidades do promotor incrementou a atividade do catalisador e a seletividade para C_{5+}. A adição de alumina também influenciou a distribuição do tamanho das partículas dos cristais de Co, estreitando a sua faixa. Portanto, constata-se que a alumina pode ser empregada como promotora de catalisadores para a SFT, tendo como vantagem o seu baixo custo.

Em outro trabalho, Ying *et al*. (2016) investigaram a influência do pré-tratamento de aluminização de um microrreator de aço inox com catalisador à base de Co, suportado em alumina e promovido por Re e tungstênio (W) na síntese de Fischer-Tropsch. O suporte metálico aluminizado apresentou microestruturas homogêneas e sem fendas, enquanto que as fendas estavam presentes no suporte que não sofreu aluminização. A

adesão do catalisador ao suporte também foi bastante incrementada pelo pré-tratamento, além de apresentar elevada área específica. A atividade do catalisador foi semelhante à atividade de outros catalisadores estruturados mais difundidos no mercado, bem como os suportes de Fecralloy.

Jermkwan *et al*. (2015) investigaram as dimensões ótimas de um reator de microcanais para aplicação de um catalisador à base de Co, suportado em alumina e promovido por Re na síntese de Fischer-Tropsch. Foi observado que para os microcanais com altura de 0,5, 0,7 e 1,0 mm, o comprimento ótimo para operação foi de 17,20; 28,49 e 48,70 mm, respectivamente.

O trabalho realizado por Almeida *et al.* (2013) avaliou a utilização de dois reatores de microcanais com diferentes massas do catalisador $CoRe/Al_2O_3$ na síntese de Fischer-Tropsch. Verificou-se que ambos os catalisadores apresentaram boa seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos, que pode ser explicado pelo excelente controle da temperatura proporcionado pelos microcanais. Foi observado também que o microrreator recoberto com a menor massa de catalisador apresentou maior seletividade para C_{5+} e maior razão olefina/parafina. Portanto, é mais indicada utilização de menor massa devido à espessura da camada de catalisador nos microcanais.

2.4 CATALISADORES

2.4.1 Introdução

Catalisadores são substâncias que facilitam a ocorrência das reações químicas, diminuindo suas energias de ativação, sem serem consumidos durante o processo. Na síntese de Fischer-Tropsch, essa função é desempenhada, geralmente, por metais de transição, com destaque para o níquel, ferro, cobalto e rutênio. Apesar de o ferro apresentar boa atividade, esse metal também apresenta elevada seletividade para a reação de WGS, não sendo interessante para a SFT, já que aumenta a quantidade de hidrogênio no sistema e, consequentemente, aumenta a relação H_2/CO, provocando uma tendência em formar hidrocarbonetos mais leves. Com relação aos catalisadores a base de Ni, estes apresentam elevada seletividade para a formação de metano, o que não é interessante, já que o gás de síntese obtido pela tecnologia GTL é proveniente deste gás. O Ru e o Co apresentam algumas semelhanças entre si, como por exemplo as baixas atividade e seletividade para WGS. Na SFT, catalisadores a base de Ru são muito mais ativos do que

os de Co, porém também são muito mais custosos. Dessa forma, os catalisadores à base de Co são os mais empregados na síntese de Fischer-Tropsch (YANG *et al*, 2014).

2.4.2 Catalisador de Co para SFT

Devido às vantagens apresentadas anteriormente e a algumas observações que ainda serão apresentadas, o catalisador de Co é o mais aplicado em pesquisas e indústrias do mundo todo. Estudiosos observaram que ocorre uma diminuição na seletividade para CH_4 e um aumento para C_{5+} com o aumento da conversão de CO quando são usados esses tipos de catalisadores em condições normais da SFT (BORG *et al*, 2007; STORSÆTER *et al*, 2005; MA *et al*, 2011; BUKUR *et al*, 2012; BOTES, 2009).

Pesquisadores realizaram um estudo onde compararam catalisadores de Co suportados em Al_2O_3, SiO_2 e TiO_2, na presença e ausência de promotor – função desempenhada pelo Re – em um reator de leito fixo e constataram o mesmo comportamento, citado anteriormente, para todos os catalisadores avaliados com a conversão de CO entre 10% e 50%. Portanto, a baixa seletividade para CH_4 e elevada seletividade para C_{5+} independe do tipo de suporte utilizado e da presença ou ausência de promotor, tornando-se uma característica intrínseca dos catalisadores a base de Co. (BORG *et al*, 2007; STORSÆTER *et al*, 2005).

Em outro estudo foi testado o catalisador 10%Co/TiO_2 em um reator contínuo de tanque agitado à pressão de 24 bar, 220°C e relação $H_2/CO = 2$, onde foi observada uma diminuição da seletividade para o metano de 15% para 7% e um aumento para C_{5+} de 80% para 91%, para conversão de CO variando entre 8% e 63%. Verificou-se que para essa mesma faixa de conversão de CO, o decréscimo da seletividade para C_2-C_4 foi de apenas 2%. Por esse motivo, o aumento da seletividade para C_{5+} se deve, principalmente, pela diminuição da formação de metano, já que este é o hidrocarboneto mais termodinamicamente favorecido na SFT (YANG *et al*, 2014).

Outro fator que pode influenciar na atividade e seletividade do catalisador à base de cobalto é o tamanho da sua partícula. Pendyala *et al.* (2014) avaliaram o efeito do tamanho do poro da partícula de Co no desempenho do catalisador de Co suportado em alumina e promovido por Pt. Eles utilizaram quatro faixas de tamanho diferentes: 20 – 63 µm, 63 – 106 µm, 106 – 180 µm e 180 – 355 µm. Abordando as mesmas condições operacionais para as quatro faixas, observou-se que a conversão de CO diminuiu com o

aumento do tamanho do poro da partícula. Isso pode ser explicado pela formação de ceras pesadas no interior das partículas, bloqueando sítios ativos ainda disponíveis.

O trabalho realizado por Yang *et al.* (2016) avaliou o efeito do tamanho da partícula de Co na atividade e seletividade para a síntese de Fischer-Tropsch para diversos suportes catalíticos. Os suportes empregados foram SiO_2, TiO_2, α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 e nanofibras de carbono. As reações foram realizadas à temperatura de 210°C, 1,85 bar e relação H_2/CO/Ar = 15/1,5/33,5 Nml/min. A quimissorção *in situ* de CO apresentou melhor correlação entre atividade e seletividade e o tamanho de partícula do cristal de Co do que o método convencional, quimissorção *ex situ* de H_2. Foi observado também que a frequência de renovação do sítio ativo foi incrementada com o aumento da partícula e que o suporte empregado apresenta papel relevante na dependência do tamanho da partícula com a atividade e seletividade dos catalisadores.

Em outro parâmetro estudado, Iqbal *et al.* (2016) observaram o efeito da adição de La e P ao catalisador $CoMnO_x$. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, à temperatura de 240°C, pressão de 6 barg, relação H_2/CO = 1 e GHSV = 600^{-1}. Foi observado que a adição dos promotores aumentou a seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos e diminuiu a seletividade para CH_4 e CO_2, ou seja, reduziu a atividade para a reação de WGS. Porém, a conversão de CO observada para os catalisadores promovidos foi menor do que a apresentada pelos catalisadores não promovidos.

Apesar do catalisador de Co apresentar boa atividade e seletividade, além de bom rendimento e conversão de CO para a síntese de Fischer-Tropsch, seu desempenho pode ser melhorado por alguns fatores. Essas modificações podem ser desempenhadas pela adição de promotores, de compostos quelantes ou através de tratamento ácido.

2.4.3 Modificadores de desempenho de catalisadores para FT

2.4.3.1 Promotores

Uma das maiores problemáticas dos catalisadores a base de Co se constitui na sua desativação. Esta pode ocorrer devido ao bloqueio dos poros pela formação de ceras; à oxidação dos sítios ativos de Co, formando CoO; à deposição de carbono na superfície do catalisador; à carbidização e à sinterização dos cristais de cobalto. Uma maneira de solucionar esses problemas é através da adição de promotores, que geralmente são metais

de transição. Além disso, os promotores podem direcionar as barreiras de ativação para etapas de reações desejadas e indesejadas durante a hidrogenação do CO. Sabe-se também que esses componentes melhoram a atividade e/ou seletividade dos catalisadores. Os metais de transição mais empregados são o Ru, Re, Pt e Pd (BAE *et al*, 2009; TSAKOUMIS *et al*, 2010; KARACA *et al*, 2010; MA *et al*, 2009; TAVASOLI *et al*, 2009; ZHANG *et al*, 2009).

Escalona *et al.* (2009) realizaram um estudo em que foi avaliada a influência do promotor empregado na superfície e nas propriedades do catalisador de Co/SiO_2. Os promotores utilizados foram os metais Cu, Zn, Re e Ru, tendo sido avaliado dois catalisadores com quantidades diferentes de cada promotor. A adição desses componentes afetou tanto a redutibilidade quanto a dispersão das partículas de Co e, consequentemente, influenciaram a atividade e seletividade dos respectivos catalisadores. Ru e Re afetaram significativamente a atividade, assim como a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, enquanto que a influência exercida pelo Cu e pelo Zn foi decorrente da quantidade de promotor adicionado. Os catalisadores com maior quantidade de promotores apresentaram uma queda na atividade catalítica, devido à formação de espinelas na superfície ou devido ao bloqueio dos sítios ativos de Co pelo Cu. A distribuição dos produtos mostrou a formação de hidrocarbonetos na faixa de C_6 a C_{14+} na maioria dos catalisadores.

Em outro estudo realizado por Ma *et al* (2012), foi avaliado o efeito de diferentes promotores na seletividade e atividade do catalisador de Co suportado em alumina para as mesmas condições operacionais. Os metais empregados como promotores foram o Re, Ru, Pd e Pt e a síntese foi realizada em um reator contínuo de tanque agitado. Verificou-se uma maior conversão de CO inicial para os catalisadores promovidos em comparação aos que não sofreram adição de promotores, decorrente do aumento da densidade dos sítios ativos de Co nos catalisadores promovidos. Os catalisadores que sofreram adição de Re e Ru apresentaram uma diminuição da seletividade para o metano, ao passo que a produção de hidrocarbonetos C_{5+} aumentou. Foi observado o efeito contrário para os catalisadores promovidos por Pt e Pd, para uma mesma conversão de CO, cujo valor foi de 50%. Com relação à atividade para WGS, a Pt e o Pd provocaram um leve aumento dessa propriedade, enquanto que os catalisadores promovidos por Re e Ru apresentaram um efeito desprezível.

O trabalho realizado por García *et al.* (2015) avaliou o efeito da promoção de diferentes quantidades de Ru ao catalisador à base de cobalto e suportado na zeólita SBA-

15. Os catalisadores foram compostos de 20% m/m de Co e as quantidades de Ru analisadas foram 0,1; 0,5; 1 e 5% m/m. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, nas condições de temperatura e pressão de 220°C e 10 bar, respectivamente, com gás de síntese de relação $H_2/CO = 2$. A adição de Ru incrementou a redutibilidade dos catalisadores diminuindo as temperaturas das duas etapas de redução do óxido de cobalto. Este efeito foi mais acentuado para os catalisadores com maior quantidade de Ru em sua composição. Pôde-se observar que o aumento da quantidade de Ru adicionada ao catalisador aumentou a sua atividade, assim como a seletividade para hidrocarbonetos C_{5+}, ao passo que diminuiu a seletividade para o metano.

Jermwongratanachai *et al.* (2014) investigaram a capacidade do catalisador $25\%Co/Al_2O_3$ promovido por Pt, Ru, Re, Rh, Ir, Ag e Au manter suas características após a simulação de um ou mais ciclos de regeneração. Verificou-se que os catalisadores promovidos por Ru, Re, Rh, Pt e Ag continuaram facilitando a redução dos óxidos de cobalto até mesmo após a realização de três ciclos de regeneração, enquanto que os catalisadores promovidos por Ir e Au apresentou perda da eficiência na redução do Co_3O_4, sugerindo a ocorrência de separação entre o promotor e o cobalto. Os resultados da RTP para o catalisador promovido por Ru também sugerem uma separação entre o metal e a fase ativa, porém a redução do catalisador não foi afetada após três ciclos.

Portanto, como foi observado nos trabalhos apresentados anteriormente, os metais de transição Re e Ru apresentam ótimo desempenho para a síntese de Fischer-Tropsch, melhorando a dispersão e a redutibilidade dos catalisadores, o que motivou a utilização do Ru como promotor para este trabalho. Por outro lado, estas propriedades também podem ser modificadas através da adição de compostos quelantes na preparação dos catalisadores e do aumento da formação de sítios ácidos, por meio do tratamento ácido do suporte.

2.4.3.2 Adição de compostos quelantes

A formação de aglomerados dos cristais da fase ativa, denominados de *clusters*, afeta diretamente a dispersão dos catalisadores, que consiste em uma das mais importantes propriedades catalíticas, já que o aumento dessa propriedade proporciona um aprimoramento na atividade do catalisador. Desta forma, estudos foram realizados em busca da diminuição da formação de *clusters*.

A patente desenvolvida por Mauldin (2001) estabeleceu uma nova metodologia para a obtenção de catalisadores com elevada atividade através do aprimoramento da dispersão da fase ativa em suportes de óxidos inorgânicos refratários. Este aprimoramento foi obtido por meio da adição de compostos quelantes da classe poliol, como sorbitol e manitol, na impregnação de Cu ou de elementos do grupo do Fe aos suportes catalíticos, como sílica e titânia. Verificou-se que o poliol é eliminado durante o processo de calcinação, deixando os cristais dos óxidos metálicos bem dispersos. Também foi avaliada a influência da adição de Re aos catalisadores que tiveram o poliol adicionado às suas estruturas e se observou que o promotor metálico afetou somente a redutibilidade dos catalisadores, sem modificar a dispersão. Desta forma, constatou-se que os catalisadores preparados com polióis necessitam de menor quantidade de Re do que os catalisadores preparados na ausência do referido composto para obter atividade semelhante em ambos os catalisadores.

Hong *et al.* (2011) investigaram o efeito da adição de sorbitol em diferentes razões molares na preparação do catalisador à base de cobalto, suportado em sílica, na síntese de Fischer-Tropsch. Foi observado que o sorbitol retardou a decomposição do sal precursor de Co em Co_3O_4, proporcionando maior dispersão do óxido metálico, assim como uma diminuição considerável no tamanho dos cristais de Co. Estes efeitos foram mais acentuados à medida que se aumentou a razão molar Co/sorbitol. No entanto, a adição do poliol diminuiu a redutibilidade do catalisador, devido à diminuição do tamanho da partícula. Logo, estas características proporcionaram efeitos antagônicos na atividade e seletividade da reação de Fischer-Tropsch.

Em outro trabalho, realizado por Ha *et al*. (2013), foi avaliado a influência da adição de sacarose e P no tamanho e forma das partículas de Co e na redutibilidade dos catalisadores suportados em alumina, aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. Os resultados obtidos demonstraram que a adição de fósforo aumentou o tamanho da partícula, devido ao enfraquecimento da interação metal-suporte, aumentando a redutibilidade do catalisador, mas também diminuindo sua dispersão. A adição da sacarose aumentou a dispersão e regulou a forma do cristal para compensar a baixa redutibilidade proporcionada pela promoção de P. Os efeitos proporcionados pelas duas modificações foram de grande relevância para atingir máxima produtividade, bem como dispersão e redutibilidade.

De acordo com o que foi apresentado anteriormente, percebe-se que a adição de composto quelantes, como polióis e sacarose, promove um incremento considerável na

dispersão do catalisador. Entretanto, as pequenas partículas formadas interagem mais fortemente com o suporte, dificultando a redução dos óxidos metálicos. Neste sentido, buscando a melhor eficácia na preparação dos catalisadores deste trabalho, torna-se necessária a adição de promotor metálico.

2.4.3.3 Tratamento ácido

Desde que Frans Fischer e Hans Tropsch produziram hidrocarbonetos líquidos utilizando gás de síntese e catalisadores à base de Co e Fe, universidades e indústrias de todo o mundo têm buscado maneiras de aprimorar a atividade e seletividade dos catalisadores para o processo. Duas propriedades catalíticas que estão intimamente ligadas com esses fatores consistem na dispersão e na redutibilidade dos catalisadores. Alguns trabalhos têm demonstrado que essas características podem ser incrementadas através do tratamento ácido, cujos ácidos mais utilizados são os ácidos nítrico e cítrico (TRÉPANIER *et al*, 2009; FU *et al*, 2014; SHI *et al*, 2014).

Trépanier *et al.* (2009) investigaram a influência do tratamento ácido nos catalisadores de Co suportados em nanotubos de carbono (CNTs) na síntese de Fischer-Tropsch em um reator de leito fixo. O tratamento ácido foi realizado sobre os nanotubos, antes da impregnação da fase ativa. Foi utilizado o HNO_3 à concentração de 30% m/m e aplicado a duas temperaturas diferentes, 25°C e 100°C, durante 14 horas. O tratamento efetuado no suporte a 25°C e 100°C aumentou a área superficial em 18% e 25%, respectivamente e reduziu o tamanho das partículas de Co, provocando um aumento da sua dispersão. A redutibilidade também foi afetada, sofrendo um incremento de 10% e 50%, para os catalisadores modificados pelo tratamento de menor e maior temperatura, respectivamente, além da distribuição homogênea de grande parte das moléculas de Co também ter sido observada. A conversão de CO também foi influenciada, tendo sido praticamente duplicada para o catalisador com tratamento de maior temperatura. Porém, foi observada uma tendência para formar hidrocarbonetos de menor peso molecular.

No trabalho realizado por Fu *et al.* (2014), foi avaliada a influência do tempo do tratamento ácido com HNO_3 na microestrutura dos catalisadores de Co, nas propriedades da superfície e na estrutura do suporte. A concentração do ácido foi de 65% m/m e os tempos avaliados foram de 2, 6, 15 e 20 horas. Os suportes utilizados nesse experimento foram os nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (N). O aumento do tempo do

tratamento promoveu a deposição das partículas de Co dentro dos tubos de carbono. O tratamento não mudou a quantidade de N significativamente, porém promoveu a criação de grupos oxigenados na superfície das paredes do suporte com o aumento do tempo de tratamento. Os suportes que passaram pelo tratamento apresentaram partículas menores de Co em comparação ao suporte não tratado. O incremento no tempo de tratamento promoveu um decréscimo no tamanho e na redutibilidade das partículas de Co. Parâmetros como o grau de grafitização, a atividade do catalisador e o número de sítios ativos aumentaram com o tratamento ácido.

Em outro estudo em que também foram utilizados nanotubos de carbono como suporte, porém para um catalisador de Fe, foi investigado o efeito da concentração do ácido nítrico na SFT (Li *et al,* 2015). Os autores observaram um aprimoramento na atividade do catalisador. O tratamento proporcionou a remoção de impurezas e carbonos amorfos, destruiu a estrutura de bambu dos CNTs e aumentou a quantidade de compostos oxigenados. Consequentemente, obteve-se elevada dispersão e redução das partículas de ferro, assim como elevado grau de grafitização e maior quantidade de Fe no interior dos nanotubos. Esses fatores foram os responsáveis pelo aprimoramento do desempenho da síntese de Fischer-Tropsch.

Na pesquisa realizada por Shi *et al.* (2014), foram preparados catalisadores de Co suportados em SiO_2 com elevada dispersão, devido ao tratamento feito com ácido cítrico, sendo aplicados diretamente na SFT sem a necessidade de uma redução após o tratamento. A decomposição do complexo metal-ácido cítrico gerou CH_4 e H_2, que atuaram como agentes redutores formando Co metálico a partir de Co^{2+} nos complexos quelantes. Por meio de métodos analíticos, foi observado que 95% das espécies de Co foram reduzidas e atingiu-se uma elevada dispersão no suporte com os cristais de cobalto muito pequenos, em torno de 3 nm. Também foi constatado um aumento de quatro vezes da atividade do catalisador que passou pelo tratamento ácido em comparação com o catalisador de Co convencional. No entanto, foi produzida uma grande quantidade de metano e CO_2. Essa metodologia proporciona uma nova maneira de se obter catalisadores metálicos com elevada dispersão, principalmente para aqueles que apresentam dificuldade de redução a altas temperaturas.

Em outro trabalho, realizado por Díaz *et al.* (2014), foi avaliado o efeito da modificação do suporte catalítico por um agente poroso e pelo tratamento ácido ao catalisador à base de Co suportado em β-SiC aplicado na síntese de Fischer-Tropsch. Verificou-se que o agente poroso modificou a distribuição do tamanho dos poros do

suporte, enquanto que o tratamento ácido diminuiu as impurezas do carbeto de silício. Além disso, o tratamento ácido aumentou o número de sítios ácidos, incrementando a redutibilidade das partículas de cobalto. O agente poroso também proporcionou maior volume de macroporos, favorecendo a dessorção dos produtos e, consequentemente, a disponibilidade dos sítios ativos. O catalisador ao qual foi adicionado o agente poroso e que passou pelo tratamento ácido apresentou a melhor atividade, quando comparado com os catalisadores que só sofreram uma modificação ou nenhuma (catalisador base).

Foi visto que a atividade e seletividade dos catalisadores podem ser aprimoradas através de modificações nos mesmos, como adição de promotores, de compostos quelantes e tratamento ácido. No entanto, o estudo de outros fatores, como as temperaturas de calcinação e redução dos catalisadores e a porosidade dos suportes, auxilia na compreensão das propriedades catalíticas.

2.4.4 Outros fatores importantes na síntese de catalisadores de Fischer-Tropsch

As espécies ativas dos catalisadores de cobalto suportados se encontram na fase metálica, que é obtida pela calcinação e redução dos sais precursores de Co. Dai, Yu e Shen (2000) realizaram um estudo no qual avaliaram a temperatura ótima de calcinação de um catalisador de Co suportado em Al_2O_3. Constatou-se que uma elevada temperatura de calcinação favoreceu a formação de espinelas de $CoAl_2O_4$, que provocou uma queda na atividade do catalisador.

No trabalho realizado por Sun *et al.* (2012), foi avaliado o efeito das temperaturas de calcinação e redução na performance do catalisador Co-Pt-ZrO_2/γ-Al_2O_3 em um reator contínuo de tanque agitado em leito de lama. Os catalisadores calcinados a elevadas temperaturas apresentaram baixas atividade e seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa. Isso pode ser explicado pela forte interação entre o suporte de alumina e as partículas de cobalto, provocada pela alta temperatura de calcinação, além da diminuição da formação de aluminatos de cobalto reduzíveis e da agregação dos cristais de óxidos de Co. Os óxidos de Co não atingem uma redução completa a baixas temperaturas, no entanto a redução a elevadas temperaturas pode provocar a agregação ou a sinterização das espécies ativas, podendo provocar a deterioração do catalisador. Os catalisadores calcinados à temperatura de 400°C e reduzidos a 380°C apresentaram ótima atividade

para SFT, elevada seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa e a melhor combinação entre dispersão e redutibilidade.

Como foi observado, também se deve buscar as melhores temperaturas de calcinação e redução, pois estas podem influenciar na atividade e na seletividade do catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. Essas temperaturas podem variar de suporte para suporte. Outro fator que afeta estes fatores consiste na porosidade do suporte catalítico.

A pesquisa desenvolvida por González *et al.* (2009) aplicou diferentes peneiras moleculares mesoporosas como suporte para os catalisadores à base de Co na síntese de Fischer-Tropsch. Os suportes empregados foram as zeólitas SBA-15, Al-MCM-41 e INT-MM1 e sílica amorfa para efeitos comparativos. Observou-se que a porosidade dos suportes mesoporosos afetaram significativamente a estrutura, a redutibilidade e o comportamento catalítico das espécies de Co. Verificou-se também que o tamanho dos cristais do óxido de cobalto teve um incremento com o aumento do tamanho médio do poro do suporte mesoporoso. O catalisador suportado na sílica apresentou o maior diâmetro de cristal, quando comparado aos demais catalisadores, reduzindo-se com maior facilidade e o mais ativo e seletivo para hidrocarbonetos na faixa do diesel. O catalisador Co/SBA-15 apresentou a maior conversão, enquanto os outros dois catalisadores suportados em Al-MCM-41 e INT-MM1 apresentaram menor seletividade para hidrocarbonetos C_{5+} e maior para metano.

Com base no que foi exposto, o presente trabalho investigou o efeito proporcionado pela adição de sacarose na preparação do catalisador e a influência do tratamento ácido nas propriedades catalíticas e no desempenho na síntese de Fischer-Tropsch.

3 METODOLOGIA

Este capítulo apresentará os procedimentos utilizados na preparação dos catalisadores em pó e estruturado, assim como as técnicas de caracterização empregadas e a avaliação catalítica dos catalisadores. A metodologia empregada na impregnação dos catalisadores, juntamente com o percentual de fase ativa escolhido foram baseados em trabalhos de outros autores (ALMEIDA, 2010; YANG *et al.*, 2016).

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ

A metodologia teve como foco principal avaliar a influência da acidez do suporte no desempenho e nas propriedades do catalisador à base de cobalto, assim como o efeito provocado pela adição de sacarose. No total, foram preparados seis catalisadores diferentes suportados em SiO_2. Esses catalisadores tiveram em sua composição 20% m/m de cobalto metálico e 0,5% m/m de rutênio.

Os catalisadores foram representados pela seguinte fórmula:

Co-Ru/SiO_2-S-τ-μ

Sendo: S representa o catalisador sintetizado com sacarose;

τ representa o tempo do tratamento ácido e

μ representa a concentração do HNO_3 no tratamento.

3.1.1 Tratamento do suporte

Foi realizado tratamento ácido com HNO_3 em quatro dos seis suportes utilizados para preparar os catalisadores. Os catalisadores que não tiveram seus suportes tratados serviram como base de comparação para a avaliação da influência da acidez do suporte no desempenho catalítico. Com relação aos suportes dos outros quatro catalisadores, estes passaram por diferentes tempos e concentrações do tratamento. Os níveis investigados foram 2h e 4h, para a variável tempo e, para a concentração, os níveis foram 30% v/v e 60% v/v. A temperatura empregada em todos os tratamentos foi de 80°C, conforme metodologia adaptada de outros autores (TRÉPANIER *et al.*, 2009; FU *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2015). A descrição do tratamento ácido é apresentada no APÊNDICE A1. A

distribuição das variáveis foi realizada através de um planejamento fatorial 2^2. Essa distribuição é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento fatorial 2^2 do tratamento ácido

CATALISADOR	TEMPO	CONCENTRAÇÃO
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	-1 (2 horas)	-1 (30%)
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	1 (4 horas)	-1 (30%)
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	-1 (2 horas)	1 (60%)
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	1 (4 horas)	1 (60%)

Fonte: Autor (2016).

O sinal observado para a elaboração desse planejamento fatorial 2^2 foi o rendimento dos catalisadores para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos. Os dados obtidos para esta propriedade foram tratados pelo *software* STATISTICA 8.0, onde foi obtido um modelo estatístico que descreveu as respostas do planejamento.

Após o tratamento, os suportes foram submetidos a impregnação dos metais Co e Ru para suas aplicações na reação de Fischer-Tropsch.

3.1.2 Impregnação dos metais

Os catalisadores suportados foram preparados via co-impregnação à umidade incipiente, dividida em duas etapas devido ao volume de poros da sílica ser igual a 1,2 mL/g, com 20% m/m de cobalto metálico e 0,5% m/m de rutênio metálico a partir de uma solução de nitrato de cobalto hexahidratado e de uma solução de nitrato de rutênio II, respectivamente. Concomitantemente à impregnação dos metais, adicionou-se sacarose com razão molar sacarose/Co de 0,1. Como base de comparação, foi preparado o catalisador Co-Ru/SiO_2. Finalmente, os catalisadores foram secos a 120°C, com rampa de 2°C/min, durante 6 horas, e calcinados a 350°C, com rampa de 1°C/min, por 6 horas. Os cálculos das respectivas massas dos nitratos e da sacarose para a preparação dos catalisadores são mostrados no APÊNDICE A2.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

O fenômeno catalítico consiste na transformação molecular que ocorre na interface da superfície do catalisador sólido com a fase gasosa ou líquida. Esta transformação está

associada a uma série de fenômenos, cujo conhecimento aprofundado e controle dependem da mudança de composição da fase gasosa ou líquida e a velocidade com que ocorrem, da natureza química da interface dos reagentes com a superfície catalítica e da composição química dos catalisadores. Estes três fatores são primordiais para o estudo catalítico e não devem ser negligenciados (VELASCO e ORTIZ, 1997). Por esse motivo, além de corroborar os resultados obtidos nos testes catalíticos para a reação de Fischer-Tropsch, os catalisadores e os suportes foram caracterizados via Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios-X (DRX), Análise Textural (BET), Redução à Temperatura Programada (RTP), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Dessorção à Temperatura Programada de NH_3 (DTP-NH_3), Espectroscopia de Absorção Atômica e Quimissorção de H_2 e O_2.

3.2.1 Análise termogravimétrica (TG)

Após a impregnação do suporte com os precursores da fase ativa e do promotor dos catalisadores, é necessário um tratamento térmico para a decomposição dos nitratos e posterior formação dos óxidos metálicos, representados pelas Equações 24 e 25, respectivamente. Este tratamento é denominado de calcinação.

$$3\,Co(NO_3)_2.6H_2O_{(s)} \rightarrow Co_3O_{4_{(s)}} + 6\,NO_{x_{(g)}} + \,18\,H_2O_{(g)} \quad (24)$$

$$Ru(NO_3)_{2_{(s)}} \rightarrow RuO_{2_{(s)}} + 2\,NO_{x_{(g)}} \quad (25)$$

A investigação da temperatura ideal de calcinação é realizada através da Análise Termogravimétrica (TG) dos precursores dos catalisadores. Portanto, as análises foram realizadas tomando-se, aproximadamente, 16 mg de amostra no Simultaneous DTA-TG Shimadzu Apparatus com detector DTG-60H sob fluxo de ar a 50 mL/min, localizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas.

3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Conforme exposto anteriormente, a fase ativa dos catalisadores é obtida após a calcinação dos precursores dos mesmos e a investigação dos óxidos metálicos formados é realizada via Difração de Raios-X (DRX). As análises foram operadas no difratômetro Shimadzu XRD 6000 (40kV, 30mA) com radiação Cu Kα, na faixa de 3° a 50° para 2θ,

com passo de 0,02° e velocidade de 2°/min, localizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas. A interpretação qualitativa dos óxidos presentes nos catalisadores foi realizada a partir da carta cristalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

O diâmetro médio do cristal de Co_3O_4 foi calculado a partir da equação de Scherrer, representada pela Equação 26, para o valor de $2\theta = 36{,}8°$, já que consiste no pico de maior intensidade (TRÉPANIER *et al*, 2009; SHIMURA *et al*, 2015; GARCÍA *et al*, 2015).

$$d(Co_3O_4) = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta_{1/2}\cos(\theta)} \tag{26}$$

Onde: $d(Co_3O_4)$ é o diâmetro médio do cristal em nm;

λ é o comprimento de onda da radiação Cu Kα igual a 0,1541 nm;

$\beta_{1/2}$ é a largura à meia altura em rad;

θ é o ângulo do pico em rad.

O diâmetro médio do cristal de cobalto metálico foi obtido através de Equação 27, representada a seguir (XU *et al*., 2005).

$$d(Co^0) = 0{,}75\; d(Co_3O_4) \tag{27}$$

Finalmente, a dispersão do cobalto metálico foi calculada por meio da Equação 28, assumindo que as partículas metálicas apresentaram formato esférico com densidade de 14,6 átomos/nm^2 (XU *et al*., 2005).

$$D = \frac{96}{d(Co^0)} \tag{28}$$

3.2.3 Análise textural

As propriedades texturais de materiais sólidos podem ser investigadas através da adsorção-dessorção de um gás inerte. Desta forma, mediu-se a área superficial, o volume e o diâmetro de poros a partir das curvas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalizadores e seus respectivos suportes.

Antes de cada análise, foi realizada a desgaseificação de 200 mg de amostra durante 3 horas à temperatura de 120°C. Em seguida, realizou-se a fisissorção de N_2 através do equipamento Quantachrome Autosorb-iQ Instruments, localizado no Laboratório de

Processos Catalíticos (LPC) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

3.2.4 Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Redução à Temperatura Programada consiste na reação de um óxido metálico com H_2, formando água e o metal em seu estado padrão (VELASCO e ORTIZ, 1997). Através desta técnica de caracterização, pode-se investigar a temperatura de redução das espécies reduzíveis presentes nas amostras, assim como a redutibilidade dos catalisadores.

A metodologia utilizada consistiu em passar uma corrente de ar com 1,5% de H_2 através de, aproximadamente, 40 mg de amostra de catalisador partindo da temperatura ambiente até 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de 30 mL/min. Por meio do sinal obtido pelo detector de condutividade térmica (TCD), foi possível calcular a quantidade de hidrogênio consumida durante o processo. Foi utilizado o equipamento de medida de TPR/TPD e quimissorção por pulso de modelo SAMP3 da Termolab Equipamentos Ltda., localizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Através da Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores, é possível observar a morfologia e o tamanho dos cristais de Co, corroborando os resultados obtidos pela Difração de Raios-X.

As caracterizações foram realizadas no Microscópio eletrônico de transmissão fabricado pela FEI, Morgagni 268D, com voltagem de aceleração de 40 a 100kV, resolução de ponto de 0,45 nm, resolução de linha de 0,34 nm, magnificação de até 180.000x e câmera CCD, localizado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), em Recife-PE.

3.2.6 Dessorção à Temperatura Programada de NH_3 (DTP-NH_3)

A técnica de Dessorção à Temperatura Programada é de suma importância para identificar e quantificar os sítios expostos nas superfícies dos catalisadores heterogêneos. Por meio desta técnica, é possível avaliar o comportamento catalítico de forma rápida e precisa, assim como determinar os mecanismos de reação e a energia de adsorção-

dessorção dos reagentes e produtos quantitativamente. Além disso, a DTP é bastante útil na identificação de sítios metálicos e na investigação das propriedades ácido-base dos catalisadores metálicos suportados através da adsorção de moléculas básicas (NH_3) e ácidas (CO_2). A determinação da natureza e da força dos sítios ácidos ou básicos pode ser feita a partir da avaliação dos espectros de dessorção de NH_3 ou CO_2, respectivamente (VELASCO e ORTIZ, 1997).

Portanto, a DTP de amônia dos catalisadores e dos seus respectivos suportes foi realizada para a quantificação dos sítios ácidos. Aproximadamente, 150 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a 500 °C em atmosfera de hélio com vazão de 30 mL/min. Em seguida, a temperatura foi reduzida a 100 °C e a amostra submetida à corrente de amônia, para adsorção química, por 40 minutos, para assegurar completa saturação de todos os sítios ácidos. A etapa final do processo de adsorção consistiu na remoção das moléculas de NH_3 fisissorvidas por 1 hora a 100 °C, em vazão de hélio de 30 mL/min. Os termogramas foram obtidos através do aquecimento de 100 a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob vazão de hélio de 30 mL/min. Para a quantificação das frações de sítios fracos, médios e fortes foram realizadas as decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os picos têm o formato de uma gaussiana. As análises foram realizadas no equipamento de medida de TPR/TPD e quimissorção por pulso de modelo SAMP3 da Termolab Equipamentos Ltda., localizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas.

3.2.7 Espectroscopia de Absorção Atômica

As análises qualitativa e quantitativa de grande parte dos elementos químicos podem ser feitas através dos métodos espectroscópicos atômicos, que podem detectar quantidades extremamente pequenas. Estes métodos também são convenientes, rápidos e provêm de elevada seletividade, em sua maioria, e podem ser divididos em duas categorias: espectrometria de massas atômicas e espectrometria atômica óptica (SKOOG *et al,* 2009). Neste trabalho, foi utilizada a Espectroscopia de Absorção Atômica, que se enquadra na segunda categoria, para a determinação do teor de Co nos catalisadores.

Previamente à análise das amostras, foi necessário realizar a digestão das mesmas. Pesou-se 100 mg, aproximadamente, de cada catalisador em duplicata em béqueres de teflon. Em seguida, solubilizou-se as amostras com algumas gotas de ácido clorídrico

(HCl) e adicionou ácido fluorídrico (HF) para a digestão da sílica, representada na Equação 29 (LEE, 1999). Colocou-se os béqueres em uma chapa aquecedora a 200°C, esperando a evaporação de toda a solução ácida. Após a secagem das amostras, acrescentou-se mais 5 mL de HCl, colocando para secar novamente na chapa aquecedora. Feito isso, adicionou-se 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 1 mL de HCl, colocando para ferver na chapa. Após a fervura, as amostras foram diluídas em balões volumétricos de 100 mL e colocadas no porta-amostra para o início das análises. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu *Atomic Absortion Spectrophotometer* AA-6300, localizado no Laboratório de Análise Minerais, Solos e Água (LAMSA), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. A curva de calibração das análises, assim como os cálculos para determinar a concentração mássica de Co nos catalisadores estão apresentados no APÊNDICE A3.

$$SiO_2 + 4\,HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O \quad (29)$$

3.2.8 Quimissorção de H_2 e O_2

A técnica de quimissorção de gases é capaz de fornecer importantes propriedades dos catalisadores, dentre as quais estão o tamanho de cristal metálico, a dispersão e a fração reduzida da fase ativa, ou seja, a redutibilidade dos catalisadores. Para a determinação dessas propriedades são empregados diferentes gases, sendo os mais usados o hidrogênio (H_2), o oxigênio (O_2), o monóxido de carbono (CO) e o monóxido de nitrogênio (NO) (VELASCO e ORTIZ, 1997). Neste trabalho, foi utilizada a técnica de quimissorção de H_2 para a determinação do tamanho do cristal de Co e do grau de dispersão e a quimissorção de O_2 para determinar a redutibilidade dos catalisadores.

Primeiramente, pesou-se 150 mg de amostra de catalisador, aproximadamente. Em seguida, a amostra foi introduzida no equipamento para desgaseificação a 120°C, durante 2 minutos e sob vácuo de 2 µmHg. Passou-se um fluxo de H_2 por 5 minutos e se elevou a temperatura até 350°C. Após atingir esta temperatura, o fluxo de H_2 foi mantido e a amostra foi reduzida durante 10 horas. Ao terminar a redução, a amostra foi submetida ao vácuo e sua temperatura foi reduzida para 100°C. Nesta etapa, foi elaborada a isoterma de adsorção, já que nessa temperatura a adsorção de H_2 em Co é máxima. Feito isso, a amostra foi evacuada na mesma temperatura durante 1 hora e, em seguida, passou-se um fluxo de He durante 5 minutos. Em sequência, elevou-se a temperatura da amostra para

400°C, sob fluxo de He. Após atingir a temperatura, foi feito vácuo novamente durante 90 minutos. Finalmente, passou-se um fluxo de O_2 a 400°C durante 5 horas, para a reoxidação da fase reduzida.

3.3 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR ESTRUTURADO

A construção do suporte estruturado feito a partir de placas de Fecralloy®, produzidas pela empresa Goodfellow, foi composta de três etapas. A primeira etapa consistiu no corte de lâminas de Fecralloy® de 3 cm de largura e 36 cm de comprimento, seguido de lavagem com água, detergente e acetona e posterior secagem à temperatura ambiente. Após a secagem, os microcanais foram construídos através da passagem das lâminas de Fecralloy® por um equipamento formado de duas roldanas onduladas. Finalmente, lâminas onduladas e não onduladas foram enroladas sobre um mesmo eixo e amarradas por um fio de metal, obtendo o micromonólito. Após a fabricação do micromonólito, foi realizada a calcinação do mesmo à temperatura de 900°C durante 22 horas. O sistema estruturado calcinado com 1200 células.pol^{-2} está representado na Figura 2.

Figura 2 – Sistema estruturado.
Fonte: Adaptado de Almeida (2010).

Após a realização dos testes catalíticos, obteve-se o catalisador que apresentou o melhor desempenho para a síntese de Fischer-Tropsch. Dessa forma, preparou-se uma suspensão para a deposição deste catalisador sobre o sistema estruturado através da técnica de recobrimento por imersão (*washcoating*), esquematizada na Figura 3.

Figura 3 – Esquema da técnica de *washcoating*.
Fonte: Almeida (2010).

A suspensão foi formada por alumina coloidal AL20, NYACOL Nano Technologies Inc.; ácido nítrico 65% (2M), J. B. Baker e pelo catalisador calcinado Co-Ru/SiO_2-S-2-60. Primeiramente, o catalisador foi macerado durante 30 minutos. Em seguida, o catalisador foi adicionado lentamente a um béquer sob agitação leve contendo uma solução ácida de HNO_3 com pH = 3. Após adição completa do catalisador, agitou-se a suspensão durante 30 minutos. Feito isso, a solução de NYACOL a 20% m/m foi adicionada lentamente ao recipiente, deixando a mistura sob agitação por 20 horas para estabilizar a suspensão.

Após a estabilização da suspensão, realizou-se o recobrimento do micromonólito, quando este foi imerso durante 1 minuto na suspensão. Depois desse tempo, o micromonólito foi seco por uma corrente de ar quente de 100°C por 15 minutos. Feita a secagem, a estrutura foi pesada para verificação da massa de catalisador impregnada. Este procedimento foi repetido até atingir a massa de 125 mg de catalisador. Ao atingir a massa proposta, o micromonólito foi calcinado a 250°C em uma mufla durante 6 horas com rampa de aquecimento de 2°C.min^{-1}, de acordo com a metodologia adaptada de Almeida (2010).

3.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reação de Fischer-Tropsch foi executada em um reator tubular de leito fixo em escala laboratorial com catalisadores de cobalto suportados em sílica. Além do reator, a unidade dispunha de um forno com controlador PID, reguladores de vazão volumétrica dos gases, um condensador quente e um frio, um resfriador tipo *chiller* e um cromatógrafo gasoso conectado para a análise *online* dos gases produzidos na reação. O esquema da unidade está representado na Figura 4.

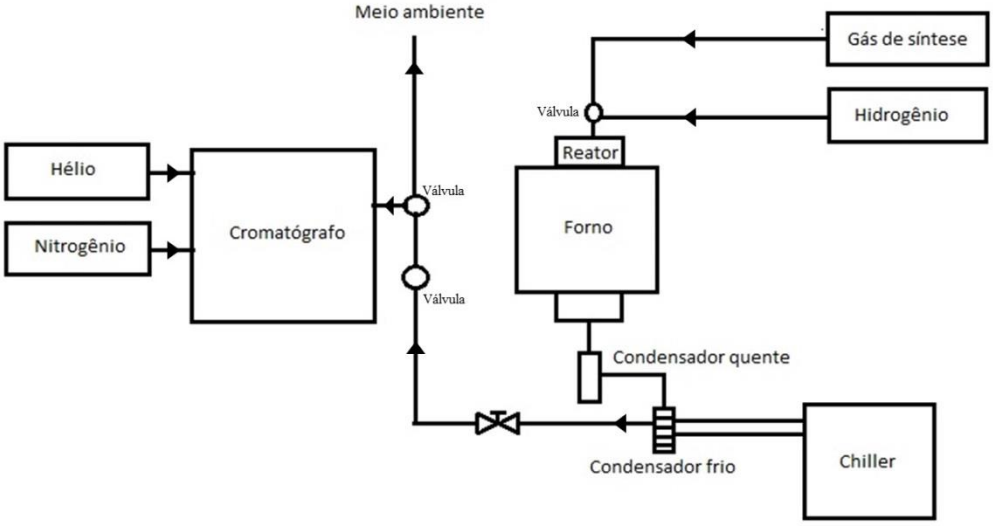


Figura 4 – Esquema da unidade de Fischer-Tropsch
Fonte: Autor (2016).

Inicialmente, pesou-se 125 mg de catalisador mais 625 mg de SiC, a fim de minimizar a formação de pontos quentes. Em seguida, adicionou-se ao reator. Depois de fechado o reator, efetuou-se a redução *in situ* do catalisador passando-se uma corrente de 15 mL/min de H_2 puro a 2 bar, com rampa de aquecimento de 1°C/min até 350°C, permanecendo nessa temperatura por 10 horas. Em seguida, a temperatura do reator foi reduzida para a temperatura de reação, sendo alimentado com uma mistura de gases contendo gás de síntese na relação de H_2/CO=2. A composição dessa mistura consistiu em 1% de N_2, 10% de CO, 20% de H_2 e 69% de He. A pressão e a temperatura do reator foram alteradas para 20 bar e 260°C, respectivamente. A velocidade espacial empregada foi de 120 $mL.min^{-1}.g_{cat}^{-1}$.

O sistema de avaliação catalítica possui na saída do reator dois condensadores em série, o primeiro operando a 110°C e 20 bar, para reter os hidrocarbonetos pesados, e o

segundo operando a 10°C e 20 bar, para condensar água e hidrocarbonetos intermediários. Karina (2015) investigou a eficiência de diferentes sistemas de separação de hidrocarbonetos leves da fração restante e da água através da simulação de uma unidade de Fischer-Tropsch pelo *software* HYSYS®. Foi observado que 90% da água formada na reação foi arrastada pela corrente analisada pelo cromatógrafo, quando o sistema era constituído de um único *flash* a 110°C e 20 bar. Por outro lado, quando foi acrescentado ao sistema um segundo *flash* operando a 10°C e 20 bar, 90% da água foi retida na base do mesmo e 90% de butano foi arrastado pela corrente em direção ao cromatógrafo.

A saída do segundo condensador está conectada ao cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N Series com linha aquecida a 160°C para hidrocarbonetos leves serem analisados. Após o estado estacionário da reação ser atingido, os HCs dos condensadores foram coletados e uma nova temperatura de reação foi estabelecida com taxa de $1°C.min^{-1}$. As temperaturas abordadas foram 230, 215, 200 e 185°C. Repetiu-se o procedimento da coleta para todas as temperaturas. A análise dos condensados não foi realizada devido à necessidade de desenvolvimento de uma metodologia analítica robusta.

Ao final da reação de cada catalisador, desligou-se o cromatógrafo gasoso, assim como o forno e os condensadores. Após o resfriamento dos equipamentos, o catalisador foi recolhido, dando início à limpeza da unidade de Fischer-Tropsch. O reator foi lavado com água destilada e detergente seguidas vezes. Feito isso, lavou-se o reator com benzina e, em seguida, colocou-se o reator no ultrassom por cinco minutos com benzina em seu interior para eliminação de resíduo de catalisador e hidrocarbonetos. O procedimento foi repetido utilizando acetona.

Após a limpeza do reator, adicionou-se benzina ao condensador quente, ajustando sua temperatura para 180°C, e pressurizou-se 3 bar de N_2 em ambos os condensadores. Passados 20 minutos, coletou-se nos dois condensadores para eliminação de eventual cera que tenha ficado retida durante a reação. Repetiu-se o procedimento utilizando acetona.

Finalmente, conectou-se o reator aos condensadores, passando uma corrente de 20 mL/min de N_2 a 3 bar, com o reator a 400°C e o condensador quente a 180°C para eliminação de benzina e acetona residuais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Análise Termogravimétrica

A decomposição dos nitratos precursores dos metais e da sacarose durante o processo de calcinação foi investigada através da análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores sob atmosfera de ar. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.

Observando as curvas de DTG, percebe-se a ocorrência de dois eventos térmicos para o precursor do catalisador Co-Ru/SiO_2 nas temperaturas de 100 e 170°C, aproximadamente. O primeiro evento se refere à eliminação da água, enquanto que o segundo faz alusão a decomposição dos nitratos. Os demais precursores, que tiveram a adição da sacarose em sua preparação, também tiveram a água eliminada a 100°C, aproximadamente. No entanto, a decomposição dos sais precursores da fase ativa, assim como a deterioração da sacarose, foi representada pelos eventos térmicos vistos até 270°C, aproximadamente.

Corroborando os resultados apresentados anteriormente, as curvas de TG demonstraram uma perda de massa até 200°C para o precursor do catalisador Co-Ru/SiO_2, ao passo que os precursores dos catalisadores preparados com a sacarose apresentaram perda de massa até 300°C, aproximadamente. De acordo com Mauldin (2001), Hong *et al.,* (2011) e Ha *et al.,* (2013), a sacarose forma um complexo quelante com os metais da fase ativa, dificultando a decomposição dos nitratos metálicos e, consequentemente, formando catalisadores com menor tamanho de cristais, podendo justificar a constatação supracitada. Reforçando estes resultados, foi observada uma coloração preta do precursor Co-Ru/SiO_2 após a secagem a 120°C, enquanto que os demais precursores apresentaram coloração rósea, evidenciando a decomposição dos sais precursores em cobalto metálico à temperatura mais baixa para o catalisador sem sacarose.

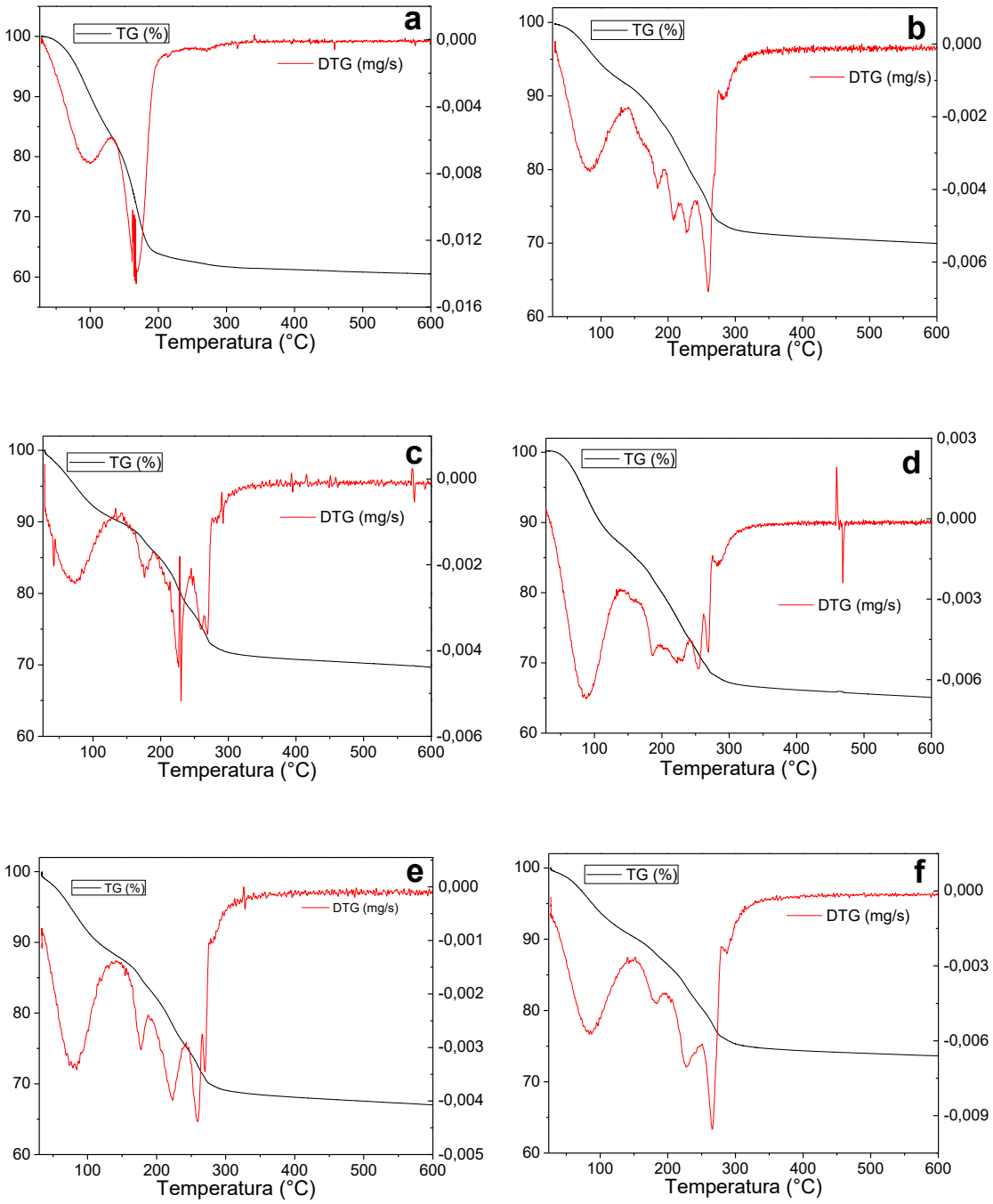


Figura 5 – Análise de TG e DTG dos precursores dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60.

4.1.2 Difração de Raios-X

Os espectros de DRX dos suportes e dos catalisadores são mostrados na Figuras 6 e 7, respectivamente. A interpretação qualitativa dos compostos presentes nos

catalisadores foi realizada a partir da carta cristalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD): 88- 0322; 78-1969; 73-1048; 72-1508.

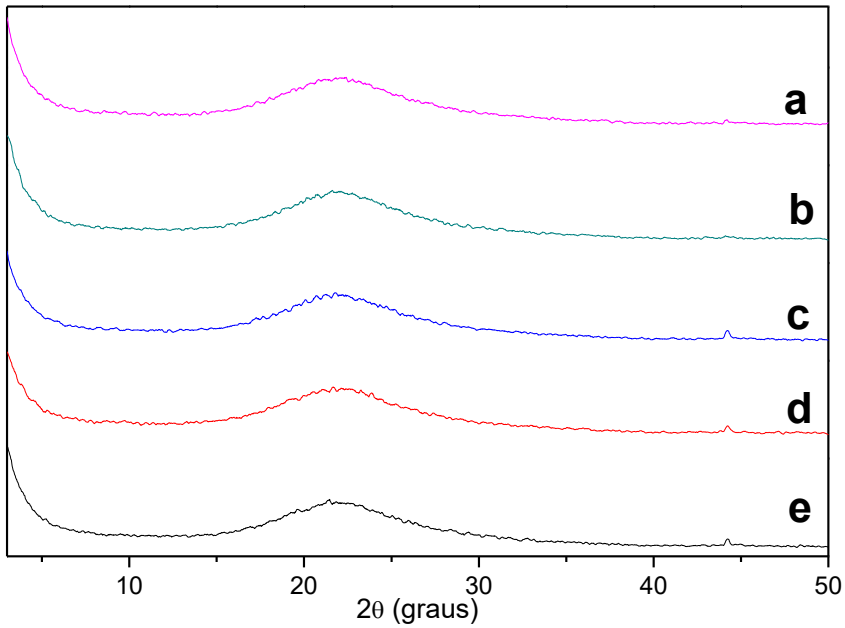


Figura 6 – Espectros de DRX dos suportes (a) SiO_2, (b) SiO_2-2-30, (c) SiO_2-2-60, (d) SiO_2-4-30, (e) SiO_2-4-60.

Observando os espectros dos suportes empregados nos catalisadores, que foram a sílica amorfa e as sílicas que passaram pelo tratamento ácido, verifica-se que o tratamento não modificou a estrutura cristalina da sílica *in natura*, não apresentando picos cristalinos.

É possível notar que os catalisadores apresentaram a mesma estrutura cristalina. O óxido misto formado por Co e Ru, Co_2RuO_4, está representado no pico de 2θ igual a 18,8°. Os picos que aparecem em 35° e 40,2° se referem ao óxido de rutênio, RuO_2, para diferentes planos cristalinos. Já o pico que aparece em 28,06°, não pode ser identificado com precisão, podendo ser tanto do RuO_2 quanto do $CoSiO_3$. Três planos cristalinos diferentes do óxido de cobalto, Co_3O_4, estão representados pelos valores de 2θ igual a 31,1°, 36,8° e 44,6°.

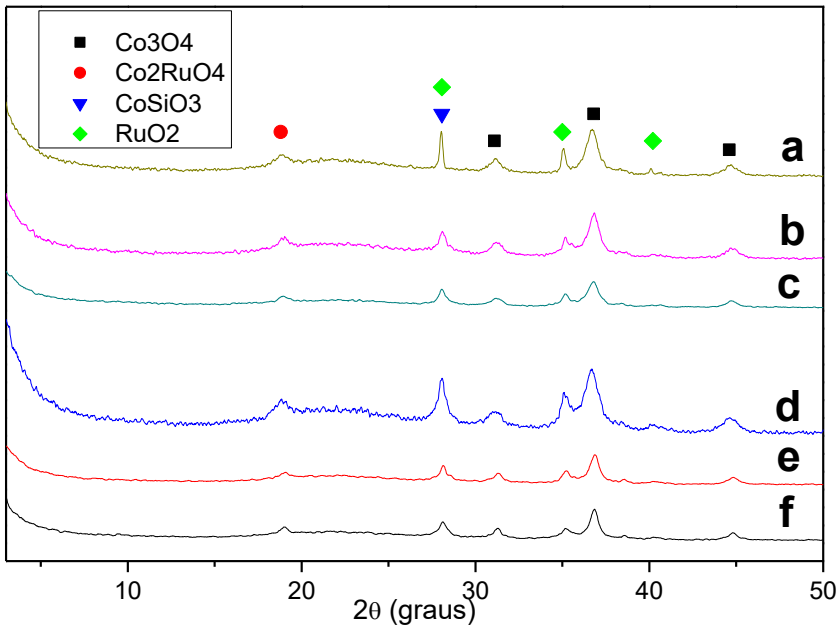


Figura 7 – Espectros de DRX dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30, (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60.

Através da equação de Scherrer, dos picos de DRX para Co_3O_4 em 36,8° obtidos dos espectros realizados na faixa entre 30° e 38° e das Equações 27 e 28, calculou-se o diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4, de Co^0 e a dispersão dos catalisadores, que estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4, Co^0 e dispersão dos catalisadores.

Catalisador	$d(Co_3O_4)^a$ (nm)	$d(Co^0)^b$ (nm)	D^c (%)
Co-Ru/SiO_2	10,8	8,1	11,9
Co-Ru/SiO_2-S	11,8	8,9	10,8
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	11,6	8,7	11,1
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	8,6	6,5	14,8
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	14,0	10,5	9,1
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	15,5	11,6	8,3

[a]Calculado pela equação de Scherrer e pelo pico de Co_3O_4 em 36,8°;
[b]Calculado pela Equação 27;
[c]Calculado pela Equação 28.

Observa-se que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentou o menor tamanho médio de cristal de óxido de cobalto e, consequentemente, menor tamanho médio de

cristal de cobalto metálico. Isto proporcionou ao catalisador maior dispersão, diminuindo a formação de *clusters* (aglomerados do cristal). Esta diminuição do tamanho das partículas pode ser justificada pelo tratamento ácido, já que a adição da sacarose parece não ter influenciado esta propriedade. Por outro lado, nota-se que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S-4-60 teve o diâmetro de suas partículas de Co incrementadas, acarretando a diminuição da sua dispersão. Portanto, constata-se que o tratamento mais severo favoreceu a formação dos aglomerados dos cristais. Já no trabalho de Fu *et al*. (2014), foi observado que o aumento do tempo de tratamento ácido provocou a diminuição do diâmetro de cristal de Co e, consequentemente, incrementou a dispersão do catalisador.

4.1.3 Análise das propriedades texturais

Catalisadores que apresentam elevada porosidade e área superficial desempenham grande importância prática nos processos catalíticos. A investigação da área superficial dos catalisadores é um estudo de importância considerável, apesar desta propriedade estar indiretamente relacionada à atividade catalítica (LOWELL *et al*., 2004). Além disso, a distribuição do tamanho dos poros pode investigar se o caminho da reação e o transporte molecular são influenciados por modificações na estrutura porosa (ERTL *et al.*, 2008). Estas propriedades são investigadas através da adsorção-dessorção de N_2 a 77K e as isotermas obtidas para os suportes e catalisadores estão apresentadas na Figura 8.

Percebe-se que tanto as isotermas dos suportes, quanto dos catalisadores apresentaram comportamento bem semelhantes. De acordo com a classificação determinada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais apresentam isotermas do tipo IV, que representam materiais mesoporosos. Os tipos de isotermas são mostrados no ANEXO A1, de acordo com a literatura. Nota-se um desvio nas curvas de dessorção, que é denominado de histerese, fenômeno provocado pela condensação capilar. Esta consiste na transformação do gás para a fase líquida dentro do poro a uma pressão inferior à sua pressão de saturação, devido à formação de menisco com formato côncavo em um grupo de poros com tamanho e formas específicos (ERTL *et al.*, 2008). Segundo a classificação da IUPAC, a histerese demonstrada pelos materiais é representada pelo tipo H1, caracterizando sólidos com faixa estreita de mesoporos uniformes. Os tipos de histerese são apresentados no ANEXO A2. A partir das isotermas obtidas e da aplicação dos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), foram calculados a área superficial (S_{BET}), o volume de poros (V_p) e o diâmetro (D_p) dos mesmos. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

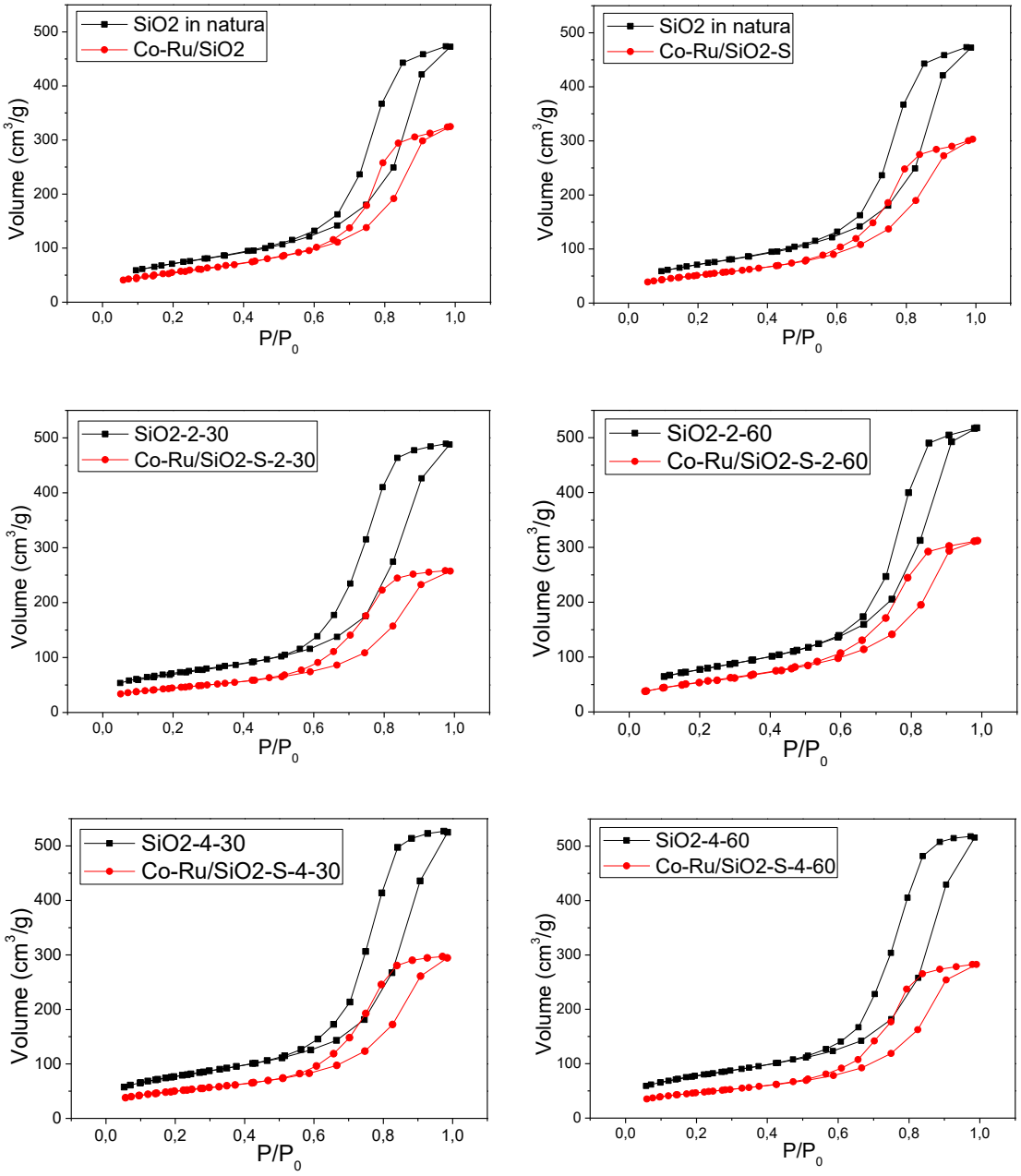


Figura 8 – Isotermas dos suportes e seus respectivos catalisadores.

Pode-se observar que o tratamento ácido modificou a área superficial, o volume e o diâmetro de poros dos suportes e seus respectivos catalisadores em geral. Dos suportes tratados, apenas a sílica tratada por 2 horas e com solução ácida com 30% de concentração apresentou um pequeno decréscimo da área superficial. Nota-se que ambos os tratamentos de 4 horas proporcionaram ao suporte catalítico áreas superficiais semelhantes, mostrando que a variação da concentração do tratamento não afetou a propriedade para este tempo de tratamento. Porém, ambos os tratamentos de maior duração proporcionaram área superficial inferior aos suportes. Fu *et al.* (2014) verificaram que o

aumento do tempo de tratamento ácido proporcionou um decréscimo desta propriedade ao suporte. Uma justificativa plausível para esta constatação consiste na destruição da estrutura do suporte devido ao tratamento oxidativo severo. O suporte que apresentou maior área superficial foi a sílica que passou pelo tratamento de 2 horas e 60% de concentração.

Tabela 3 – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
SiO_2 *in natura*	252,7	0,8	9,0
SiO_2-2-30	245,3	0,9	7,8
SiO_2-2-60	276,7	0,9	9,0
SiO_2-4-30	270,5	0,9	7,8
SiO_2-4-60	271,9	0,9	6,7
Co-Ru/SiO_2	197,6	0,5	9,4
Co-Ru/SiO_2-S	182,3	0,5	9,4
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	155,2	0,4	6,6
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	194,5	0,5	9,0
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	175,2	0,5	7,8
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	165,3	0,5	6,6

Com relação aos catalisadores, observa-se que a adição de sacarose diminuiu a área superficial em, aproximadamente, 10%. Analisando o efeito provocado pelo tratamento ácido, percebe-se que somente o catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentou área superficial maior do que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S, verificando-se que a melhor combinação dos fatores são 2 horas e 60% de concentração para o tratamento ácido. Estas observações podem ser corroboradas por FU *et al.* (2014), cujo trabalho constatou que somente o catalisador tratado durante 2 horas teve sua área superficial incrementada, ao passo que o aumento do tempo de tratamento ácido proporcionou área superficial inferior aos catalisadores.

No trabalho realizado por Li *et al*. (2015), verificou-se que o aumento da concentração do tratamento acarretou na diminuição da área superficial dos suportes e

seus respectivos catalisadores. Trépanier *et al*. (2009) também observaram um aumento da área superficial dos suportes e catalisadores que passaram pelo tratamento ácido. A diminuição da área superficial dos suportes após a impregnação da fase ativa pode ser explicada pelo bloqueio dos poros à medida que se adicionou Co aos suportes catalíticos (TRÉPANIER *et al.*, 2009).

Observando os dados obtidos para o volume de poros do suporte catalítico, nota-se que todos os tratamentos incrementaram esta propriedade em, aproximadamente, 10%. No entanto, todos os catalisadores apresentaram valores bem próximos de volume de poros. Fu *et al*. (2014) observaram que o volume de poros dos suportes e catalisadores aumentou até o tratamento de 6 horas, apresentando um decaimento para tratamentos mais longos. Já no trabalho realizado por Trépanier *et al*. (2009), foi observado que o volume de poros não foi afetado pelo tratamento ácido. No trabalho de Li *et al*. (2015), os suportes tiveram seu volume de poros incrementado até a concentração de 10 M, pois o tratamento de 15 M apresentou volume menor. No entanto, somente o catalisador tratado na menor concentração (5 M), teve seu volume de poros incrementado.

Com relação ao diâmetro dos poros, os suportes SiO_2-2-30 e SiO_2-4-30 sofreram uma diminuição de 15%, aproximadamente, enquanto que a sílica SiO_2-4-60 teve seu diâmetro de poro reduzido em 35%, aproximadamente. A sílica SiO_2-2-60 apresentou o mesmo diâmetro de poro que a sílica *in natura*. Já os catalisadores Co-Ru/SiO_2, Co-Ru/SiO_2-S e Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentaram diâmetros próximos, ao passo que os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-2-30, Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60 tiveram seus diâmetros de poros diminuídos entre 20 e 40%, aproximadamente. Nos trabalhos desenvolvidos por Li *et al*. (2015) e Fu *et al.* (2014), observou-se que o diâmetro de poros sofreu um decréscimo com o tratamento ácido, ao passo que no trabalho de Trépanier *et al*. (2009), esta propriedade permaneceu inalterada.

Por outro lado, no trabalho realizado por Días *et al.* (2014), observou-se que o tratamento ácido não afetou significativamente a área superficial do carbeto de silício (SiC), empregado como suporte para o catalisador à base de Co. No entanto, esta modificação incrementou tanto o volume quanto o diâmetro dos poros do suporte catalítico. Esta alteração no volume de poros pode ter ocorrido pela remoção das impurezas metálicas, que poderiam bloquear alguns poros do material.

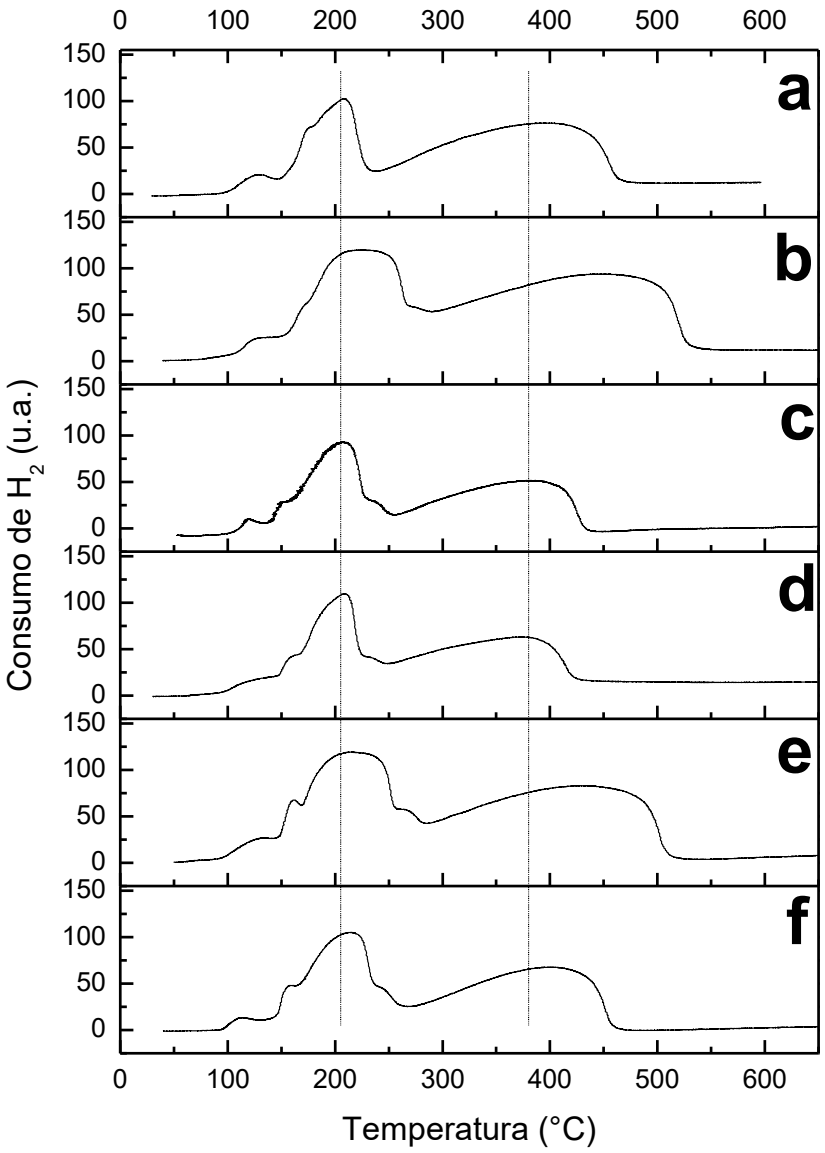
4.1.4 Redução à Temperatura Programada

A temperatura de redução da fase ativa dos catalisadores é investigada através da técnica de Redução à Temperatura Programada. Esta caracterização também pode fornecer informações sobre a interação metal-suporte dos catalisadores. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 9.

Segundo os resultados obtidos pelo DRX, as fases oxidadas dos metais presentes nos catalisadores são RuO_2 e Co_3O_4. O rutênio consiste em um metal nobre, apresentando elevada energia livre e, consequentemente, maior facilidade de redução. Por este motivo, os picos nas temperaturas de 126, 128, 118, 118, 123 e 112°C para os catalisadores Co-Ru/SiO_2, Co-Ru/SiO_2-S, Co-Ru/SiO_2-S-2-30, Co-Ru/SiO_2-S-2-60, Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60, respectivamente, podem ser atribuídos à redução do óxido de rutênio, $RuO_2 \rightarrow Ru^0$.

Com relação à redução do óxido de cobalto, Co_3O_4, esta ocorre em duas etapas, conforme investigado por outros autores (TRÈPANIER *et al.*, 2009; SHI *et al*., 2014; HE *et al*., 2015). Desta forma, os picos subsequentes à redução do RuO_2 são atribuídos às duas etapas de redução do Co_3O_4. O primeiro pico se refere à redução de $Co_3O_4 \rightarrow CoO$, enquanto que o segundo é referente à etapa $CoO \rightarrow Co^0$. Aparentemente, a adição de sacarose não influenciou a redução do óxido de rutênio, ao passo que aumentou a temperatura de redução do óxido de cobalto. Conforme a patente desenvolvida por Mauldin (2001) e os trabalhos realizados por Hong *et al*. (2011) e Ha *et al*. (2013), a adição de compostos quelantes, função desempenhada pela sacarose, na preparação de catalisadores diminui a redutibilidade dos mesmos.

Pode-se observar também que o tratamento ácido incrementou a redutibilidade dos catalisadores. Isto pode ser justificado pelo aumento da formação de sítios ácidos (silanóis) proporcionado pelo tratamento, conforme trabalho realizado por Díaz *et al.* (2014). Os tratamentos de 2 horas apresentaram temperaturas de redução de 205 e 210°C para a etapa $Co_3O_4 \rightarrow CoO$, e 385 e 378°C para a etapa $CoO \rightarrow Co^0$, enquanto que as temperaturas de redução para os tratamentos de 4 horas foram 214 e 213°C para a primeira etapa e 431 e 403°C para a segunda. Observa-se que o aumento no tempo de tratamento provocou uma diminuição da redutibilidade dos catalisadores. Resultados semelhantes foram obtidos por Fu *et al*. (2014).


Consumo de H_2 (u.a.)
Temperatura (°C)
a
b
c
d
e
f
0
100
200
300
400
500
600
150
50

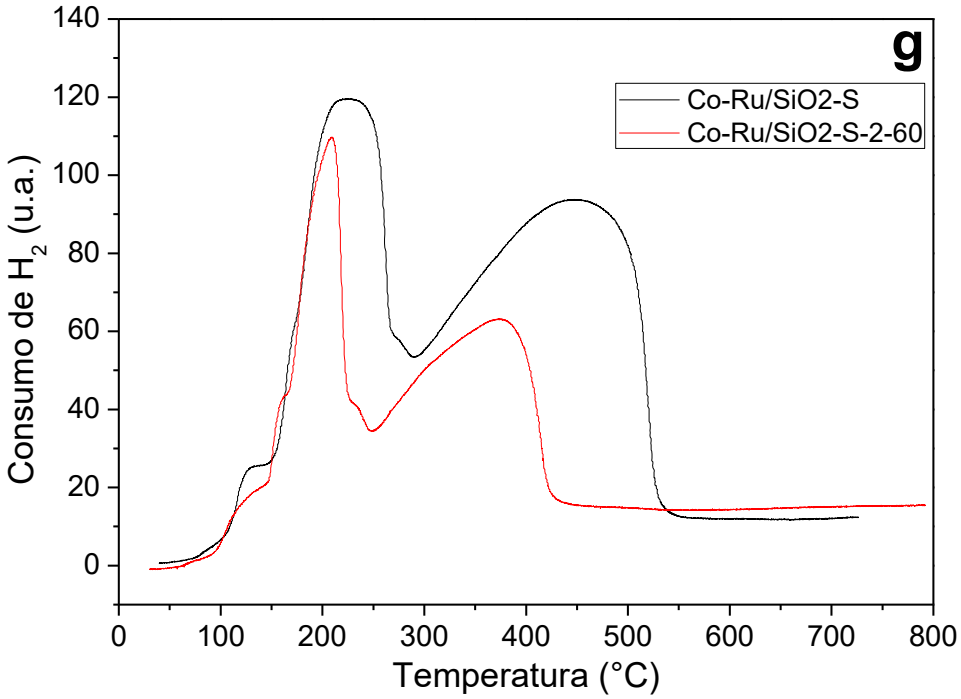


Figura 9 – Espectros de RTP dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30, (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60 e (g) que apresentaram a menor e a maior temperatura de redução.

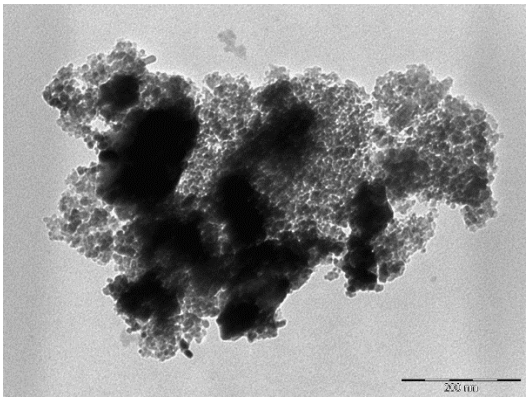
Avaliando-se a influência da concentração do tratamento ácido na temperatura de redução dos catalisadores, verifica-se que o tratamento com a concentração de 60% foi mais efetivo com relação à redutibilidade do catalisador tanto para o tratamento de 2 horas, quanto para o de 4 horas. No trabalho realizado por Li *et al*. (2015), observou-se que o aumento da concentração do tratamento ácido aumentou a dispersão e a redutibilidade dos catalisadores. A Figura 10(b) evidencia a diferença da redutibilidade entre os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S e Co-Ru/SiO_2-S-2-60, os quais apresentaram a maior e a menor temperatura de redução, respectivamente.

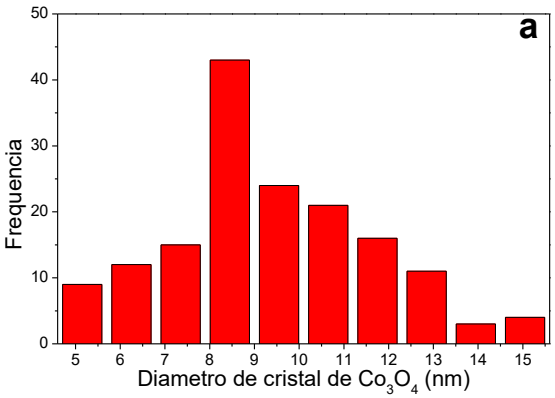
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

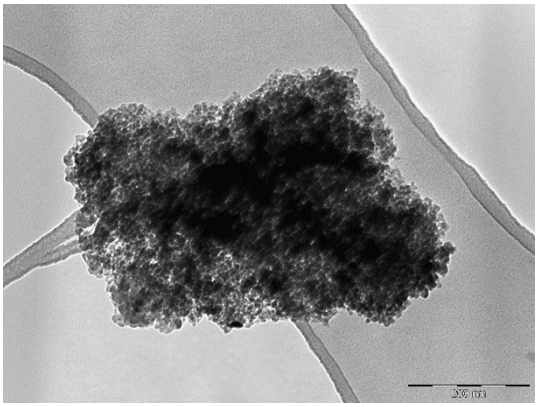
A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão permite observar a morfologia dos cristais de cobalto, bem como a distribuição do tamanho dos mesmos. As imagens obtidas pela MET e os respectivos histogramas dos diâmetros de cristais de Co_3O_4 dos catalisadores são mostrados na Figura 10.

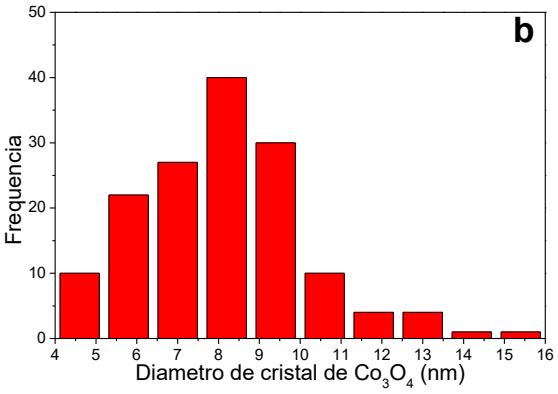
É possível notar que a metodologia empregada na preparação dos catalisadores proporcionou a formação de partículas esféricas do óxido de cobalto. Ademais, verifica-

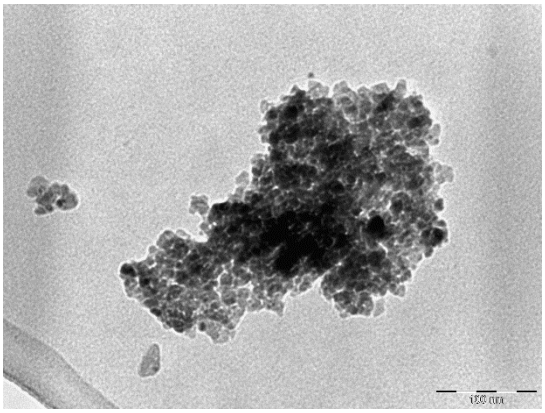
se que a adição de sacarose ao catalisador Co-Ru/SiO_2 diminuiu o diâmetro do cristal de Co_3O_4. Este resultado está de acordo com os trabalhos realizados por Mauldin (2001), Hong *et al.* (2011) e Ha *et al.* (2013), bem como pode justificar a diminuição da redutibilidade do catalisador mostrada pelos espectros de RTP.

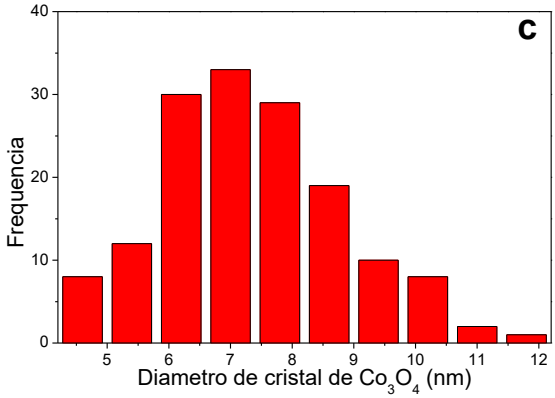












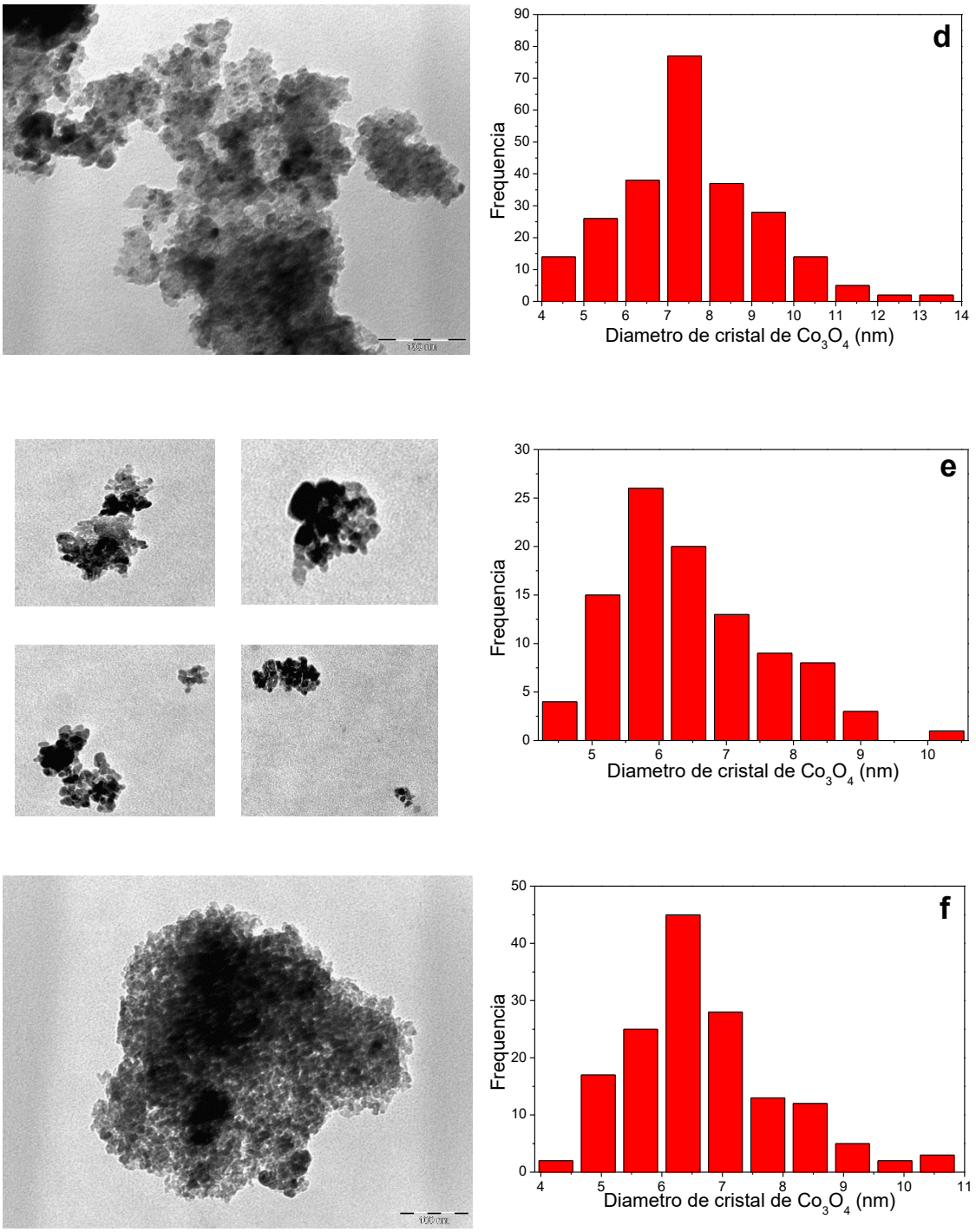


Figura 10 – Imagens de MET e histogramas dos diâmetros dos cristais de Co_3O_4 dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30, (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60.

Em relação aos demais catalisadores, observa-se que o tratamento ácido contribuiu para a formação de cristais menores, porém, em oposição ao efeito provocado pela sacarose, a redutibilidade dos catalisadores foi incrementada, conforme apresentado nos

espectros de RTP. Verifica-se também que os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60 apresentaram cristais menores de Co_3O_4 do que os catalisadores que passaram pelos tratamentos de 2 horas. Logo, uma explicação plausível para esta observação consiste no tratamento mais demorado ter incrementado a interação metal-suporte, diminuindo a formação de *clusters* (aglomerados) de cristais e, consequentemente, formando partículas menores de Co. Com relação à concentração, esta apresentou pouca influência no diâmetro de cristal, porém, os catalisadores que foram tratados com 60 % de solução de ácido nítrico apresentaram tamanho do cristal ligeiramente maior.

Trépanier *et al.* (2009) observaram que o tratamento ácido diminuiu o diâmetro dos cristais de Co e aumentou a redutibilidade do catalisador. No trabalho realizado por Fu *et al.* (2014), em que se avaliou o tempo de tratamento ácido, foi observado que o aumento da duração do mesmo proporcionou a redução do tamanho dos cristais e da redutibilidade dos catalisadores. O efeito da concentração do tratamento ácido foi investigado por Li *et al.* (2015) e foi observado que ao incrementar este parâmetro, as partículas de Co obtidas foram menores e apresentaram elevada redutibilidade. O diâmetro médio dos cristais de óxido de cobalto e cobalto metálico estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4 e de Co^0 obtidos por MET.

Catalisador	d(Co_3O_4) (nm)	d(Co^0)[a] (nm)
Co-Ru/SiO_2	8,5	6,4
Co-Ru/SiO_2-S	8,2	6,2
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	7,0	5,2
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	7,4	5,6
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	5,8	4,4
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	6,4	4,8

[a]Calculado pela Equação 25.

4.1.6 Dessorção à Temperatura Programada de NH_3

A técnica de Dessorção à Temperatura Programada de amônia é capaz de fornecer a concentração ácida de materiais porosos através da área do pico obtido, assim como identificar a presença de sítios ácidos de diferentes forças (GONZÁLEZ *et al*, 2007). Os termogramas obtidos para os suportes catalíticos estão apresentados na Figura 11.

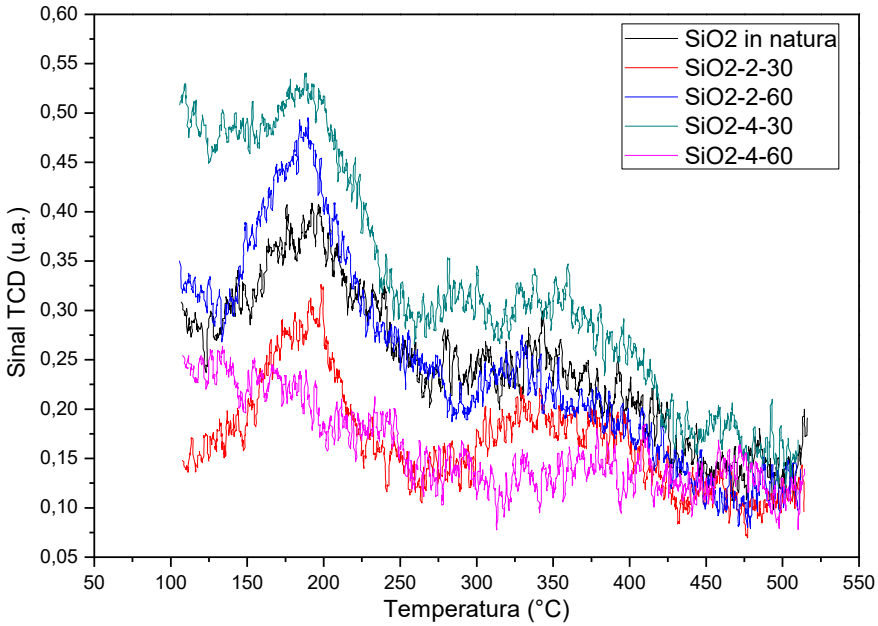


Figura 11 – Termogramas obtidos pela DTP-NH_3 dos suportes catalíticos.

Pode-se observar que os suportes apresentaram dois picos distintos. O primeiro ocorreu na faixa de temperatura entre 120°C e 270°C, aproximadamente, enquanto que o segundo se encontra entre 280° e 450°C, aproximadamente. Segundo Zavoianu *et al.* (2003) e Alsawalha *et al.* (2011), picos que estão compreendidos em faixas de temperatura mais baixas apresentam uma baixa acidez quando comparados à presença de picos a temperaturas mais elevadas. Desta forma, pode-se dizer que os suportes apresentaram maior quantidade de sítios ácidos mais fracos, já que apresentaram picos de maior área na primeira faixa de temperatura. Com relação à modificação proporcionada pelo tratamento ácido dos suportes, percebe-se que os suportes SiO_2-2-60 e SiO_2-4-30 apresentaram maior acidez. Os termogramas obtidos para os catalisadores estão apresentados na Figura 12.

Nota-se que, assim como os suportes catalíticos, os catalisadores apresentaram dois tipos de sítios ácidos nas mesmas faixas de temperatura. Entretanto, a intensidade dos picos não foi a mesma para todos os catalisadores. Enquanto a maioria dos catalisadores apresentou o primeiro pico com maior intensidade (sítios ácidos mais fracos), o segundo pico (sítios ácidos mais fortes) do catalisador Co-Ru/SiO_2-S-4-30 foi mais intenso. É possível observar também que os catalisadores que apresentaram maior área foram ambos os que tiveram seu suporte tratado por 2 horas e o que passou pelo tratamento de 4 horas com solução ácida de 30%. Os catalisadores Co-Ru/SiO_2 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60 apresentaram áreas próximas. As áreas dos picos e a quantidade de sítios ácidos dos suportes e catalisadores são mostrados na Tabela 5.

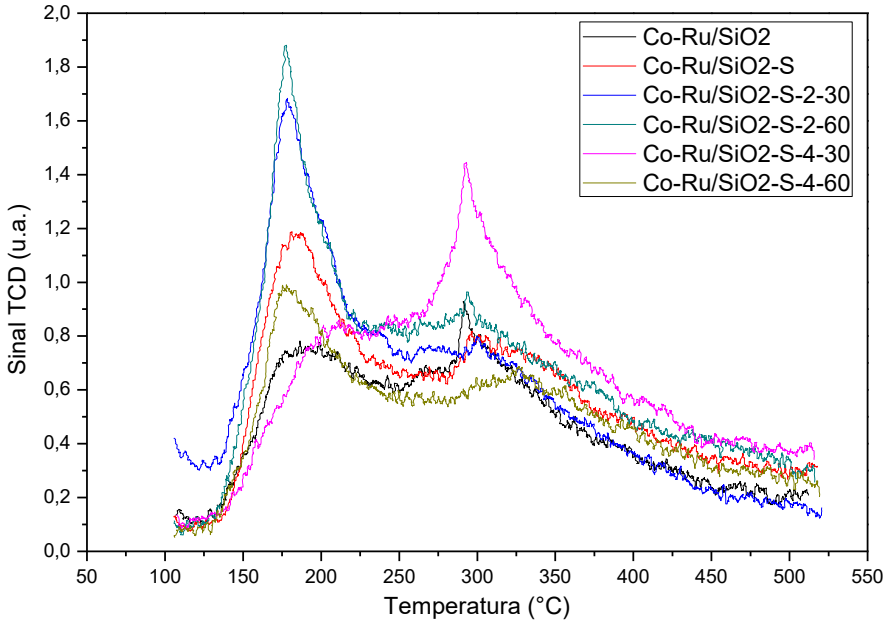


Figura 12 – Termogramas obtidos pela DTP-NH_3 dos catalisadores.

De modo a corroborar o que foi dito anteriormente, os suportes que apresentaram maior acidez foram os que passaram pelo tratamento ácido de 2 horas com 60% de concentração de solução ácida e de 4 horas com 30% de concentração. Com relação aos catalisadores, percebe-se que o Co-Ru/SiO_2 apresentou a menor área, conforme pode ser visto na Figura 12, porém não apresentou a menor acidez dentre os demais catalisadores. Vale ressaltar que a acidez dos suportes foi incrementada significativamente após a impregnação da fase ativa dos catalisadores. O catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentou a maior área dos picos, no entanto, a maior quantidade de sítios ácidos foi apresentada pelo catalisador Co-Ru/SiO_2-S-4-30. Essa relação entre a área do pico e a quantidade de sítios ácidos está relacionada com o fator de calibração do equipamento de análise, já que cada amostra apresentou um fator diferente, bem como a massa da amostra.

Tabela 5 – Áreas dos picos e acidez dos suportes e catalisadores.

Material	Área dos picos (u.a.)	Quantidade de sítios ácidos (μmol de NH_3/g amostra)
SiO_2 *in natura*	100,0	85,3
SiO_2-2-30	68,0	70,5
SiO_2-2-60	100,0	104,4
SiO_2-4-30	132,4	116,2
SiO_2-4-60	64,7	94,1
Co-Ru/SiO_2	189,4	173,5
Co-Ru/SiO_2-S	233,2	218,5
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	235,6	180,9
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	274,5	176,0
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	261,2	221,5
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	201,6	149,8

4.1.7 Espectroscopia de Absorção Atômica

A Espectroscopia de Absorção Atômica é um método de análise elementar que permite investigar a quantidade de um determinado elemento na amostra. Por este motivo, foi realizada a análise do percentual de Co presente nos catalisadores. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Percebe-se que todos os catalisadores apresentaram teor de Co bem próximos a 15%. No entanto, os catalisadores deveriam ter 20% de Co em sua composição, conforme mostrado nos cálculos do APÊNDICE A2. Portanto, pode ser constatada a ocorrência de erro sistemático no procedimento de impregnação do Co, já que todos os catalisadores apresentaram quantidades semelhantes do elemento químico. Este erro pode ter sido provocado pelo elevado percentual de água presente no sal precursor de cobalto, já que este é bastante hidrofóbico.

Tabela 6 – Concentração mássica de Co nos catalisadores.

Catalisador	%Co m/m
Co-Ru/SiO_2	15,3
Co-Ru/SiO_2-S	15,2
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	14,8
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	15,2
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	15,4
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	14,9

4.1.8 Quimissorção de H_2 e O_2

Através da técnica de caracterização de Quimissorção de H_2 e O_2 é possível investigar propriedades importantes dos catalisadores, como a área superficial metálica, o diâmetro do cristal de cobalto metálico, a dispersão e a fração reduzida do catalisador. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da Quimissorção de H_2 e O_2.

Catalisador	Área superficial metálica (m^2/g)	d(Co^0) (nm)	D (%)	Fração reduzida (%)
Co-Ru/SiO_2	11,2	12,3	8,1	89,1
Co-Ru/SiO_2-S	10,9	12,6	10,9	89,0
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	10,4	13,2	7,6	95,0
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	14,6	9,4	10,6	72,7
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	7,9	17,3	5,8	93,5
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	9,2	15,0	6,7	87,1

Pode-se observar que a adição de sacarose pouco influenciou a área superficial metálica e a fração reduzida do catalisador Co-Ru/SiO_2, assim como o diâmetro de cristal de Co^0. Entretanto, a sacarose proporcionou um aumento da dispersão metálica de aproximadamente 35%. A fim de corroborar estes resultados, Mauldin (2001) verificou que a adição de um composto quelante na preparação do catalisador diminui a formação

de *clusters*, aumentando a dispersão do mesmo. Resultados semelhantes foram obtidos por Ha *et al*. (2013) e Hong *et al*. (2011).

Com relação ao tratamento ácido, é possível observar que o tratamento mais curto proporcionou diâmetro de cristal de Co^0 menor do que o tratamento mais demorado, porém, somente o catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentou diâmetro de cristal menor que o catalisador não tratado. Portanto, pode-se dizer que o tratamento ácido de 2 horas com solução de 60% de concentração aumentou a interação metal-suporte do catalisador, diminuindo o diâmetro do cristal e, consequentemente, a fração reduzida do catalisador. Os demais catalisadores apresentaram fração reduzida entre 87% e 95%, aproximadamente.

Verifica-se também que os catalisadores tratados com solução ácida de 30% apresentaram as menores áreas superficiais metálicas, quando comparados aos catalisadores tratados com solução de 60%. Também pode-se notar que o tratamento mais demorado proporcionou menor área superficial metálica aos catalisadores. Em termos de dispersão da fase ativa, os catalisadores que apresentaram melhor resultado foram Co-Ru/SiO_2-S e Co-Ru/SiO_2-S-2-60, enquanto que os demais catalisadores apresentaram valores 50% menores, aproximadamente. No trabalho desenvolvido por Trépanier *et al*. (2009), foi visto que o tratamento ácido diminuiu o diâmetro de cristal de cobalto e aumentou a dispersão do catalisador, bem como os trabalhos realizados por Fu *et al*. (2014), Li *et al*. (2015) e Shi *et al*. (2014).

4.2 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes catalíticos dos catalisadores Co-Ru/SiO_2, Co-Ru/SiO_2-S, Co-Ru/SiO_2-S-2-30, Co-Ru/SiO_2-S-2-60, Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60 aplicados à síntese de Fischer-Tropsch, assim como a energia de ativação aparente dos mesmos.

Também serão apresentadas a modelagem estatística dos catalisadores que passaram pelo tratamento ácido pelo *software* STATISTICA 8.0 e a comparação entre os sistemas operados com catalisador em pó e de microcanais.

4.2.1 Conversão de CO

O comportamento da conversão dos catalisadores ao longo do tempo para as temperaturas de 260, 230, 215, 200 e 185°C está apresentado na Figura 13.

Pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram conversão próxima a 100% para a temperatura de 260°C, evidenciando que para temperaturas mais elevadas as modificações empregadas aos catalisadores não influenciaram seu desempenho catalítico. Também é possível observar uma evolução da conversão à medida que se aumentou a temperatura de reação dos catalisadores.

Nota-se que, após 8 horas de reação, o estado estacionário é atingido para a maioria das reações. A reação a 215°C do catalisador Co-Ru/SiO_2 apresentou uma queda de conversão após 14 horas, atingindo o estado estacionário em 20 horas. Esta queda também foi observada nas reações a 200°C dos demais catalisadores, ocorrendo em 10 horas para o catalisador Co-Ru/SiO_2-S, em 6 horas para os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-2-30 e Co-Ru/SiO_2-S-2-60 e 14 horas para Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60. O estado estacionário foi alcançado após 16 horas de reação para o primeiro catalisador e após 10 e 14 horas para os catalisadores que passaram pelo tratamento ácido de 2 e 4 horas, respectivamente. Isto pode ser justificado pela elevada atividade dos catalisadores, proporcionando elevada formação de água, que consiste em um dos produtos da reação de Fischer-Tropsch. Essa elevada quantidade de água pode ter causado a compactação do leito catalítico, formando caminhos preferenciais e, por conseguinte, diminuindo a atividade dos catalisadores. Além disso, pode-se verificar que não ocorreu a desativação dos catalisadores, conforme suas conversões mantiveram-se constantes ao atingir o estado estacionário.

Verifica-se também que a adição de sacarose ao catalisador incrementou a sua atividade, podendo ser justificado pelos resultados obtidos pela MET, já que o catalisador promovido pela sacarose apresentou menor diâmetro médio de cristal de Co^0 e, consequentemente, maior dispersão, sendo corroborado pelos resultados obtidos por Ha *et al*. (2013). Os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-2-30 e Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentaram a maior atividade em comparação aos demais catalisadores, no entanto, o primeiro foi mais ativo para as temperaturas mais baixas (185 e 200°C), enquanto que o segundo apresentou melhor desempenho para as temperaturas intermediárias (215 e 230°C). Já os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60, apresentaram resultados bastante semelhantes. Desta forma, constata-se que a concentração do tratamento ácido de 4 horas

não afetou a atividade do catalisador. Estas observações são corroboradas pelos resultados obtidos para a dispersão e diâmetro dos cristais de cobalto dos catalisadores e pelos trabalhos desenvolvidos por Mauldin (2001), Hong *et al.* (2011), Ha *et al*. (2013), Trépanier *et al*. (2009), Shi *et al*. (2014), Díaz *et al*. (2014), Li *et al*. (2015) e Fu *et al.* (2014).

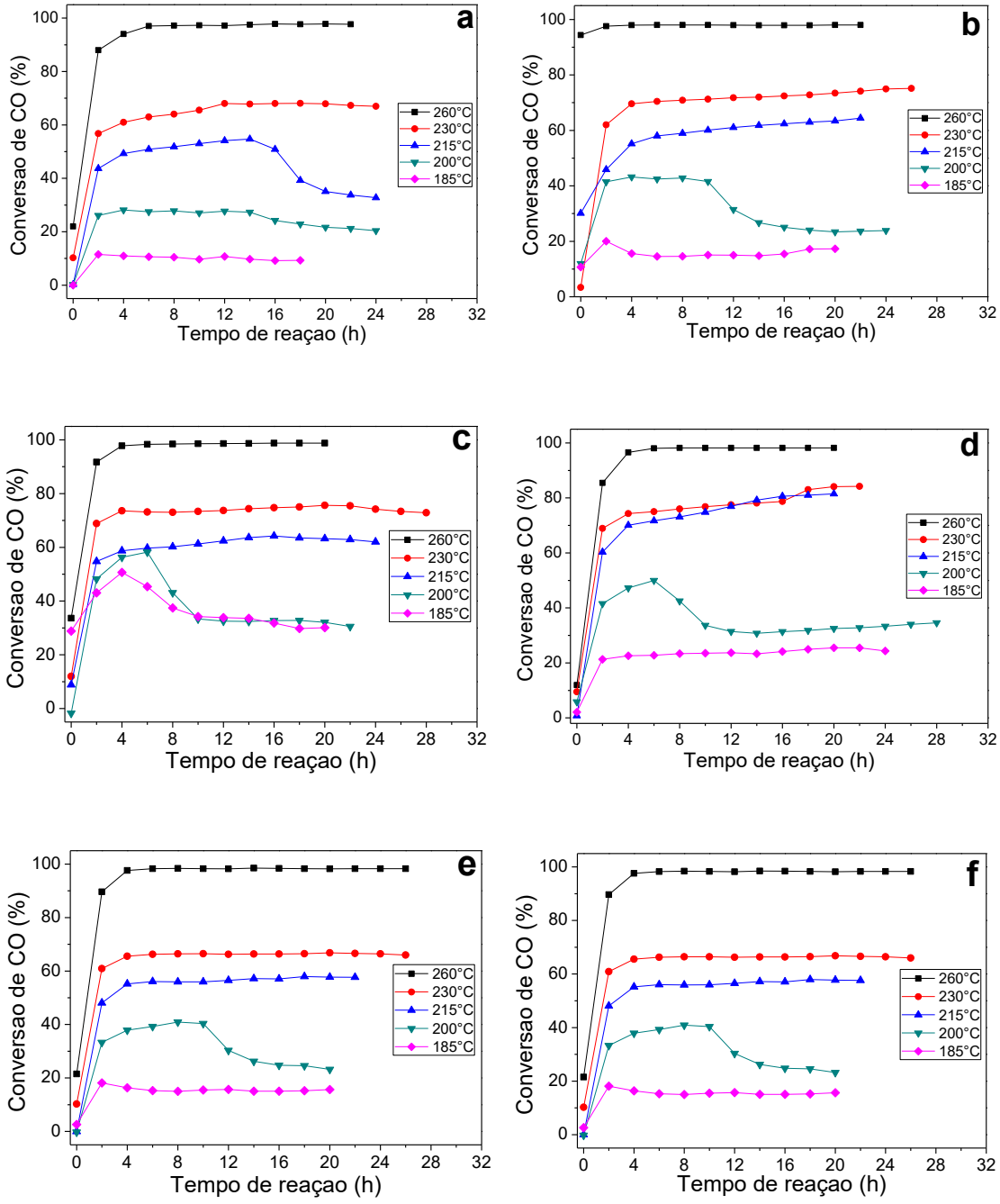


Figura 13 – Tempo de reação x Conversão de CO dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60.

4.2.2 Energia de ativação aparente

Segundo Ma *et al.* (2014) e Kapteijn, de Degaud e Moulijin (2005), a energia de ativação aparente dos catalisadores pode ser obtida através da equação de Arrhenius, representada pela Equação 30, para uma reação do tipo pseudo-homogênea, cuja taxa de reação está representada pela Equação 31.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R.T} \tag{30}$$

$$-r_A = kC_A \tag{31}$$

Onde ln(k) representa a atividade catalítica, ln(A) é o coeficiente linear, Ea é a energia de ativação aparente do catalisador, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura da reação, r_A é a taxa de reação, k é a constante cinética e C_A é a concentração do reagente A.

A Figura 15 mostra a quantidade de moles de CO convertidos por grama de catalisador e por hora para quatro temperaturas de reação (230, 215, 200 e 185°C) de todos os catalisadores. Os resultados da reação a 260°C não foram considerados para o cálculo da energia de ativação aparente devido a todos os catalisadores terem apresentado conversão de 98%, aproximadamente.

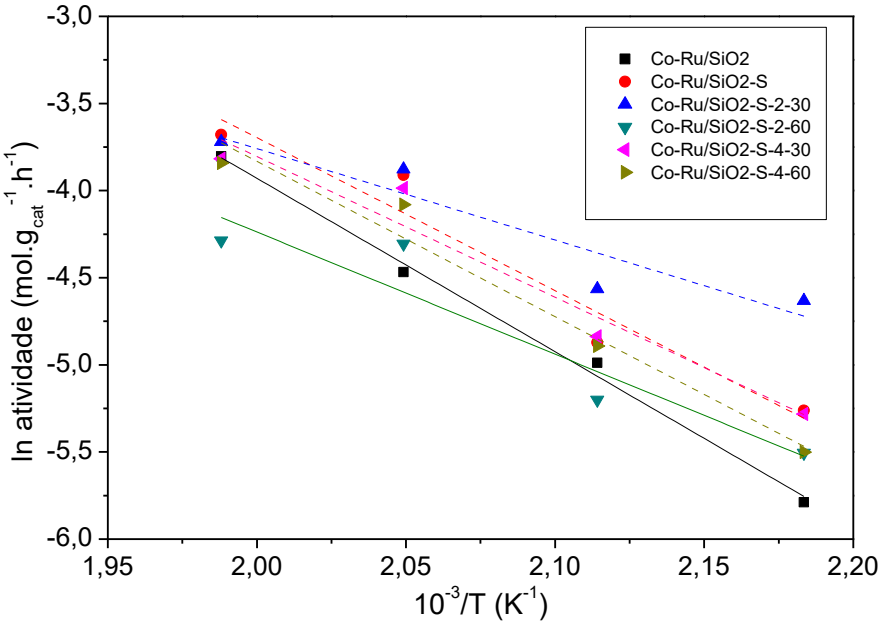


Figura 14 – Gráficos da energia de ativação aparente obtidos a partir da equação de Arrhenius.

A partir da regressão linear dos gráficos, é possível calcular a energia de ativação aparente de todos os catalisadores. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Energia de ativação aparente dos catalisadores.

Catalisador	ln (A)	Energia de ativação aparente ($kJ.mol^{-1}$)
Co-Ru/SiO_2	16,0	82,7
Co-Ru/SiO_2-S	13,9	73,0
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	6,7	43,6
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	9,8	58,3
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	12,3	67,1
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	14,0	74,1

Verifica-se que a adição de sacarose ao catalisador Co-Ru/SiO_2 diminuiu sua energia de ativação, consequentemente, aumentando sua atividade catalítica. Com relação ao tratamento ácido, é visto que os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-2-30 e Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentaram os menores valores para a energia de ativação. Estes resultados estão de acordo com os dados apresentados pela evolução da conversão com o tempo de reação. Os catalisadores que tiveram seus suportes tratados durante 4 horas apresentaram energia de ativação próxima a do catalisador que não passou pelo tratamento. Estas observações podem ser justificadas pela maior dispersão dos catalisadores tratados durante duas horas em detrimento aos demais catalisadores, tendo sua atividade incrementada.

No trabalho realizado por Almeida *et al.* (2011), as energias de ativação obtidas para catalisadores estruturados variaram de 90 a 105 kJ/mol, aproximadamente. Outros autores realizaram uma modelagem matemática para investigar a influência da difusão dos reagentes nas camadas dos catalisadores na atividade e seletividade dos mesmos para a reação de Fischer-Tropsch e obtiveram energia de ativação aparente no valor de 38 kJ/mol, aproximadamente (BECKER, GUTTEL e TUREK, 2016). Fratalocchi *et al*. (2016) obtiveram energia de ativação aparente de 100 kJ/mol para o catalisador Co/γ-Al_2O_3 em pó e 87 kJ/mol para o mesmo catalisador, sendo tipo *eggshell*. Esta redução da energia de ativação foi decorrente da diminuição das limitações da transferência de massa, proveniente da morfologia do catalisador tipo *eggshell*.

4.2.3 Seletividade

Processos catalíticos são aqueles que utilizam materiais que facilitam a ocorrência da reação química, sem que estes sejam consumidos durante o processo. Além disso, estes materiais, chamados de catalisadores, também podem influenciar os produtos que serão formados, ou seja, afetam a seletividade da reação. Na síntese de Fischer-Tropsch, os principais produtos formados são o metano, o gás carbônico e os hidrocarbonetos que possuem mais de cinco carbonos, com destaque para a faixa do diesel. Desta forma, os catalisadores à base de Co são os mais empregados, já que apresentam baixa seletividade para o metano e para o gás carbônico e elevada seletividade para hidrocarbonetos C_{5+}.

Conforme demonstrado na Figura 15, todos os catalisadores apresentaram tendência em aumentar a formação de CO_2 à medida que se elevou a temperatura de reação. Como foi visto na discussão da conversão de CO, os catalisadores apresentaram conversões mais elevadas nas temperaturas mais altas. De acordo com Marion e Hugues (2007), reações com conversões acima de 70% tendem a aumentar a atividade da reação paralela de *Water-Gas-Shift* (WGS), pois um dos produtos da reação de FT é a água, que atua como reagente da reação de WGS, incrementando a relação H_2O/H_2 e, consequentemente, a formação de CO_2. Esta ocorrência não é interessante para o objetivo principal da SFT, que é a produção de hidrocarbonetos líquidos, já que, juntamente com o aumento da formação de CO_2, a formação de H_2 também é incrementada, aumentando a relação H_2/CO e, por conseguinte, a formação de hidrocarbonetos leves, principalmente o metano.

É importante ressaltar que as seletividades dos catalisadores devem ser comparadas a isoconversões, já que com a elevação da conversão, as seletividades para o metano e o gás carbônico tendem a aumentar, enquanto que a seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos tende a diminuir. Desta forma, pode-se verificar que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S apresentou praticamente a mesma seletividade para o CO_2 que o catalisador Co-Ru/SiO_2, mesmo apresentando conversão mais elevada que o segundo. Portanto, pode-se dizer que a adição de sacarose incrementou a atividade do catalisador sem afetar a seletividade para a reação de WGS. Percebe-se que para as reações a 260°C, a seletividade para o CO_2 foi menor para os catalisadores preparados com a sílica tratada com ácido nítrico, observando que os catalisadores apresentaram isoconversões. Por este motivo, pode-se dizer que o tratamento ácido também diminuiu a atividade da reação de WGS.

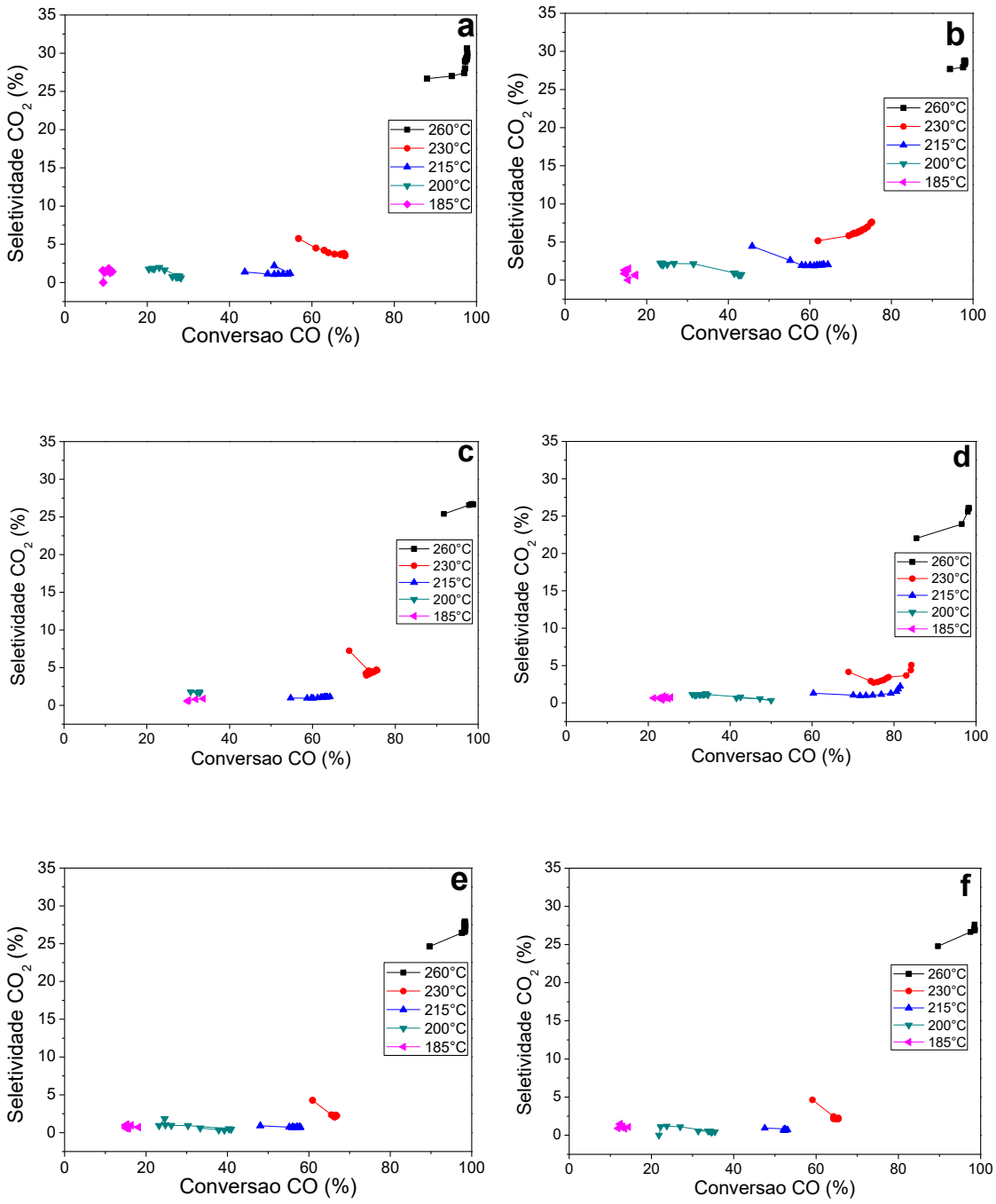


Figura 15 – Gráficos da Seletividade de CO_2 x Conversão de CO para todas as temperaturas de reação dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60.

Os catalisadores que passaram pelo tratamento ácido de 2 horas, apresentaram maior atividade do que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S. No entanto, a seletividade dos catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-2-30 e Co-Ru/SiO_2-S-2-60 foi inferior a do catalisador que

não passou pelo tratamento. Já os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60 apresentaram conversões semelhantes ao catalisador Co-Ru/SiO_2-S, entretanto a seletividade para o gás carbônico diminuiu, reiterando que o tratamento ácido diminuiu a atividade da reação de WGS. Com relação à concentração do tratamento, nota-se que este parâmetro pouco influenciou a seletividade dos catalisadores. Pode-se observar também que as reações a 200°C de todos os catalisadores, assim como a de 215°C do catalisador Co-Ru/SiO_2, apresentaram um aumento da seletividade para CO_2 quando a conversão diminuiu, atingindo o estado estacionário nessa conversão mais baixa.

A Figura 16 apresenta o comportamento da seletividade para o metano com a conversão de monóxido de carbono, que está diretamente ligada à seletividade para CO_2 e WGS.

Com a elevação da atividade de WGS, a formação de H_2 é incrementada, aumentando a relação H_2/CO e, por conseguinte, estendendo a taxa de terminação de cadeia (MARION e HUGUES, 2007). Por esse motivo, observa-se que a formação de CH_4 aumenta com a evolução da temperatura. Nota-se que à temperatura de 260°C, todos os catalisadores apresentaram seletividade para o metano aproximadamente igual a 100%, evidenciando que para temperaturas mais altas, as modificações empregadas nos catalisadores não tiveram influência na seletividade, bem como na atividade catalítica, conforme visto anteriormente. É possível observar que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S apresentou maior seletividade para CH_4 em comparação ao catalisador Co-Ru/SiO_2 para as temperaturas de 230 e 215°C, porém apresentou atividade superior ao segundo. No entanto, para a temperatura de 185°C, a seletividade de CH4 dos catalisadores são semelhantes.

Percebe-se que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentou menor seletividade para o metano às temperaturas de 230 e 215°C quando comparado aos catalisadores Co-Ru/SiO_2-S, Co-Ru/SiO_2-S-2-30, Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60, mesmo atingindo conversões mais elevadas, demonstrando ser o catalisador mais efetivo. Para as temperaturas de 200 e 185°C, verifica-se que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 também apresentou menor seletividade para CH_4, porém para valores de isoconversão. Comparando os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60, nota-se que a concentração do tratamento não influenciou a seletividade para o metano significativamente. Pode-se observar também que a seletividade para o metano, assim como para o CO_2, aumentou com a queda da conversão nas reações a 200°C para todos os catalisadores e a 215°C para Co-Ru/SiO_2-S-2-30.

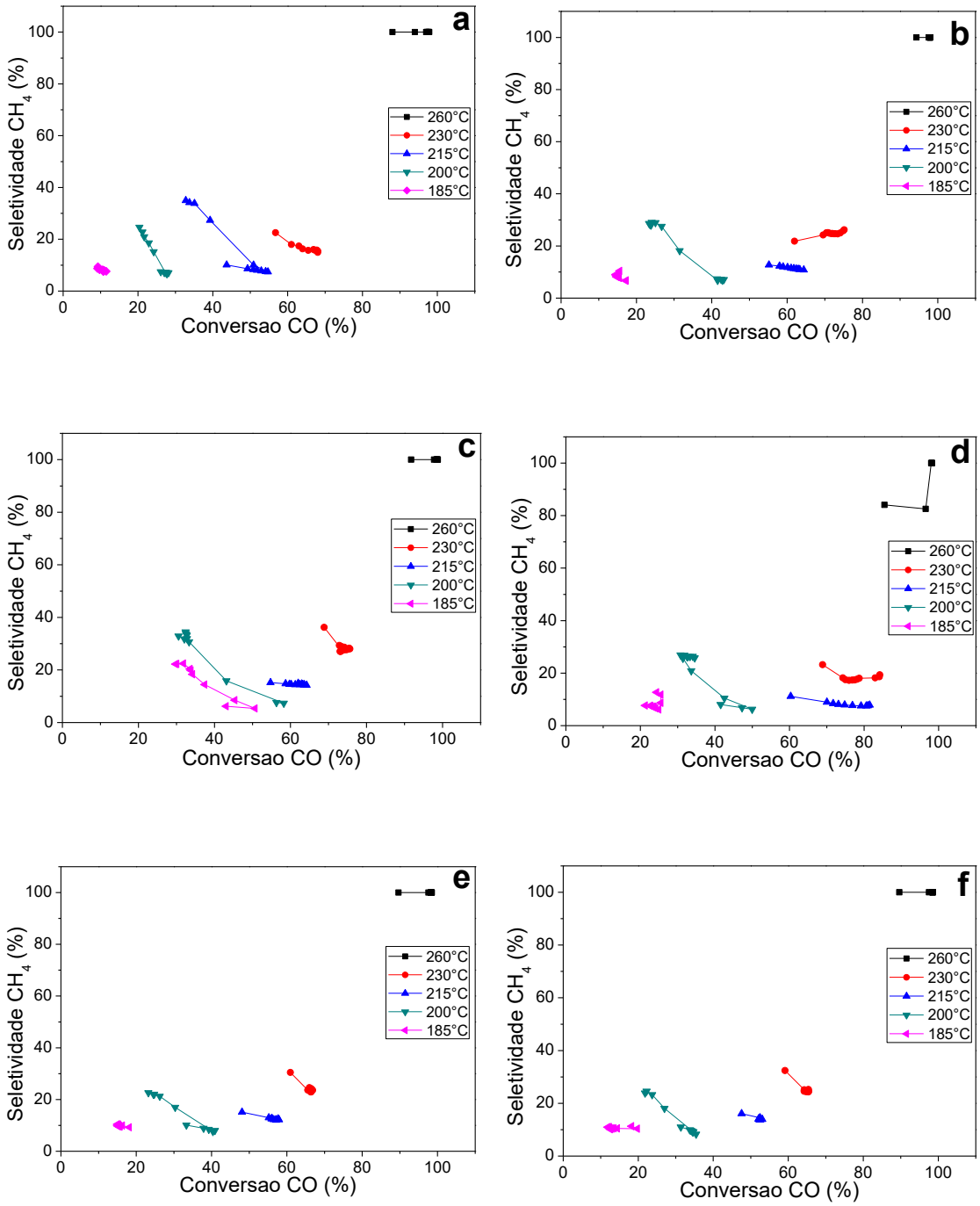


Figura 16 – Gráficos da Seletividade de CH_4 x Conversão de CO para todas as temperaturas de reação dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60.

A reação de Fischer-Tropsch tem como produtos principais os hidrocarbonetos líquidos, especialmente os hidrocarbonetos na faixa do diesel, quando utilizado cobalto como catalisador. Por motivos de praticidade e levando em consideração a maneira que

são tratados na literatura, os hidrocarbonetos com cinco carbonos ou mais serão representados por C_{5+}. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 17.

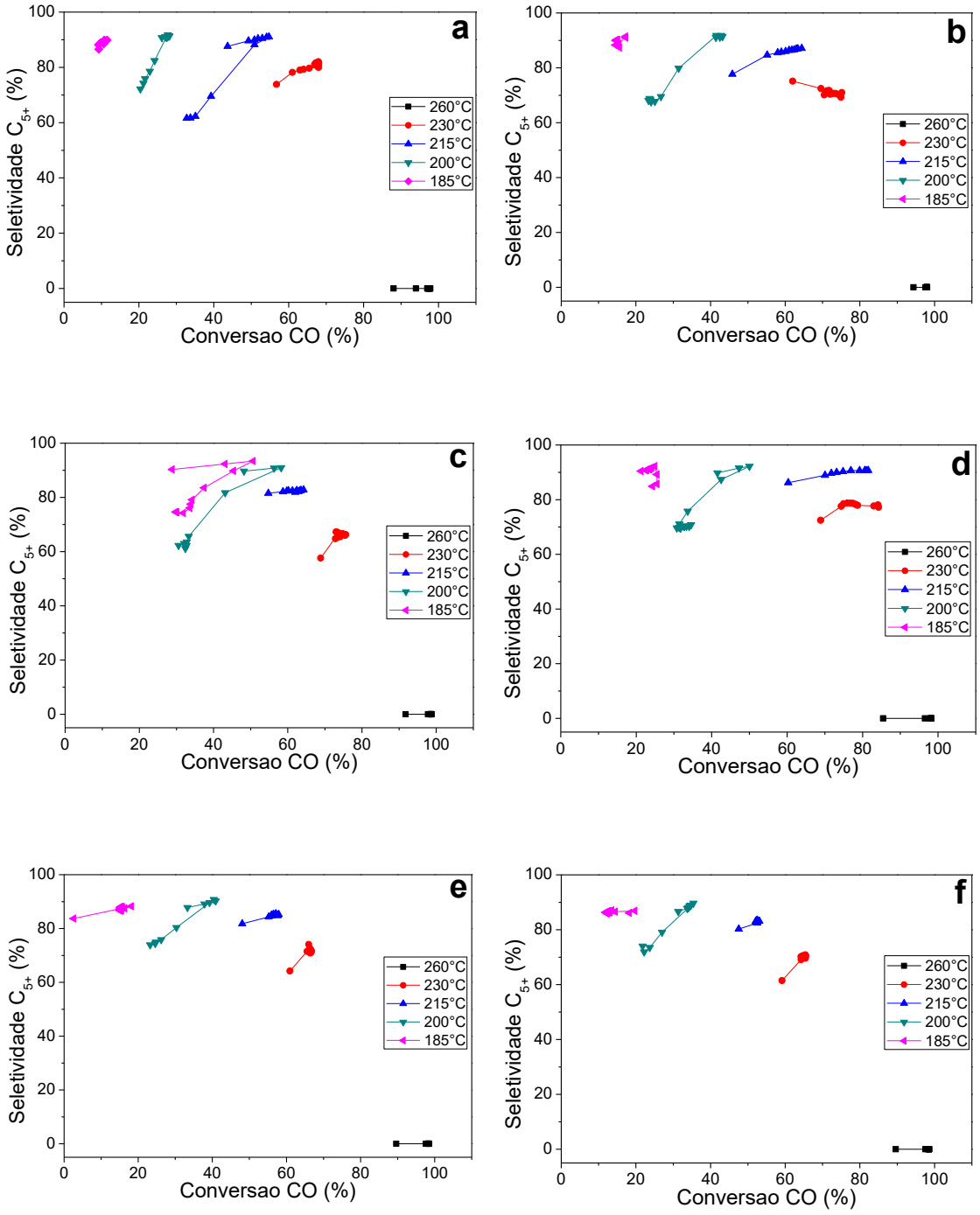


Figura 17 – Gráficos da Seletividade de C_{5+} x Conversão de CO para todas as temperaturas de reação dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-S, (c) Co-Ru/SiO_2-S-2-30, (d) Co-Ru/SiO_2-S-2-60, (e) Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e (f) Co-Ru/SiO_2-S-4-60.

Observando os gráficos, constata-se que as reações a 260°C praticamente não produziram hidrocarbonetos líquidos. Verifica-se que, contrariamente ao observado para a seletividade para o CH_4, a evolução da temperatura diminuiu a seletividade para C_{5+}. É possível observar que a adição de sacarose aumentou a atividade do catalisador Co-Ru/SiO_2, sem alterar a seletividade para os hidrocarbonetos líquidos.

Observa-se também que o tratamento ácido dos suportes catalíticos conferiu aos catalisadores maior seletividade para C_{5+}. Os catalisadores que passaram pelo tratamento de 2 horas apresentaram maior atividade e seletividade para os HC's de cadeia longa em detrimento aos catalisadores que passaram pelo tratamento de 4 horas. Com relação aos catalisadores que passaram pelo tratamento de 2 horas, o Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentou maiores atividade e seletividade para C_{5+} do que o catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-30. Fazendo a mesma comparação sendo que com os catalisadores que passaram pelo tratamento de 4 horas, percebe-se que tanto a atividade quanto a seletividade foram bem próximas. Portanto, a concentração do tratamento ácido parece não ter afetado significativamente a seletividade dos catalisadores que tiveram seus suportes tratados por 4 horas. Reiterando o que foi discutido anteriormente, o catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 mostrou-se o mais efetivo, pois apresentou a maior atividade, menores seletividades para CO_2 e CH_4 e maior seletividade para C_{5+}. Também é possível observar que a seletividade para os hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos diminuiu com a queda da conversão dos catalisadores para a temperatura de 200°C e para a reação a 215°C do catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-30.

A Tabela 9 demonstra um resumo dos resultados catalíticos no estado estacionário nas cinco temperaturas de reação para todos os catalisadores apresentados e discutidos anteriormente.

Pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram reações com valores próximos a 65% e 25% de conversão no estado estacionário, para diferentes temperaturas. Avaliando as seletividades de cada catalisador para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos, percebe-se que o catalisador que teve seu suporte tratado por duas horas com a solução ácida de 60% de concentração apresentou o melhor resultado, atingindo seletividade de 90,7% e 88,0% para as respectivas conversões, enquanto que os catalisadores tratados durante quatro horas apresentaram seletividade de 71% para conversão de 65% e o catalisador com sacarose não tratado apresentou seletividade de 68% para conversão de 25%.

Tabela 9 – Resultados do estado estacionário das reações de Fischer-Tropsch.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão CO (%)	Seletividade (%)			
			CO_2	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}
Co-Ru/SiO_2	260,0	97,7	29,9	100,0	0,0	0,0
	230,0	67,5	3,6	15,5	2,9	81,6
	215,0	35,2	4,3	32,6	3,6	63,8
	200,0	21,5	1,8	21,8	3,0	75,2
	185,0	9,4	1,0	8,8	3,3	87,9
Co-Ru/SiO_2-S	260,0	98,0	28,8	100,0	0,0	0,0
	230,0	74,1	7,2	25,4	4,3	70,3
	215,0	63,6	2,0	11,0	2,1	86,9
	200,0	23,7	2,1	28,5	3,3	68,2
	185,0	17,3	0,4	7,1	2,6	90,3
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	260,0	98,8	26,7	100,0	0,0	0,0
	230,0	74,4	4,4	28,8	5,8	65,4
	215,0	63,6	1,1	14,6	3,2	82,2
	200,0	32,0	1,7	32,5	4,7	62,8
	185,0	29,9	1,1	22,3	3,3	74,4
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	260,0	98,2	26,0	100,0	0,0	0,0
	230,0	83,8	4,1	18,6	3,7	77,7
	215,0	81,3	1,7	7,6	1,7	90,7
	200,0	33,2	1,1	26,2	3,4	70,4
	185,0	25,1	0,7	9,8	2,2	88,0
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	260,0	98,3	27,7	100,0	0,0	0,0
	230,0	66,6	2,3	24,1	4,0	71,9
	215,0	57,8	0,7	12,3	2,6	85,1
	200,0	23,9	1,2	22,0	3,2	74,8
	185,0	15,4	0,7	9,7	2,6	87,7
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	260,0	98,5	27,2	100,0	0,0	0,0
	230,0	65,4	2,2	24,6	5,0	70,4
	215,0	52,6	0,7	13,9	2,9	83,2
	200,0	22,6	0,9	22,5	2,9	74,6
	185,0	12,3	1,2	10,6	3,1	86,3

Nota-se que a seletividade para os hidrocarbonetos na faixa C_2-C_4 permaneceu praticamente a mesma para todas as temperaturas de reação de todos os catalisadores, evidenciando que a adição de sacarose, bem como o tratamento ácido não afetaram o referido parâmetro. Esta constatação também serve para reiterar que as seletividades para o metano e para os hidrocarbonetos com mais cinco carbonos exercem influência direta uma na outra.

Segundo Hong *et al.* (2011), a adição de sorbitol diminuiu a atividade catalítica e a seletividade para C_{5+}, aumentando para o metano. Eles atribuem a diminuição da redutibilidade a esta modificação empregada ao catalisador. Esta diminuição poderia ser evitada através da adição de promotores metálicos ao catalisador, como Ru e Pt. Como foi observado por Ha *et al.* (2013), a adição de sacarose ao catalisador aumentou sua atividade, bem como a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa. Foi visto que o composto quelante também diminuiu a redutibilidade do catalisador, no entanto, este efeito foi compensado pela adição de fósforo (P) como promotor metálico.

Os tratamentos ácidos empregados por Li *et al.* (2015) ao catalisador de referência aumentou a atividade do mesmo, assim como a seletividade para hidrocarbonetos C_{5+} e diminuiu a seletividade para o metano. Isto pode ter ocorrido devido ao aumento da dispersão dos cristais de óxidos, ao aumento da redutibilidade dos catalisadores e ao elevado grau de grafitização dos nanotubos de carbono. Trépanier *et al.* (2009) viram que o aumento da temperatura do tratamento ácido incrementou a atividade do catalisador, aumentando também a seletividade para o metano e diminuindo a formação de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos. O tratamento ácido aumentou a formação dos grupos funcionais ácidos que incrementou a quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície catalítica, aumentando a taxa de terminação de cadeia das reações. No trabalho realizado por Fu *et al.* (2014), foi visto que ao aumentar o tempo de tratamento ácido a atividade catalítica foi incrementada. Entretanto, a formação de metano também foi incrementada, diminuindo a formação de hidrocarbonetos C_{5+}.

4.2.4 Modelagem estatística

O planejamento experimental é de extrema importância para as indústrias químicas e os experimentos realizados em laboratório, pois, através daquele, é possível fazer uma investigação de várias propriedades do objeto em estudo, minimizando os custos, o tempo e o trabalho necessário para tal. Por meio deste planejamento, baseado em princípios estatísticos, engenheiros e cientistas podem melhorar ou otimizar processos, sistemas e produtos. No entanto, é importante ressaltar que o conhecimento técnico sobre a problemática não deve ser negligenciado, visto que os resultados obtidos pela modelagem estatística servem como complemento a esse conhecimento (NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2010).

Existem dois tipos de modelos matemáticos que podem descrever qualquer experimento ou processo, que são chamados de mecanístico e empírico. Para a utilização do primeiro, é necessário o conhecimento de todo o mecanismo do processo em questão, de modo que se possa descrever o comportamento do sistema para qualquer situação. Portanto, um modelo mecanístico é também um modelo global e um exemplo deste tipo de modelo é a mecânica newtoniana. Já o modelo empírico, busca descrever o comportamento da referida reação, sistema ou processo, baseando-se nos dados obtidos experimentalmente, já que encontrar um modelo que leve em consideração todos os fatores que podem influenciar o comportamento do sistema é de elevado grau de dificuldade. Entretanto, estes tipos de modelos só são capazes de descrever a região experimental investigada, sendo chamados também de modelos locais (NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2010).

Desta forma, decidiu-se fazer uma modelagem empírica, através do *software* STATISTICA 8.0, para descrever o comportamento do rendimento da reação de Fischer-Tropsch, à temperatura de 230°C, para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos, avaliando os efeitos provocados pelo tempo e concentração do tratamento ácido empregado ao suporte catalítico. Os níveis dos fatores foram mostrados na metodologia. O rendimento para hidrocarbonetos C_{5+} é dado pela multiplicação da conversão de CO pela seletividade de hidrocarbonetos C_{5+} e a matriz de planejamento com os resultados obtidos está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Matriz de planejamento fatorial 2^2.

Catalisador	Tempo	Concentração	Tempo x Conc.	Rendimento C_{5+} (%)
Co-Ru/SiO_2-S-2-30	-1	-1	1	47,9
Co-Ru/SiO_2-S-4-30	1	-1	-1	47,9
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	-1	1	-1	65,1
Co-Ru/SiO_2-S-4-60	1	1	1	46,0

Como não foram realizadas repetições autênticas dos experimentos, por motivos de praticidade e custos, não foi possível calcular o erro aleatório. Para efeitos de comparação, foi elaborado um diagrama com as respostas obtidas para todas as combinações dos níveis das variáveis, que está apresentado na Figura 18.

Nota-se que ao aumentar a concentração do tratamento de 30% para 60%, no tempo de 2 horas, o rendimento teve um acréscimo de 17,2%, enquanto que para esta mesma mudança, só que com o tratamento ácido de 4 horas, ocorreu um decréscimo de 1,9%.

Percebe-se também que incrementando o tempo do tratamento de 2 para 4 horas, utilizando a concentração de 30%, o rendimento não foi modificado. No entanto, o aumento do tempo de tratamento ácido com concentração de 60%, acarretou na redução do rendimento em 19,1%. O maior rendimento para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos foi obtido pelo catalisador que teve seu suporte tratado por 2 horas com solução ácida de 60% de concentração, que pode ser justificado pelo possível fortalecimento da interação Co-suporte, diminuindo o diâmetro de cristal de Co e, por conseguinte, aumentando a dispersão da fase ativa. Estas constatações foram feitas levando em consideração intervalo de confiança de 95%.

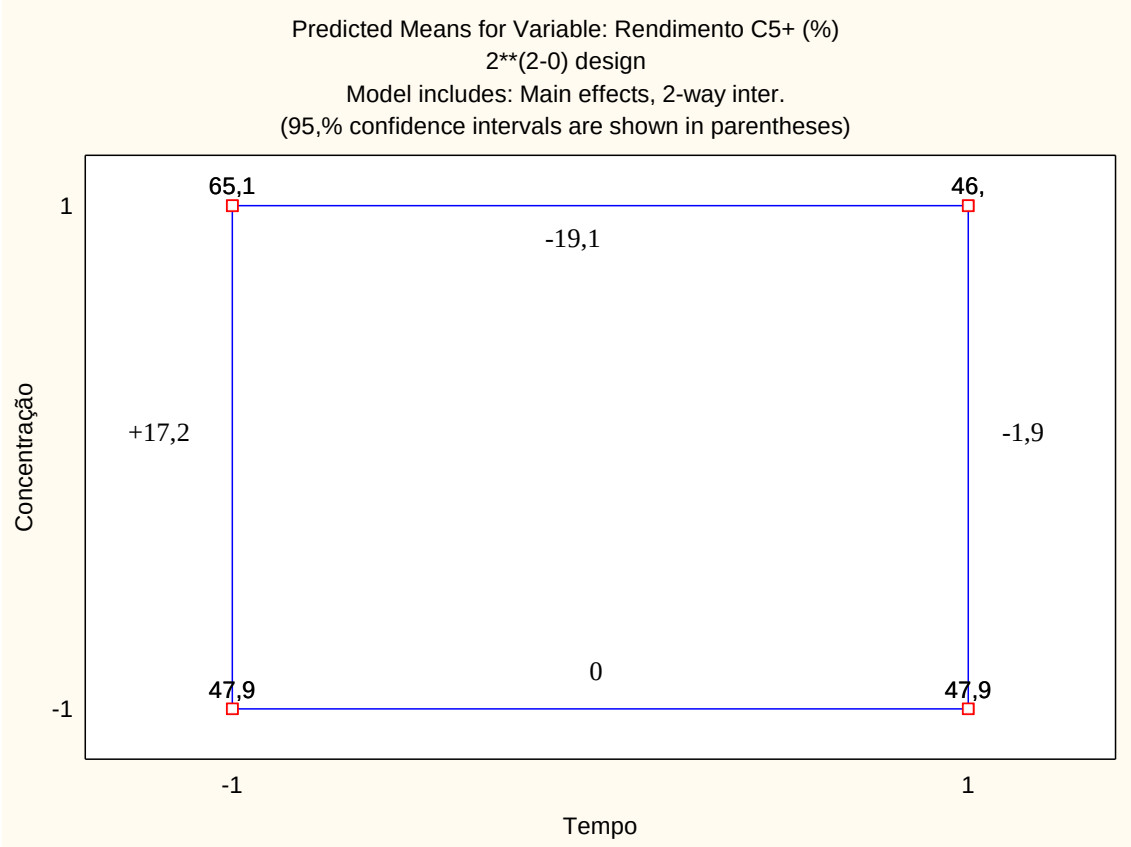


Figura 18 – Diagrama para interpretação conjunta das respostas.

Além do diagrama, também pode ser elaborada a superfície de resposta, apresentada na Figura 19, que mostra o comportamento do rendimento da reação de Fischer-Tropsch para hidrocarbonetos de cadeia longa na região investigada pelo modelo estatístico representado pela Equação 31 com zero grau de liberdade, onde y_e representa a estimativa do rendimento; 51,73 é a média dos rendimentos; -4,78; +3,82 e -4,78 são os coeficientes dos efeitos tempo, concentração e interação entre os mesmos, respectivamente, e x_1, x_2 e

x_1x_2 representam os efeitos principais, tempo e concentração, e o de interação, respectivamente.

$$y_e(x_1,x_2) = 51{,}73 - 4{,}78x_1 + 3{,}82x_2 - 4{,}78x_1x_2 \quad (31)$$

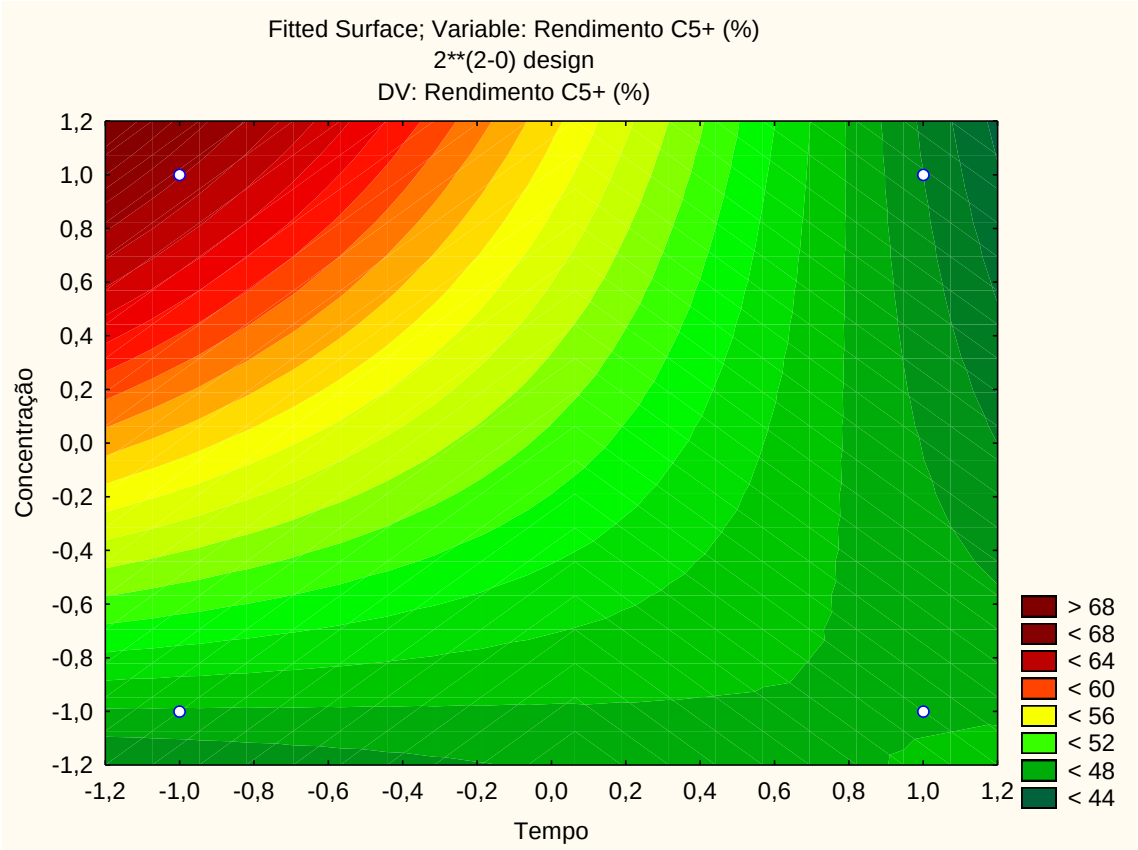


Figura 19 – Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2.

É possível observar que os rendimentos para os tempos 2 e 4 horas na concentração de 30% e para o tempo de 4 horas na concentração de 60% estão muito próximos e que este parâmetro tende a aumentar à medida que os níveis dos fatores se aproximam da condição que apresentou o melhor resultado, 2 horas e 60% de concentração.

Como foi dito no início desta seção, é necessário atrelar os resultados obtidos pela modelagem estatística com o conhecimento técnico sobre o assunto em questão. Portanto, obteve-se uma boa correlação entre a modelagem empírica com os resultados obtidos nas reações de Fischer-Tropsch e nas caracterizações dos catalisadores, observando que o melhor catalisador preparado foi Co-Ru/SiO_2-S-2-60. Por esse motivo, este catalisador foi escolhido para a aplicação no monólito, a fim de comparar os resultados do sistema com catalisador em pó e estruturado.

4.2.5 Catalisador estruturado

A utilização de catalisadores estruturados tem aumentado nos últimos anos, principalmente quando aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. Esta evolução vem ocorrendo devido a estes tipos de catalisadores apresentarem algumas vantagens em relação aos catalisadores convencionais, como baixa perda de carga e facilidade de *scale-up* (GUETTEL e TUREK, 2009). Portanto, foi selecionado o catalisador em pó que apresentou as melhores propriedades e os melhores resultados no teste catalítico, Co-Ru/SiO_2-S-2-60, para aplicação no sistema estruturado, neste caso o micromonólito. O comportamento da conversão de CO do catalisador ao longo do tempo está demonstrado na Figura 20.

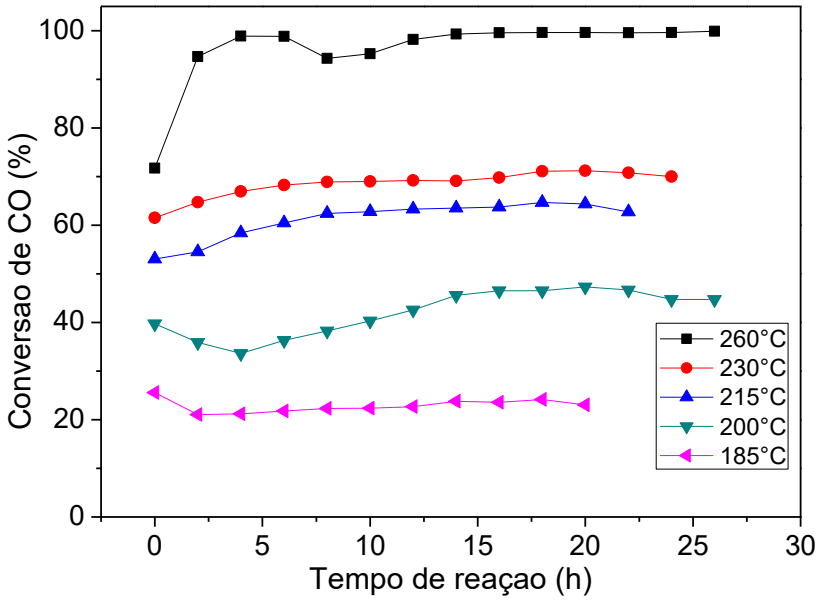


Figura 20 – Tempo de reação x Conversão de CO do catalisador estruturado Co-Ru/SiO_2-S-2-60.

É possível observar que a elevação da temperatura de reação proporcionou conversão de CO mais elevada, estando coerente com a termodinâmica da reação. Pode-se notar também que após 14 horas de reação, todas as temperaturas já tinham atingido o estado estacionário. No entanto, percebe-se que não ocorreu a queda da conversão na temperatura de 200°C como havia acontecido para o catalisador em pó. Esta observação ratifica a hipótese levantada para justificar o decaimento da conversão para o catalisador em pó, na qual a queda foi fundamentada pela compactação do leito catalítico, formando caminhos preferenciais. Como esta compactação não pode ocorrer no sistema estruturado,

pois apresenta canais direcionados, não há a possibilidade de formação de caminhos preferenciais e pontos quentes, portanto, a queda da conversão não é observada (KLEMM *et al,* 2003 *apud* GUETTEL e TUREK, 2009).

Assim como para o catalisador em pó, a energia de ativação aparente do catalisador estruturado foi calculada pela equação de Arrhenius, representada pela Equação 30, considerando um sistema pseudo-homogêneo com taxa de reação representada pela Equação 31. A quantidade de moles de CO convertidos por grama de catalisador por hora para as temperaturas de reação 230, 215, 200 e 185°C está representada na Figura 21. Os resultados obtidos para a reação a 260°C foram desprezados pois a conversão no estado estacionário foi de 99,7%, valor próximo ao apresentado pelo catalisador em pó e que também foi desprezado.

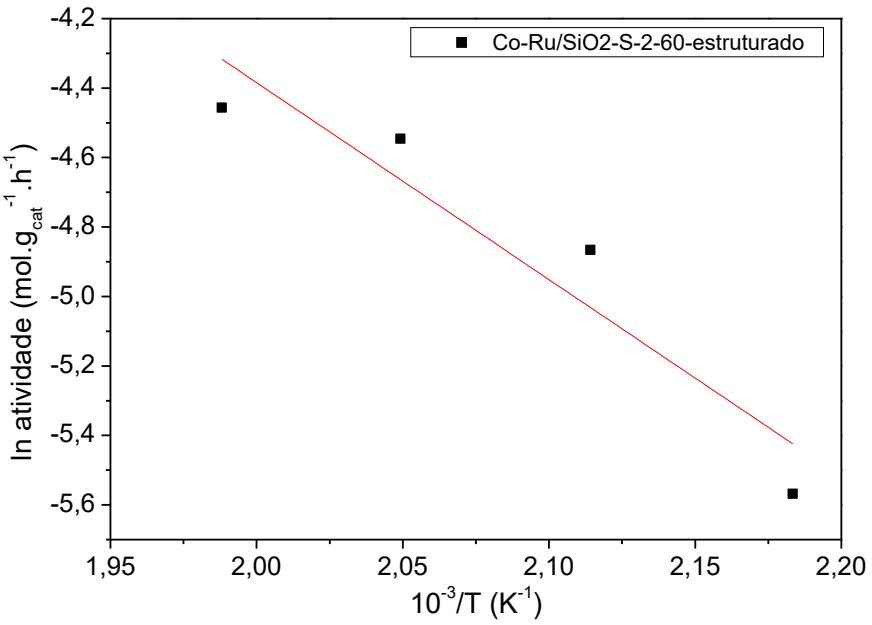


Figura 21 – Gráfico da energia de ativação aparente do catalisador estruturado Co-Ru/SiO_2-S-2-60 obtido a partir da equação de Arhenius.

Pela regressão linear do gráfico, é calculada a energia de ativação do catalisador estruturado, cujo valor é de 47,1 kJ/mol com coeficiente linear igual a 7,0. Comparando as duas energias obtidas, o catalisador em pó foi de 58,3 kJ/mol, nota-se que o catalisador de micromonólito se mostrou mais ativo do que o catalisador em pó, podendo ser explicado pela não formação de pontos quentes e de caminhos preferenciais.

A Figura 22 mostra a seletividade do catalisador estruturado para o gás carbônico, o metano e para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos.

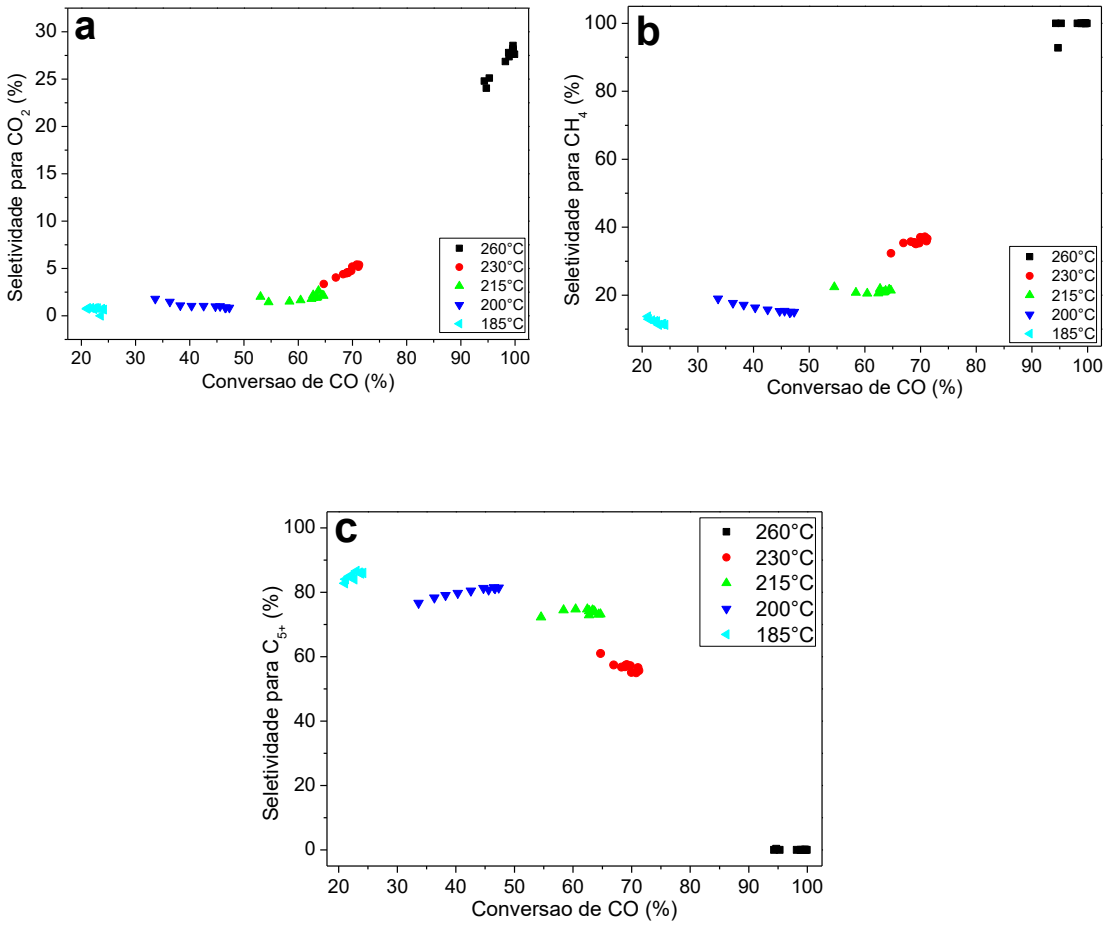


Figura 22 – Gráficos da Seletividade de (a) CO_2, (b) CH_4 e (c) C_{5+} x Conversão de CO do catalisador estruturado Co-Ru/SiO_2-S-2-60.

Bem como para os catalisadores em pó, pode-se observar que a seletividade para CO_2 e CH_4 aumenta com a elevação da temperatura. Isto ocorre devido ao aumento da atividade da reação de WGS, pois à medida que a conversão de CO é incrementada, a formação de água também é elevada, aumentando assim a formação de gás carbônico e hidrogênio pela reação de WGS. Com o aumento de H_2 no meio reacional, incrementa-se a relação H_2/CO, favorecendo a produção de hidrocarbonetos mais leves, principalmente o metano (MARION e HUGUES, 2007). Em contrapartida, ocorre uma diminuição na formação de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos com a elevação da temperatura. Os resultados dos testes catalíticos no estado estacionário do catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 e do catalisador estruturado estão demonstrados na Tabela 11.

Percebe-se que ambos os sistemas apresentaram conversão próxima a 100% para a temperatura de 260°C e seletividades para gás carbônico e metano bem próximas, demonstrando que o tipo de sistema não influenciou o teste catalítico para a temperatura

mais elevada. Nota-se que o catalisador em pó apresentou maior conversão para as temperaturas intermediárias (230 e 215°C) do que o catalisador estruturado. Conforme a patente desenvolvida por Sousa-Aguiar *et al*. (2014), a calcinação submetida ao micromonólito recoberto pode prejudicar as propriedades do catalisador, como a dispersão e o diâmetro do cristal, afetando a atividade e a seletividade dos catalisadores.

Tabela 11 – Conversão de CO e Seletividade dos catalisadores em pó e estruturado no Estado Estacionário.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão CO (%)	Seletividade (%)			
			CO_2	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}
Co-Ru/SiO_2-S-2-60	260,0	98,2	26,0	100,0	0,0	0,0
	230,0	83,8	4,1	18,6	3,7	77,7
	215,0	81,3	1,7	7,6	1,7	90,7
	200,0	33,2	1,1	26,2	3,4	70,4
	185,0	25,1	0,7	9,8	2,2	88,0
Co-Ru/SiO_2-S-2-60-monólito	260,0	99,7	27,9	100,0	0,0	0,0
	230,0	70,8	5,2	36,2	7,7	56,1
	215,0	63,9	2,2	21,3	5,1	73,6
	200,0	46,4	0,9	15,2	3,5	81,3
	185,0	23,6	0,5	11,4	2,4	86,2

Todavia, a conversão do catalisador em pó para a temperatura de 200°C foi inferior a do catalisador estruturado, enquanto que para a temperatura de 185°C, as conversões foram similares. Esta observação corrobora a afirmação de que o catalisador em pó apresentou estas conversões para as temperaturas mais baixas devido à compactação do leito catalítico. Analisando a seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos, verifica-se que o micromonólito apresentou valores inferiores para todas as temperaturas quando comparado ao catalisador convencional e, portanto, apresentou maior seletividade para o metano, corroborando a patente de Sousa-Aguiar *et al*. (2014).

5 CONCLUSÃO

Pôde-se observar que a sacarose formou um complexo quelante com Co e Ru, dificultando a decomposição dos respectivos sais precursores, proporcionando cristais de Co de menor diâmetro e maior dispersão. Os tratamentos ácidos não influenciaram a decomposição dos nitratos. Também foi observada a presença das estruturas cristalinas dos compostos Co_3O_4, RuO_2 e Co_2RuO_4 em todos os catalisadores, verificando que as modificações empregadas não afetaram a formação dos cristais. Entretanto, o diâmetro do cristal de Co_3O_4 foi influenciado pelo tratamento ácido, cujo catalisador Co-Ru-S-2-60 apresentou o menor valor para essa propriedade e, consequentemente, maior dispersão. Os espectros de MET também mostraram que o tratamento ácido diminuiu o tamanho das partículas de Co. Pela quimissorção de H_2 e O_2, foi possível observar que o catalisador cujo suporte foi tratado por 2 horas com solução ácida de 60% de concentração apresentou a maior área superficial metálica e dispersão, bem como o menor diâmetro de cristal de Co e menor fração reduzida.

A adição de sacarose ao catalisador não modificou o volume nem o diâmetro de poros dos materiais. Porém, reduziu a área superficial do catalisador em aproximadamente 10%. Com relação ao tratamento ácido, o volume de poros também não foi alterado, entretanto, modificou a área superficial e o diâmetro dos poros. O catalisador Co-Ru/SiO_2-S-2-60 apresentou a maior área superficial. Notou-se também que a sacarose aumentou a temperatura de redução, ao passo que o tratamento ácido reduziu esta propriedade, com destaque para os tratamentos de duas horas, conforme mostrado pelos resultados de RTP. Através dos termogramas obtidos pela DTP-NH_3, verificou-se que os suportes SiO_2-2-60 e SiO_2-4-30 apresentaram maior acidez, enquanto que a maior quantidade de sítios ácidos foi observada para os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S e Co-Ru/SiO_2-S-4-30.

Verificou-se que todos os catalisadores apresentaram atividade bastante elevada para a temperatura de 260°C, com conversão muito próxima de 100%. Os catalisadores que tiveram seu suporte tratado por duas horas apresentaram as maiores atividades, enquanto que os catalisadores Co-Ru/SiO_2-S-4-30 e Co-Ru/SiO_2-S-4-60 mostraram comportamento muito semelhantes. Estas constatações podem ser corroboradas pelas energias de ativação aparente. O catalisador que apresentou a melhor atividade e

seletividade foi Co-Ru/SiO_2-S-2-60, além de maior rendimento para C_{5+}, sendo confirmado pelos dados obtidos pela modelagem estatística.

Fazendo-se a comparação entre o sistema com catalisador em pó e o sistema com catalisador estruturado, constatou-se que o micromonólito aumentou a atividade do catalisador convencional, pois não apresentou a formação de caminhos preferenciais devido à compactação do leito. Contudo, o catalisador estruturado apresentou menor seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos e maior para o metano.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Fischer-Tropsch syntesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal.** v. 167, p. 536-544, 2011.

ALMEIDA, L. C.; SANZ, O.; D'OLHABERRIAGUE, J.; YUNES, S.; MONTES, M. Microchannel reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Adaptation of a comercial unit for testing microchannel blocks. **Fuel.** v. 110, p. 171-177, 2013.

ALMEIDA, Luciano C. **Sistemas estruturados para a síntese de Fischer-Tropsch.** Tese de Doutorado. San Sebastián, Espanha: Faculdad Químicas de San Sebastián, 2010.

ALSAWALHA, M.; ROESSNER, F.; NOVIKOVA, L.; BEL'CHINSKAYA, L. Acidity of different Jordanian clays characterized by TPD-NH_3 and MBOH conversion. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering.** v. 5, n. 7, 2011.

BAE, J. W.; KIM, S.-M.; PARK, S.-J.; PRASAD, S.; LEE, Y.-J.; JUN, K.-W. Deactivation by Filamentous Carbon Formation on Co/Aluminum Phosphate during Fischer-Tropsch Synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** v. 48, n. 6, p. 3228-3233, 2009.

BARTHOLOMEW, Calvin H.; FARRAUTO, Robert J. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes.** 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

BECKER, H.; GUTTEL, R.; TUREK, T. Enhancing internal mass transport in Fischer-Tropsch catalyst layers utilizing transport pores. **Catalysis Science Technologies.** v. 6, p. 275-287, 2016.

BEZERRA, Victor V. L. **Síntese de Fischer-Tropsch sobre catalisadores sólidos e estruturado para obtenção de combustíveis líquidos.** Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2015.

BORG, Ø.; ERI, S.; BLEKKAN, E. A.; STORSÆTER, S.; WIGUM, H.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. Fischer-Tropsch synthesis over γ-alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. **Journal of Catalysis.** v. 248, p. 89-100, 2007.

BOTES, F. G. Influences of Water and Syngas Partial Pressure on the Kinetics of a Commercial Alumina-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** v. 48, n. 4, p. 1859-1865, 2009.

BUKUR, D. B.; PAN, Z.; MA, W.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H. Effect of CO Conversion on the Product Distribution of a Co/Al_2O_3 Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Using a Fixed Bed Reactor. **Catalysis Letters.** v. 142, p. 1382-1387, 2012.

DAI, X.; YU, C.; SHEN, S. Effects of Co-loading and calcinations temperature on catalytic activity of Co/Al_2O_3 for F-T synthesis. **Chinese Journal of Catalysis.** v. 21, i. 2, p. 161-164, 2000.

DANCUART, L. P.; STEYNBERG, A. P. Fischer-Tropsch based GTL Technology: a New Process?. **Catalysts and Catalysis.** p. 379-399, 2007.

DÍAZ, J. A.; SERRANO, M. C.; OSA, A. R.; MINGUILLÁN, A. M. G.; ROMERO, A.; FENDLER, A. G.; VALVERDE, J. L. β-silicon carbide as a catalyst support in the Fischer-Tropsch synthesis: Influence of the modification of the support by a pore agent and acidic treatment. **Applied Catalysis A: General.** v. 475, p. 82-89, 2014.

DICTOR, R. A.; BELL, A. T.; Fischer-Tropsch synthesis over Reduced and Unreduced Iron Oxide Catalysts. **Journal of Catalysis.** v. 97, p. 121-136, 1986.

DONNELLY, T. J.; SATTERFIELD, C. N. Product Distributions of the Fischer-Tropsch Synthesis on Precipitated Iron Catalysts. **Applied Catalysis.** v. 52, p. 93-114, 1989.

ERMOLAEV, V. S.; GRYASNOV, K. O.; MITBERG, E. B.; MORDKOVICH, V. Z.; TRETYAKOV, V. F. Laboratory and pilot plant fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation. **Chemical Engineering Science.** v. 138, p. 1-8, 2015.

ERTL, G; KNÕZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** Wiley-VCH Verlag, 2008. 3865p.

ESCALONA, N.; MEDINA, C.; GARCÍA, R.; REYES, P. Fischer-Tropsch reaction from a mixture to biosyngas. Influence of promoters on surface and catalytic properties of Co/SiO_2. **Catalysis Today.** v. 143, p. 76-79, 2009.

FARAH, Marco A. **Petróleo e seus derivados.** Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FOGLER, Scott H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FRATALOCCHI, L.; VISCONTI, C. G.; LIETTI, L.; TRONCONI, E.; ROSSINI, S. Exploiting the effects of mass transfer to boost the performances of Co/γ-Al_2O_3 eggshell catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General.** v. 512, p. 36-42, 2016.

FU, T.; LI, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Science.** 2015.

FU, T.; LIU, R.; LV, J.; LI, Z. Influence of acid treatment on N-doped multi-walled carbon nanotube supports for Fischer-Tropsch performance on cobalt catalyst. **Fuel Processing Technology.** v. 122, p. 49-57, 2014.

GARCÍA, M. A. C.; TORRE, A. I. R.; BANDA, J. A. M.; SALAZAR, A. L. M.; RODRIGO, L. S.; ZAVALA, N. P. D.; MARTÍNEZ, B. P.; DOMÍNGUES, J. M. Study of Co,Ru/SBA-15 type materials for Fischer-Tropsch synthesis in fixed bed tubular reactor: I. Effect of the high Ru content on the catalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy.** v. 40, p. 17264-17271, 2015.

GONZÁLEZ, L. R.; HERMES, F.; BERTMER, M.; CASTELLÓN, E. R.; LÓPEZ, A. J.; SIMON, U. The acid properties oh H-ZSM-5 as studied by NH_3-TPD and Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General.** v. 328, p. 174-182, 2007.

GONZÁLEZ, O.; PÉREZ, H.; NAVARRO, P; ALMEIDA, L. C.; PACHECO, J. G.; MONTES, M. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today.** v. 148, p. 140-147, 2009.

GUETTEL, R.; TUREK, T. Comparison of different reactor types for low temperature Fischer-Tropsch synthesis: A simulation study. **Chemical Engineering Science**. v. 64, p. 955-964, 2009.

HA, K. S.; JUNG, G. I.; WOO, M. H.; JUN, K. W.; BAE, J. W. Effects of phosphorus an saccharide on size, shape, and reducibility of Fischer-Tropsch catalysts for slurry phase and fixed-bed reactions. **Applied Catalysis A: General.** v. 453, p. 358-369, 2013.

HE, L.; TENG, B.; ZHANG, Y.; FAN, M. Development of composited rare-earth promoted cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts with high activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General.** v. 505, p. 276-283, 2015.

HONG, J.; MARCEAU, E.; KHODAKOV, A. Y.; CONSTANT, A. G.; FONTAINE, C. L.; VILLAIN, F.; BRIOIS, V.; CHERNAVSKII, P. A. Impact of sorbitol addition on the structure and performance of silica-supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today.** v. 175, p. 528-533, 2011.

HUFFMAN, G.P. Incorporation of catalytic dehydrogenation into Fischer-Tropsch synthesis of liquid fuels from coal to minimize carbon dioxide emissions. **Fuel,** v. 90, p. 2671-2676, 2011.

IQBAL, S.; DAVIES, T. E.; HAYWARD, J. S.; MORGAN, D. J.; KARIM, K.; BARTLEY, J .K.; TAYLOR, S. H.; HUTCHINGS, G. J. Fischer-Tropsch synthesis using promoted cobalt-based catalysts. **Catalysis Today.** v. 272, p. 74-79, 2016.

JACOBS, G.; CHAUDHARI, K.; SPARKS, D.; ZHANG, Y.; SHI, B.; SPICER, R.; DAS, T. K.; LI, J.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: supercritical conversion using a Co/Al_2O_3 catalyst in a fixed bed reactor. **Fuel**. v. 82, p. 1251-1260, 2003.

JERMKWAN, N.; INBAMRUNG, P.; NARATARUKSA, P; PRAPAINAINAR, C. Design equations for catalytic microchannel reactors: Fischer-Tropsch synthesis. **Energy Procedia.** v. 79, p. 772-777, 2015.

JERMWONGRATANACHAI, T.; JACOBS, G.; SHAFER, W. D.; PENDYALA, V. R. R.; MA, W.; GNANAMANI, M. K.; HOPPS, S.; THOMAS, G. A.; KITIYANAN, B.; KHALID, S.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: TPR and XANES analysis of the impact of simulated regeneration cycles on the reducibility of Co/alumina catalyst with different promoters (Pt, Ru, Re, Ag, Au, Rh, Ir). **Catalysis Today.** v. 228, p. 15-21, 2014.

KAPTEIJN, F.; DE DEUGD, R. M.; MOULIJN, J. A. Fischer-Tropsch syntesis using monolithic catalysts. **Catalysis Today.** v. 105, p. 350-356, 2005.

KARACA, H.; HONG, J.; FONGARLAND, P.; ROUSSEL, P.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; LACROIX, M.; HORTMANN, K.; SAFONOVA, O. V.; KHODAKOV, A. Y. *In situ* XRD investigation of the evolution of alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Communications.** v. 46, p. 788-790, 2010.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa.** Tradução da 5. ed. inglesa. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 527 p.

LI, Z.; LIU, R.; XU, Y.; MA, X. Enhanced Fischer-Tropsch synthesis performance of iron-based catalysts supported on nitric acid treated N-doped CNTs. **Applied Surface Science.** v. 347, p. 643-650, 2015.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.** Berlim: Springer-Verlag, 2004.

MA, W.; JACOBS, G.; GAO, P.; JERMWONGRATANACHAI, T.; SHAFER, W. D.; PENDYALA, V.; RAMANA R.; YEN, C. H.; KLETTLINGER, J. L. S.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Pore size and Zr promotional effects on the activity and selectivity of 25%Co/Al2O3 catalysts. **Applied Catalysis A: General.** v. 475, p. 314-324. 2014.

MA, W.; JACOBS, G.; JI, Y. BHATELIA, T.; BUKUR, D. B.; KHALID, S.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Influence of CO Conversion on Selectivities, H_2/CO Usage Ratios, and Catalyst Stability for a Ru Promoted Co/Al_2O_3 Catalyst Using a Slurry Phase Reactor. **Topics in Catalysis.** v. 54, p. 757-767, 2011.

MA, W.; JACOBS, G.; KEOGH, R. A.; BUKUR, D. B.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re e Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al_2O_3 catalyst. **Applied Catalysis A: General.** v. 437-438, p. 1-9, 2012.

MA, X.; SUN, Q.; YING, W.; FANG, D. Effects of the ratio of Fe to Co over Fe-Co/SiO_2 bimetallic catalyst on their catalytic performance for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Natural Gas Chemistry.** v. 18, n. 2, p. 232-236, 2009.

MARION, M. C.; HUGUES, F. Modification of cobalt catalyst selectivity according to Fischer-Tropsch process conditions. **Studies in Surface Science and Catalysis.** v. 167, p. 91-96, 2007.

MAULDIN, C. H. Exxon Research and Engineering Company (Annandale, US). **Preparation of high activity catalysts; The catalysts and their use.** US n. 6,331,575 B1, 15 set. 1998, 18 dez. 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 413p.

PARNIAN, M. J.; NAJAFABADI, A. T.; MORTAZAVI, Y.; KHODABADI, A. A.; NAZZARI, I. Ru promoted cobalt catalyst on γ-Al_2O_3: Influence of different catalyst preparation method and Ru loadings on Fischer-Tropsch reaction and kinetics. **Applied Surface Science.** v. 313, p. 183-195, 2014.

PENDYALA, V. R. R.; JACOBS, G.; MA, W.; KLETTLINGER, J. L. S.; YEN, C. H.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of catalyst particle (sieve) size range on activity, selectivity, and aging of a Pt promoted Co/Al_2O_3 catalyst. **Chemical Engineering Journal.** v. 249, p. 279-284, 2014.

SAVOST'YANOV, A. P.; YAKOVENKO, R. E.; SULIMA, S. I.; BAKUN, V. G.; NAROCHNYI, G. B.; CHERNYSHEV, V. M.; MITCHENKO, S. A. The impact of Al_2O_3 promoter on an efficiency of C_{5+} hydrocarbons formation over Co/SiO_2 catalysts via Fischer-Tropsch synthesis. v. 279, p. 107-114, 2017.

SHI, L.; ZENG, C.; LIN, Q.; LU, P.; NIU, W.; TSUBAKI, N. Citric acid assisted one-step synthesis of highly dispersed metallic Co/SiO_2 without further reduction: As-prepared Co/ SiO_2 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today.** v. 228, p. 206-211, 2014.

SHIMURA, K.; MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; HIRATA, S. Fischer-Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of promoter addition. **Applied Catalysis A: General.** v. 494, p. 1-11, 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução da 8. ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2009, 999p.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; COSTA, A. de F.; PASCUAL, L. M. G.; SANTOS, I. B.; MANTEROLA, M. C. A.; ALMEIDA, L. C.; RAMÍREZ, M. M.; GORDON, J. A. O. Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras. **Método de Preparo de Sistemas Catalíticos Estruturados.** WO2014085890 A1, 6 dez. 2013, 12 jun. 2014.

STORSÆTER, S.; BORG, Ø.; BLEKKAN, E. A.; HOLMEN, A. Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. **Journal of Catalysis.** v. 231, p. 405-419, 2005.

SUN, Y.; SUN, Q.-W.; JIANG, F.-K.; LIU, J.-S.; ZHANG, Z.-S. Effects of calcinations and reduction temperatures on the performance of Co-Pt-ZrO_2/γ-Al_2O_3 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology.** v. 40, i. 1, p. 54-58, 2012.

TAVASOLI, A.; TRÉPANIER, M.; ABBASLOU, R. M. M.; DALAI, A. K.; ABATZOGLOU, N. Fischer-Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and FE catalysts supported on carbon nanotubes. **Fuel Processing Technology.** v. 90, p. 1486-1494, 2009.

TRÉPANIER, M.; TAVASOLI, A.; DALAI, A. K.; ABATZOGLOU, N. Fischer-Tropsch synthesis over carbon nanotubes supported cobalt catalystsin a fixed bed reactor: Influence of acid treatment. **Fuel Processing Technology.** v. 90, p. 367-374, 2009.

TSAKOUMIS, N. E.; RØNNING, M.; BORG, Ø.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. Deactivation of cobalt catalyst based Fischer-Tropsch catalysts: A review. **Catalysis Today.** v. 154, p. 162-182, 2010.

UENO, M.; MORII, Y.; URAMOTO, K.; OYAMADA, H.; MORI, Y.; KOBAYASHI, S. Catalytic Flow Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds Using Polysilane-Supported Palladium. **Journal of Flow Chemistry.** v. 4, n. 4, p. 160-163, 2014.

VELASCO, J. R. G.; ORTIZ, M. A. G. **Catálisis: una ciencia multidisciplinar con presente y futuro.** XIII Cursos de Verano de la Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea. 1997.

WANG, Y.; HOU, B.; CHEN, J.; JIA, L.; LI, D.; SUN, Y. Ethylenediamine modified Co/SiO_2 sol-gel catalysts for non-ASF FT synthesis of middle distillates. **Catalysis Communications.** v. 10, p. 747-752, 2009.

WANG, Y.; JIANG, Y.; HUANG, J.; LIANG, J.; WANG, H.; LI, Z.; WU, J.; LI, M.; ZHAO, Y.; NIU, J. Effect of hierarquical crystal structures on the properties of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel.** v. 174, p. 17-24, 2016.

WOLF, R.; PARISH, L. C.; HON. Effect of soaps and detergents on epidermal barrier function. **Clinics in Dermatology.** v. 30, p. 297-300, 2012.

XU, D.; LI, H.; DUAN, Q.; GE, H.; XU. Reaction performance and characterization of Co/Al_2O_3 Fischer-Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru. **Catalysis Letters.** v. 102, n. 3-4, p. 229-235, 2005.

YANG, J.; FRØSETH, V.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Particle size effect for cobalt Fischer-Tropsch catalysts based on *in situ* CO chemisorption. **Surface Science.** v. 648, p. 67-73, 2016.

YANG, J.; MA, W.; CHEN, D.; HOLMEN, A.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on the methane selectivity. **Applied Catalysis A: General.** v. 470, p. 250-260, 2014.

YING, X.; ZHANG, L.; XU, H.; REN, Y.; LUO, Q.; ZHU, H.; QU, H.; XUAN, J. Efficient Fischer-Tropsch microreactor with innovative aluminizing pretreatment on stainless steel substrate for Co/Al_2O_3 catalyst coating. **Fuel Processing Technology.** v. 143, p. 51-59, 2016.

YING, X.; ZHANG, L.; XU, H.; REN, Y.; XUAN, J. An experimental study on a microchannel reactor for Fischer-Tropsch synthesis. **Energy Procedia.** v. 61, p. 1394-1397, 2014.

ZAVOIANU, R.; PAVEL, O. D.; CRUCEANU, A.; PREDA, C.; NITU, C. S.; ANGELESCU, E. Characterization of Silica Supported $NiMoO_4$ Doped with Ce, Cr and Zr Using Thermodesorption Techniques. **Prog. Catal.** v. 12, n. 2, p. 83-92, 2003.

ZHANG, J.; JIN, H.; SULLIVAN, M. B.; LIM, F. C. H.; WU, P. Study of Pd-Au bimetallic catalysts for CO oxidation reaction by DFT calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics.** v. 11, p. 1441-1446, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A1 – Metodologia do tratamento ácido

1- Materiais e equipamentos utilizados

- Uma balança analítica;
- Uma estufa;
- Dois suportes metálicos;
- Duas garras;
- Um termômetro de mercúrio;
- Uma mesa agitadora com aquecimento;
- Um condensador de bolha;
- Um balão de fundo redondo de 500 mL;
- Um agitador magnético;
- Um béquer de 2000 mL;
- Um phmetro com medidor de temperatura;
- Uma centrífuga;
- Sílica amorfa calcinada a 450°C;
- HNO_3 65% PA;
- H_2O milli-Q.

2- Procedimento experimental

Primeiramente, realizou-se os cálculos dos volumes de ácido nítrico para a obtenção das soluções ácidas com volume final V_2 = 400 mL.

Utilizando a fórmula $C_1V_1 = C_2V_2$, para C_2 = 30% e sabendo-se que C_1 = 65%, encontra-se:

$$V_1 = \frac{C_2 \, x \, V_2}{C_1} = \frac{30 \, x \, 400}{65}$$

V_1 = 185 mL de HNO_3.

Para V_2 = 400 mL, o volume de água milli-Q necessário para completar a solução foi de 215 mL.

Para o cálculo de C_2 = 60%, fez-se:

$$V_1 = \frac{60 \, x \, 400}{65}$$

V_1 = 370 mL de HNO_3.

Para completar 400 mL de solução ácida, foi necessário adicionar 30 mL de água milli-Q.

Em seguida, pesou-se 5 g de sílica amorfa para a realização de cada tratamento, adicionando-se ao balão de fundo redondo de 500 mL. Acrescentou-se a solução ácida ao balão, juntamente com o agitador magnético, e o colocou em banho-maria dentro do béquer de 2000 mL sobre a mesa agitadora, à temperatura de 80°C, durante o tempo do referido tratamento (2 ou 4 horas).

Após o tratamento, a suspensão foi colocada para decantar por, aproximadamente, 80 minutos. Feito isso, retirou-se o sobrenadante e foi iniciada a lavagem da sílica até que fosse atingido um pH próximo ao da água milli-Q utilizada no processo.

Inicialmente, a sílica misturada com a água foi agitada manualmente e, em seguida, colocada no ultrassom durante 5 minutos. A separação da sílica da água de lavagem foi realizada por uma centrífuga.

Após a centrifugação, mediu-se o pH do sobrenadante através do phmetro da Quimis. Eliminou-se então o sobrenadante e se iniciou uma nova lavagem. Foi necessária, aproximadamente, 7 lavagens para os quatro tratamentos.

Finalmente, a sílica lavada foi colocada para secar em uma estufa a 50°C durante 48 horas.

APÊNDICE A2 – Cálculos da impregnação dos catalisadores

Para $m_{SiO_2} = 3\ g$:

1- Massa de Co para obter 20% de Co no catalisador:

$$\%Co = \frac{m_{Co}}{m_{Co} + m_{SiO_2}} \rightarrow 0{,}2m_{Co} + 0{,}6 = m_{Co}$$

$$m_{Co} = 0{,}75g$$

Massa de nitrato de cobalto hexahidratado:

MM_{Nit} = 291,03 g/mol; MM_{Co} = 58,93 g/mol

58,93 g/mol – 0,75g de Co

291,03 g/mol – x g de Nit.

x = 3,7039 g de nitrato de Co hexahidratado

2- Massa de Ru para obter 0,5% de Ru no catalisador:

$$\%Ru = \frac{m_{Ru}}{m_{Ru} + m_T}$$

Onde $m_T = m_{Co} + m_{SiO_2} = 3{,}75\ g$

$0{,}005\ m_{Ru} + 0{,}01875 = m_{Ru}$

$m_{Ru} = 0{,}01874\ g$

Volume da solução de Ru:

1,5 g de Ru – 100 mL

0,01874 g de Ru – y

y = 1,256 mL de solução de Ru

3- Massa de sacarose:

1 mol de Co – 58,93 g de Co

z – 0,75 g de Co

z = 0,0127 mol de Co

Para obter a relação molar de Co/sacarose = 10:

10 mols de Co – 1 mol de sacarose

0,0127 mol de Co – w mol de sacarose

w = 0,00127 mols de sacarose

1 mol de sacarose – 342,2965 g de sacarose

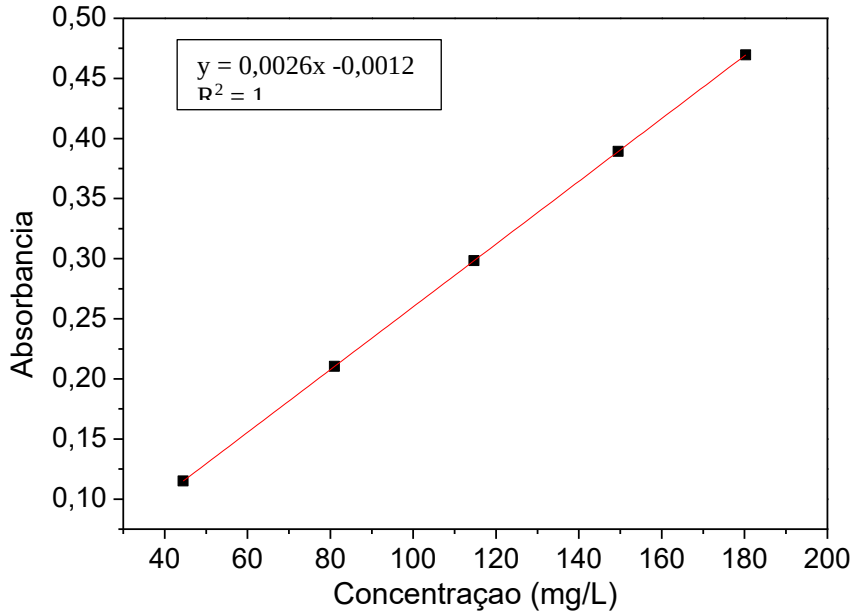
0,00127 mols de sacarose – f g de sacarose

f = 0,4347 g de sacarose.

Observação: Para o catalisador preparado sem a sacarose, as massas impregnadas foram as mesmas obtidas pelos cálculos anteriores.

APÊNDICE A3 – Curva de calibração da E.A.A. e cálculos para determinação da concentração mássica de Co nos catalisadores.

- Curva de calibração das análises de Espectroscopia de Absorção Atômica



- Cálculo da concentração mássica de Co nos catalisadores

$$\%\text{Co} = \text{Concentração de Co}\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \text{x}\left(\frac{100}{\text{Massa da amostra (g)}}\right) \text{x}\, 10^{-4}$$

APÊNDICE B – Trabalho submetido ao COBEQ 2016

INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DOS SUPORTES DE CATALISADORES À BASE DE COBALTO APLICADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A. T. de S. RIBEIRO[1], V. V. BEZERRA[2], L. C. F. de OLIVEIRA[3], G. MACHADO[4], L. C. ALMEIDA[5]

[1,2,3,5] Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química

[4] Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

E-mail para contato: andreteodosio@hotmail.com

RESUMO – *Este trabalho avaliou o efeito do tratamento ácido com HNO_3 sobre o suporte do catalisador à base de Co, promovido por Ru e suportado em SiO_2 aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. As caracterizações dos catalisadores foram realizadas via TG, RTP, DRX e BET. Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo, com relação $H_2/CO=2$, a 20 bar de pressão e nas temperaturas de 260, 230, 215, 200 e 185°C. O tratamento mostrou, através da técnica de RTP, uma diminuição da temperatura de redução do catalisador, enquanto que a DRX identificou uma diminuição do tamanho da partícula. As análises das propriedades texturais mostraram um aumento da área superficial e do volume de poro do catalisador após o tratamento. Foi observada uma quantidade elevada de metano a maiores temperaturas, decorrente, provavelmente, do aumento da atividade da reação de WGS. Verificou-se que o catalisador Co-Ru/SiO_2-CT (com tratamento) apresentou maior atividade para SFT, menor atividade para WGS e maior seletividade para C_{5+} do que o catalisador Co-Ru/SiO_2-ST (sem tratamento).*

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores desempenham papel de grande importância na síntese de Fischer-Tropsch (SFT), já que constitui uma maneira alternativa de se obter os derivados do petróleo, com destaque para o óleo diesel, combustível de maior demanda nacional. Esse processo consiste na transformação de gás de síntese (*syngas*) em hidrocarbonetos, os quais serão empregados como gasolina e óleo diesel, principalmente. O *syngas* é formado por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2) e pode ser obtido pela queima do carvão, do gás natural ou da biomassa. Estes três métodos de obtenção de gás de síntese caracterizam, respectivamente, as seguintes tecnologias: *coal-to-liquid* (CTL), *gas-to-liquid* (GTL) e *biomass-to-liquid* (BTL). (HUFFMAN, 2011; JACOBS *et al.,* 2003; YANG *et al.,* 2014).

A grande vantagem que esse processo apresenta em comparação com o óleo diesel obtido nas refinarias de petróleo consiste no fato de seu produto apresentar elevado número de cetano, que consiste na medida indireta do intervalo de tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão, e no baixo teor de contaminantes que esse óleo diesel apresenta (PARNIAN *et al.,* 2014; FARAH, 2012). Todavia, por ser um processo catalítico, a SFT necessita de catalisadores eficientes, apresentando elevadas atividade e seletividade, por exemplo, de modo que possa se tornar um processo economicamente viável.

Os catalisadores mais comuns apresentam em sua estrutura a fase ativa, o suporte e o promotor. Estes dois últimos atuam como modificadores de desempenho do primeiro. Com relação à fase ativa, os metais mais utilizados na SFT são cobalto (Co), ferro (Fe) e rutênio (Ru). Dentre estes, o Co é o que apresenta o melhor custo benefício, pois é mais resistente à desativação, tem elevada seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos e apresenta alta atividade para SFT e baixa para *Water-Gas-Shift* (WGS). (PARNIAN *et al.,* 2014; FU e LI, 2015). Com relação ao suporte, os mais utilizados para o processo em questão são a alumina (Al_2O_3), a sílica (SiO_2), a titânia (TiO_2) e materiais de carbono. A alumina proporciona uma maior estabilidade dos aglomerados de Co, aumentando o tempo de vida do catalisador, porém apresenta uma forte interação metal-suporte, o que dificulta a redução do óxido de Co. Essa interação se torna mais fraca quando o suporte utilizado é a sílica (SHIMURA *et al.*, 2015). Os promotores são, em sua

maioria, metais de transição e os mais comumente empregados são Ru, Re, Pt e Pd. O estudo realizado por Ma *et al* (2012), verificou que a adição de Re e Ru ao catalisador aumentou a seletividade para C_{5+}, enquanto que a adição de Pt e Pd apresentou comportamento oposto.

Uma outra maneira de modificar o desempenho do catalisador é através de tratamento ácido do suporte catalítico. Os ácidos mais utilizados são o nítrico e o cítrico. Além de aumentar a dispersão da fase ativa, devido à redução do tamanho da partícula do metal, o tratamento pode promover um aumento na conversão, na atividade catalítica e na seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa. A redutibilidade, o número de sítios ativos e o grau de grafitização – esse último no caso de catalisadores suportados em nanotubos de carbono – também podem ser afetados pelo tratamento ácido (FU *et al*, 2014; LI *et al*, 2015). Dessa forma, verifica-se que as características ácidas dos suportes para a SFT influenciam diversas propriedades do catalisador.

O presente trabalho visa avaliar a influência da acidez do suporte, através do tratamento ácido da sílica, sobre a performance catalítica e as propriedades do catalisador de Co promovido por Ru para a síntese de Fischer-Tropsch.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação dos catalisadores

A metodologia teve como foco principal avaliar a influência da acidez do suporte na performance catalítica e nas propriedades do catalisador à base de cobalto, suportado em sílica e promovido por rutênio. Isto foi observado através da comparação entre dois catalisadores, Co-Ru/SiO_2-ST e Co-Ru/SiO_2-CT, onde as siglas ST e CT indicam o catalisador que não passou pelo tratamento ácido e o catalisador que passou pelo tratamento, respectivamente. Ambos os catalisadores foram compostos de 20% m/m de Co, 0,5% m/m de Ru e 79,5% m/m de sílica.

O tratamento ácido foi feito sobre a sílica do catalisador Co-Ru/SiO_2-CT com uma solução de HNO_3, cuja concentração foi de 60% m/m, durante 2 horas à temperatura de 80°C. Após o tratamento, a sílica foi lavada com água destilada até atingir pH próximo da água utilizada na lavagem. Após a lavagem, a sílica foi seca a 50°C durante 24 horas. Em seguida, foi realizada a impregnação dos metais Co e Ru.

Os catalisadores foram preparados via co-impregnação de umidade incipiente

sobre os respectivos suportes a partir de uma solução de nitrato de cobalto hexaidratado e de uma solução de nitrato de rutênio II, obtendo 20% m/m de cobalto metálico e 0,5% m/m de rutênio metálico, respectivamente. Concomitante à impregnação dos metais, foi adicionada sacarose aos catalisadores para auxiliar na dispersão da fase ativa. Após a impregnação, os catalisadores foram secos a 120°C durante 6 horas e, em seguida, calcinados a 360°C por mais 6 horas.

2.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados via Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raio-X (DRX), BET (propriedades texturais), Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) e Redução à Temperatura Programada (RTP). Os resultados obtidos foram confrontados com os testes catalíticos da reação de Fischer-Tropsh para observar a influência do tratamento ácido sobre a atividade e seletividade dos catalisadores.

2.3. Avaliação catalítica

A unidade de processo para a síntese de Fischer-Tropsch foi constituída por um reator tubular de leito fixo em escala laboratorial, reguladores de vazão volumétrica dos gases, um forno controlado, um condensador quente e um frio, além de um cromatógrafo gasoso conectado para a análise *online* dos gases produzidos na reação.

Os catalisadores foram reduzidos com uma corrente de 15 mL/min de H_2 puro a 2 bar, com rampa de aquecimento de 1°C/min até 350°C, permanecendo nessa temperatura por 10 horas. Em seguida, a temperatura do reator foi reduzida para a temperatura de reação e foi alimentado com uma mistura de gases contendo gás de síntese na relação de H_2/CO=2. A composição dessa mistura consistiu em 1% de N_2, 10% de CO, 20% de H_2 e 69% de He. A pressão e a temperatura do reator foram alteradas para 20 bar e 260°C, respectivamente. O sistema de avaliação catalítica possui na saída do reator dois condensadores em série, o primeiro operando a 105°C e 20 bar, para reter os hidrocarbonetos pesados, e o segundo operando a 10°C e 20 bar, para condensar água e hidrocarbonetos intermediários. A saída deste está conectada ao cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N Series com linha aquecida a 160°C para hidrocarbonetos leves serem analisados. Após atingir o estado estacionário, os HCs dos condensadores foram coletados e uma nova temperatura da reação (230, 215, 200 e 185°C) foi estabelecida com taxa de 1°C/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos catalisadores

A análise termogravimétrica foi utilizada para investigar a decomposição dos sais precursores dos metais e da sacarose durante a calcinação dos catalisadores. Os resultados obtidos estão representados na Figura 1.

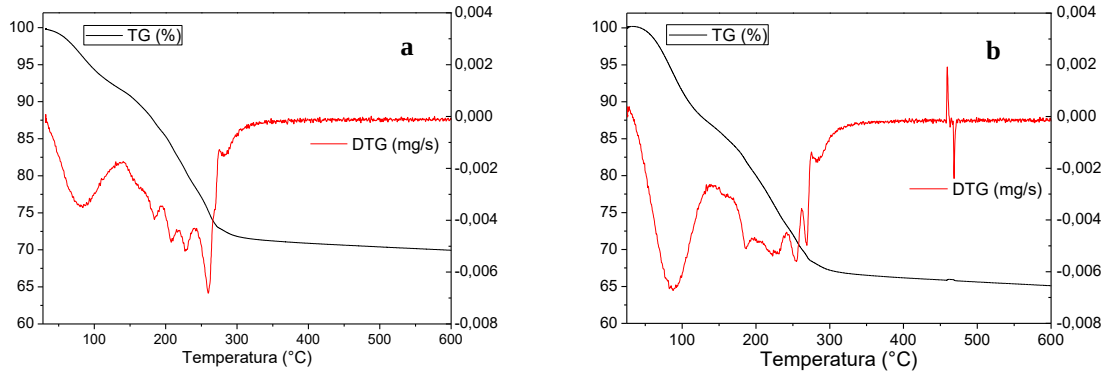


Figura 1 – Análise de TG e DTG dos precursores dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2-ST e (b) Co-Ru/SiO_2-CT sob fluxo de ar.

Pôde-se observar uma perda de massa acentuada entre 80 e 300°C, aproximadamente, para ambos os precursores dos catalisadores. Acima dos 300°C, a perda de massa se tornou desprezível. Este fato é comprovado pela curva de DTG, que mostra a ausência de evento térmico acima da referida temperatura. Portanto, constatou-se que o processo de calcinação abordado para os catalisadores, 360°C durante 6 horas, foi suficiente para remover qualquer molécula de água residual, os sais precursores dos metais, bem como a sacarose.

Os espectros de DRX de ambos os catalisadores são mostrados na Figura 2. A interpretação qualitativa dos compostos presentes nos catalisadores foi realizada a partir da carta cristalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD): 88-0322; 78-1969; 73-1048; 72-1508.

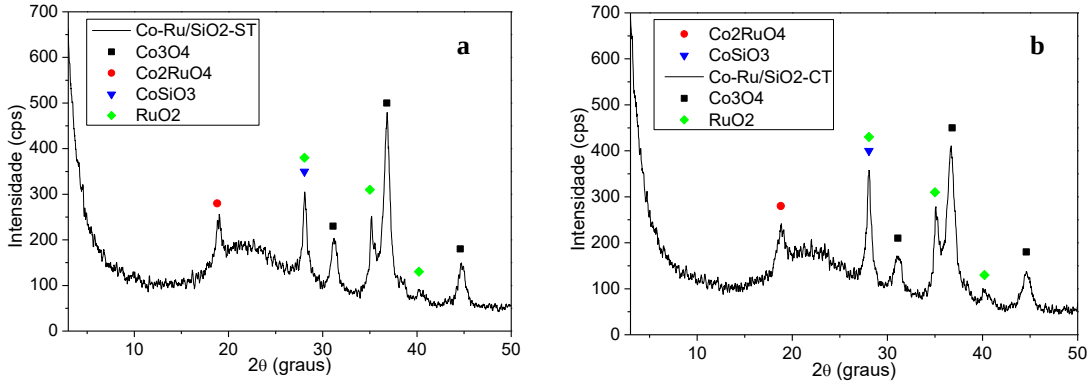


Figura 2 – Espectros de DRX dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2-ST e (b) Co-Ru/SiO_2-CT.

Conforme mostrado nas Figuras anteriores, os dois catalisadores apresentaram os mesmos compostos cristalinos. Os picos para os valores de 2θ iguais a 31,1°, 36,8° e 44,6° correspondem a diferentes planos cristalinos de óxido de cobalto obtido após a calcinação, Co_3O_4. O óxido misto entre Co e Ru, Co_2RuO_4, está identificado em 2θ igual a 18,8°. Os picos em 35 e 40,2° representam o óxido de rutênio, RuO_2, para planos cristalinos diferentes. Já o pico que aparece em 28,06°, não se pode afirmar a qual composto se refere, podendo ser tanto do RuO_2 quanto do $CoSiO_3$. Foi utilizado o pico de 36,8° para calcular o tamanho médio do cristal de Co_3O_4 a partir da equação de Scherrer e do espectro de DRX dos catalisadores. Os dados obtidos estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores e diâmetro médio de Co_3O_4.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (A)	D_c (nm)
SiO_2	252,7	0,77	90,4	-
SiO_2-CT	276,7	0,85	90,4	-
Co-Ru/SiO_2-ST	182,3	0,49	94,0	11,0
Co-Ru/SiO_2-CT	194,5	0,50	89,6	8,6

Pôde-se observar que o tratamento ácido aumentou a área superficial da sílica e, consequentemente, do catalisador impregnado, propiciando uma melhor distribuição da fase ativa e diminuindo a formação de *clusters*, já que o diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4 do catalisador Co-Ru/SiO_2-CT foi de 8,6 nm, valor bem próximo obtido por MTE de 7,4 nm (Micrografias e histogramas de distribuição não são mostrados devido a limitação de páginas deste trabalho). Por outro lado, o catalisador de Co-Ru/SiO_2-ST apresentou um tamanho médio de partícula de 11 nm. O tratamento ácido também proporcionou maior volume de poro para a sílica, porém os catalisadores apresentaram valores próximos para o mesmo, assim como o diâmetro do poro obtido.

A técnica de Redução à Temperatura Programada (RTP) investiga a temperatura na qual as fases oxidadas são reduzidas e podem fornecer informações sobre a interação entre a fase ativa e o suporte dos catalisadores. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 3.

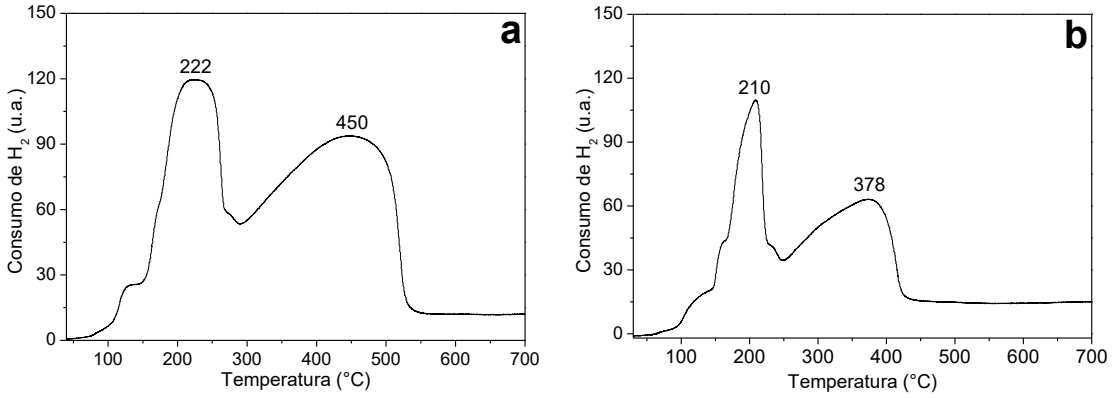


Figura 3 – Espectros de RTP dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2-ST e (b) Co-Ru/SiO_2-CT.

Segundo Trépanier *et al* (2009) e Shi *et al* (2014), o primeiro pico está relacionado com a redução de Co_3O_4 para CoO, enquanto que o segundo pico faz referência à redução de CoO em Co^0. A partir dos gráficos, pôde-se observar que o tratamento ácido diminuiu a temperatura das duas etapas da redução do óxido de cobalto a cobalto metálico. A temperatura diminuiu de 222°C para 210°C para a primeira etapa da redução e caiu de 450°C para 378°C, com relação a segunda etapa. Isso ocorreu devido ao fato de o tratamento ácido aumentar a quantidade de sítios ácidos, os silanóis, proporcionando uma maior redutibilidade da fase ativa e diminuindo sua temperatura de redução.

3.2. Síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch tem sido um processo bastante estudado e empregado nas últimas décadas devido ao fato de consistir numa alternativa para obtenção de combustíveis líquidos de ótima qualidade. Portanto, investigações a respeito do seu aprimoramento têm sido realizadas. Este ocorre através de modificações de desempenho dos catalisadores, tendo como exemplo a acidez dos mesmos. Por conseguinte, este trabalho avaliou o efeito do tratamento ácido sobre o catalisador à base de Co, suportado na sílica e promovido por Ru. Os dados obtidos pelos testes catalíticos estão expressos na Tabela 2.

Observou-se que à medida que se aumentou a temperatura, aumentou-se a conversão de CO para ambos os catalisadores. Segundo Marion e Hugues (2007), a reação de WGS, representada pela Equação $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$, é incrementada para conversões acima de 70%, pois eleva-se a formação de água e, consequentemente, aumenta-se a relação H_2O/H_2. Dessa forma, a WGS passa a ser favorecida, o que pode ser evidenciado pela grande quantidade de CO_2 produzida. Além de aumentar a formação do gás carbônico, a presença de H_2 no meio também é incrementada, elevando a relação H_2/CO, o que favorece a reação de terminação de cadeia, o que justificaria a grande formação de metano à altas conversões.

Tabela 2 – Dados da reação de Fischer-Tropsch

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão CO (%)	Seletividade (%)			
			CO_2	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}
Co-Ru/SiO_2-ST	260	98	29	100	0	0
	230	75	8	26	3	71
	215	64	2	11	2	87
	200	24	2	28	3	69
	185	16	0,5	7	2	91
Co-Ru/SiO_2-CT	260	98	26	100	0	0
	230	84	5	19	3	78
	215	81	1,5	7,5	1,5	91
	200	35	1,1	25	4	71
	185	25,5	0,6	6,1	1,9	92

O tratamento ácido do suporte mostrou um aumento na atividade do catalisador para todas as temperaturas, exceto a 260°C, na qual foi governada, provavelmente, pela reação de WGS e não pela SFT. Além disso, o tratamento modificou as propriedades do catalisador Co-Ru/SiO_2-CT, tornando-o menos ativo para a reação de WGS e mais seletivo à produção de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos. Estas observações podem ser explicadas pelas modificações encontradas nas propriedades texturais e de redutibilidade do catalisador Co-Ru/SiO_2-CT evidenciada pelo RTP, e consequentemente, podem ter melhorado a dispersão do mesmo, bem como diminuído o tamanho do cristal de Co (DRX). Resultados similares foram obtidos por Trépanier *et al* (2009), Fu *et al* (2014), Li *et al* (2015) e Shi *et al* (2014).

4. CONCLUSÃO

O tratamento ácido da sílica aumentou a área superficial e o volume de poro da mesma e, consequentemente, do catalisador Co-Ru/SiO_2-CT. Além disso, diminuiu o tamanho do cristal de Co_3O_4, aumentando a sua dispersão. Outra modificação provocada pelo tratamento foi a diminuição da temperatura de redução, investigada pela técnica de Redução à Temperatura Programada. Portanto, o catalisador que passou pelo tratamento apresentou maior atividade para SFT, menor atividade para WGS e maior seletividade para C_{5+}.

5. REFERÊNCIAS

FARAH, Marco A. *Petróleo e seus derivados.* Rio de Janeiro: LTC, 2012;

FU, T.; LI, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 2015;

FU, T.; LIU, R.; LV, J.; LI, Z. Influence of acid treatment on N-doped multi-walled carbon nanotube supports for Fischer-Tropsch performance on cobalt catalyst. *F. Proc. Tech.* v. 122, p. 49-57, 2014;

HUFFMAN, G.P. Incorporation of catalytic dehydrogenation into Fischer-Tropsch synthesis of liquid fuels from coal to minimize carbon dioxide emissions. *Fuel***,** v. 90, p. 2671-2676, 2011;

JACOBS, G.; CHAUDHARI, K.; SPARKS, D.; ZHANG, Y.; SHI, B.; SPICER, R.; DAS, T. K.; LI, J.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: supercritical conversion using a Co/Al_2O_3 catalyst in a fixed bed reactor. *Fuel*. v. 82, p. 1251-1260, 2003;

LI, Z.; LIU, R.; XU, Y.; MA, X. Enhanced Fischer-Tropsch synthesis performance of iron-based catalysts supported on nitric acid treated N-doped CNTs. *App. Surf. Sci.* v. 347, p. 643-650, 2015;

MA, W.; JACOBS, G.; KEOGH, R. A.; BUKUR, D. B.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re e Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a $25\%Co/Al_2O_3$ catalyst. *App. Cat. A: Gen.* v. 437-438, p. 1-9, 2012;

MARION, M.-C.; Modification of cobalto catalyst selectivity according to Fischer-Tropsch process conditions. *Nat. G. Conv. VIII*, p. 91-96, 2007.

PARNIAN, M. J.; NAJAFABADI, A. T.; MORTAZAVI, Y.; KHODABADI, A. A.; NAZZARI, I. Ru promoted cobalt catalyst on γ-Al_2O_3: Influence of different catalyst preparation method and Ru loadings on Fischer-Tropsch reaction and kinetics. *App. Surf. Sci.* v. 313, p. 183-195, 2014;

SHI, L.; ZENG, C.; LIN, Q.; LU, P.; NIU, W.; TSUBAKI, N. Citric acid assisted one-step synthesis of highly dispersed metallic Co/SiO_2 without further reduction: As-prepared Co/ SiO_2 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Cat. Today.* v. 228, p. 206-211, 2014;

SHIMURA, K.; MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; HIRATA, S. Fischer-Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of promoter addition. *App. Cat. A: Gen.* v. 494, p. 1-11, 2015;

TRÉPANIER, M.; TAVASOLI, A.; DALAI, A. K.; ABATZOGLOU, N. Fischer-Tropsch synthesis over carbon nanotubes supported cobalt catalystsin a fixed bed reactor: Influence of acid treatment. *Fuel Proc. Tech.* v. 90, p. 367-374, 2009;

YANG, J.; MA, W.; CHEN, D.; HOLMEN, A.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on the methane selectivity. *App. Cat. A: Gen.* v. 470, p. 250-260, 2014;

APÊNDICE C – Trabalho submetido ao Rio Oil and Gas 2016

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE La, Mn e Zr AOS CATALISADORES Co-Ru/SiO_2 PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

André T. de S. Ribeiro[1], Victor V. L. Bezerra[2], Larissa C. F. de Oliveira[3], Felipe G. G. N. Chagas[4], Marina B. Cavalcanti[5], Laísse C. A. Maranhão[6], Giovanna Machado[7], Luciano C. Almeida[8]

Mestrando em Engenharia Química – UFPE

[2] Doutorando em Engenharia Química – UFPE

[3] Graduanda em Engenharia Química – UFPE

[4] Doutorando em Engenharia Química – UFPE

[5] Graduanda em Engenharia Química – UFPE

[6] Doutora, Pesquisadora – UFPE

[7] Doutora, Pesquisadora - CETENE

[8] Doutor, Professor – UFPE

Resumo

Este trabalho investigou o efeito da adição de lantânio (La), manganês (Mn) e zircônio (Zr) ao catalisador à base de cobalto (Co), suportado em sílica e promovido por rutênio (Ru), aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores foram caracterizados via Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios-X (DRX), Análise de propriedades texturais (BET) e Redução à Temperatura Programada (RTP). Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo, na presença de gás de síntese na relação H_2/CO=2, a 20 bar de pressão e nas temperaturas de 260, 230, 215, 200 e 185°C. As condições de calcinação realizadas para todos os catalisadores, 350°C durante 6 horas, foram adequadas, conforme os dados obtidos pela TG. A RTP mostrou que a adição de Mn e Zr ao catalisador proporcionou uma diminuição da temperatura de redução e um aumento da redutibilidade dos mesmos. Efeito oposto foi observado para o catalisador promovido por La, que apresentou a menor área superficial e menor volume de poros e, consequentemente, maior diâmetro de cristal de óxido de cobalto, observado por DRX usando a equação de Scherrer. O catalisador que apresentou o melhor desempenho

catalítico foi Co-Ru/SiO_2-Zr, com maior atividade para SFT, menor seletividade para WGS e maior para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos (C_{5+}), enquanto que o catalisador Co-Ru/SiO_2-La obteve a menor atividade para SFT e menor seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa. Os catalisadores Co-Ru/SiO_2 e Co-Ru/SiO_2-Mn apresentaram desempenho semelhante. Estes resultados foram corroborados pelos dados obtidos pela RTP e pela análise das propriedades texturais.

Abstract

This work investigated the effect of the addition of La, Mn and Zr to Co catalyst silica supported, promoted by Ru applied in Fischer-Tropsch synthesis. The catalysts have been characterized via Termogravimetry Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), BET analysis and Temperature Programmed Reduction (H_2-TPR). The catalytic tests were taken in a fixed bed reactor, with syngas ratio of H_2/CO=2 at 20 bar pressure and temperatures of 260, 230, 215, 200 and 185°C. The calcination process used for the catalysts, 350°C during 6 hours, has proved proper according to the data obtained by TG analysis. The TPR analysis showed that the addition of Mn and Zr decreased the reduction temperature and increased the reducibility of the catalysts. The opposite effect was observed for the catalyst promoted by La, wich presented lower surface area and pore volume and, consequently, higher Co oxide crystal diameter. The catalyst witch presented the best catalytic performance was Co-Ru/SiO_2-Zr, presenting the highest FT activity and C_{5+} selectivity and the lowest WGS selectivity. Otherwise, the Co-Ru/SiO_2-La catalyst showed the lowest FT activity and C_{5+} selectivity. The Co-Ru/SiO_2 and Co-Ru/SiO_2-Mn catalysts presented similar catalytic performance. These results were corroborated by the data obtained by TPR and BET analysis.

1. Introdução

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) consiste em um processo catalítico cujo principal objetivo é a obtenção de hidrocarbonetos líquidos e olefinas, com maior enfoque para a obtenção do derivado diesel. As principais vantagens desse combustível comparado aos derivados obtidos do óleo cru processado na refinaria residem no fato de apresentarem elevado índice de cetano e baixo teor de contaminantes.

Esta síntese ocorre através da reação do monóxido de carbono (CO) com o hidrogênio (H_2), cuja mistura é denominada de gás de síntese. Este gás pode ser obtido a partir da queima do carvão, do gás natural ou da biomassa, caracterizando as tecnologias *Coal-to-Liquid* (CTL), *Gas-to-Liquid* (GTL) e *Biomass-to-Liquid* (BTL), respectivamente. Posteriormente, este gás alimenta o reator de Fischer-Trospch, que necessita de condições severas de pressão e um controle fino de temperatura, tornando-se necessária a utilização de catalisadores (HUFFMAN, 2011; YANG *et al.,* 2014).

Os catalisadores mais utilizados na SFT são à base de cobalto (Co), níquel (Ni), ferro (Fe) e rutênio (Ru). Dentre estes, visando a obtenção de hidrocarbonetos de cadeia longa (ex. componentes do diesel), os catalisadores à base de cobalto apresentam maior atividade e seletividade para hidrocarbonetos e melhor custo-benefício (FU e LI, 2015). Para aprimorar o desempenho desses catalisadores, são adicionados componentes que podem modificar as suas propriedades, aumentando a seletividade para os produtos de interesse. Conhecidos como promotores, estes podem atuar diretamente sobre a fase ativa e suporte catalítico, ou promover a sinergia entre esses. Os promotores mais empregados que atuam sobre a fase ativa são platina (Pt), rutênio (Ru), paládio (Pd) e rênio (Re). No trabalho realizado por Ma *et al.* (2012), verificou-se que os catalisadores promovidos por Re e Ru apresentaram menor seletividade para o metano e maior seletividade para C_{5+} (hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos), enquanto que os catalisadores promovidos por Pt e Pd apresentaram comportamento oposto.

Por outro lado, para dispersar estas fases ativas são utilizados materiais, conhecidos como suporte, com elevada área específica e boa resistência mecânica e térmica, tais como a sílica (SiO_2), a alumina (Al_2O_3), a titânia (TiO_2) e as zeólitas. Estes suportes podem sofrer modificações com o intuito de melhorar seu desempenho. Essas modificações podem ser feitas através da adição de terras raras e outros metais, como lantânio (La), cério (Ce), zircônio (Zr) e manganês (Mn), geralmente na forma de óxidos. O emprego da zircônia pode melhorar a redutibilidade de catalisadores suportados em sílica, pois ela pode formar uma camada protetora sobre o suporte, evitando a reação entre Co e SiO_2 e, consequentemente, a formação de silicatos de difícil redução. A promoção do manganês pode aumentar a dispersão da fase ativa, por conseguinte, aumenta a conversão do gás de síntese, além de melhorar a seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos (KHODAKOV *et al.*, 2007). Myiazawa *et al.* (2014) investigaram a influência da adição de Mn e Zr, simultaneamente, ao catalisador Co/SiO_2 e observaram que o catalisador promovido teve sua atividade aprimorada, assim como sua seletividade

para C_{5+}. Além disso, a promoção desses metais aumentou a estabilidade do catalisador, retardando a sua desativação.

O trabalho realizado por Zeng *et al* (2011) avaliou o efeito da adição de terras raras isoladas, assim como a adição da mistura desses componentes aos catalisadores à base de Co suportados em γ-Al_2O_3. As terras raras utilizadas foram lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd) e samário (Sm). Eles observaram que os catalisadores com La, Ce, Pr e Sm apresentaram uma menor formação de metano, consequentemente maior formação de hidrocarbonetos com mais de cinco átomos de carbono. Isso ocorreu devido ao aumento da dispersão de Co ocasionado pela adição de Ce e ao aumento da redutibilidade dos catalisadores promovidos por La, Pr e Sm. No entanto, o catalisador promovido por Nd apresentou efeito contrário, devido à baixa dispersão e redutibilidade obtidas. Os catalisadores promovidos pelas misturas das terras raras apresentaram elevada atividade e seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, porém o catalisador do qual foi retirado o Nd da mistura foi quem desempenhou melhor performance quando comparado aos demais catalisadores.

He *et al* (2015) estudaram o efeito da adição de La e Ce com diferentes relações La/Ce sobre os catalisadores Co/SiO_2. Os catalisadores que tiveram adição de somente um promotor apresentaram atividade menor do que os catalisadores com a adição de La e Ce simultaneamente. Dentre estes, o que obteve melhor atividade foi $Co\text{-}5La1Ce/SiO_2$, atingindo 91,85% de conversão a 220°C, enquanto que o catalisador que apresentou a melhor seletividade para C_{5+} foi $Co\text{-}1La1Ce/SiO_2$, com 80,25% a 220°C. Para a temperatura de 240°C, quem apresentou melhor atividade foi $Co\text{-}2La1Ce/SiO_2$, com 99% de conversão, enquanto que a melhor seletividade para C5+ foi obtida por $Co\text{-}1Ce/SiO_2$, com 79%. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência da adição de La, Mn e Zr ao catalisador à base de Co, promovido por Ru e suportado em SiO_2.

2. Metodologia

2.1. Preparação dos Catalisadores

A metodologia utilizada teve como foco principal avaliar a influência da adição de La, Mn e Zr no desempenho catalítico e nas propriedades do catalisador à base de cobalto, suportado em sílica e promovido por Ru. Para essa avaliação, foram preparados quatro catalisadores, denominados da seguinte forma: $Co\text{-}Ru/SiO_2$, $Co\text{-}Ru/SiO_2$-La, Co-

Ru/SiO_2-Mn e Co-Ru/SiO_2-Zr. Os catalisadores foram compostos de 20% m/m de Co, 0,5% m/m de Ru e 79,5% m/m de SiO_2. A razão molar entre os promotores do suporte e Co foi de 0,4.

A adição de La, Mn e Zr foi realizada via impregnação incipiente dos sais precursores, $La(NO_3)_3.6H_2O$, $Mn(NO_3)_2$ e $ZrO(NO_3)_2$, respectivamente, sobre a sílica. Após a impregnação dos metais, os suportes foram calcinados durante 6 horas a 350°C. A adição da fase ativa dos catalisadores, Co e Ru, ocorreu através do método de co-impregnação incipiente dos sais precursores, nitrato de cobalto hexaidratado e nitrato de rutênio II, respectivamente. Para finalizar, estes foram secos durante 6 horas a 120°C e, em seguida, calcinados a 350°C por 6 horas.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

No sentido de corroborar os resultados obtidos nos testes catalíticos da reação de Fischer-Tropsch, os catalisadores foram caracterizados via Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios-X (DRX), análise das propriedades texturais (BET) e Redução à Temperatura Programada (RTP).

A Análise Termogravimétrica (TG) foi operada no Simultaneous DTA-TG Shimadzu Apparatus com detector DTG-60H sob fluxo de ar a 50 mL/min para investigação da temperatura de calcinação dos catalisadores.

A fim de identificar os óxidos presentes nos catalisadores, realizou-se a Difração de Raios-X (DRX) dos mesmos utilizando o difratômetro Shimadzu XRD 6000 (40kV, 30mA) com radiação Cu Kα. O diâmetro médio do cristal de Co_3O_4 foi calculado a partir de $2\theta = 36,8°$ e da equação de Scherrer.

O diâmetro e volume de poros, assim como a área superficial BET dos catalisadores e seus respectivos suportes foram determinados através da fisissorção de N_2 por meio do Quantachrome Instruments Surface Area & Pore Size Analyser NOVA 1000e. Foi realizada a desgaseificação de 200 mg de amostra, aproximadamente, a 120°C durante duas horas antes das análises.

Com o objetivo de investigar a temperatura de redução e a redutibilidade dos catalisadores, realizou-se a Redução à Temperatura Programada de hidrogênio (RTP-H_2). A amostra de 40 mg de catalisador foi aquecida até 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de 30 mL/min de 1,5% de H_2 e 98,5% de argônio (Ar), no equipamento de medida de TPR/TPD e quimissorção por pulso de modelo SAMP3 da Termolab Equipamentos Ltda.

2.3. Avaliação Catalítica

A unidade de processo para a síntese de Fischer-Tropsch, representada na Figura 1, foi constituída por um reator tubular de leito fixo em escala laboratorial, reguladores de vazão volumétrica dos gases, um forno com controlador de temperatura PID, um condensador quente e um frio, um resfriador tipo *chiller*, além de um cromatógrafo gasoso conectado para a análise *online* dos gases produzidos na reação.

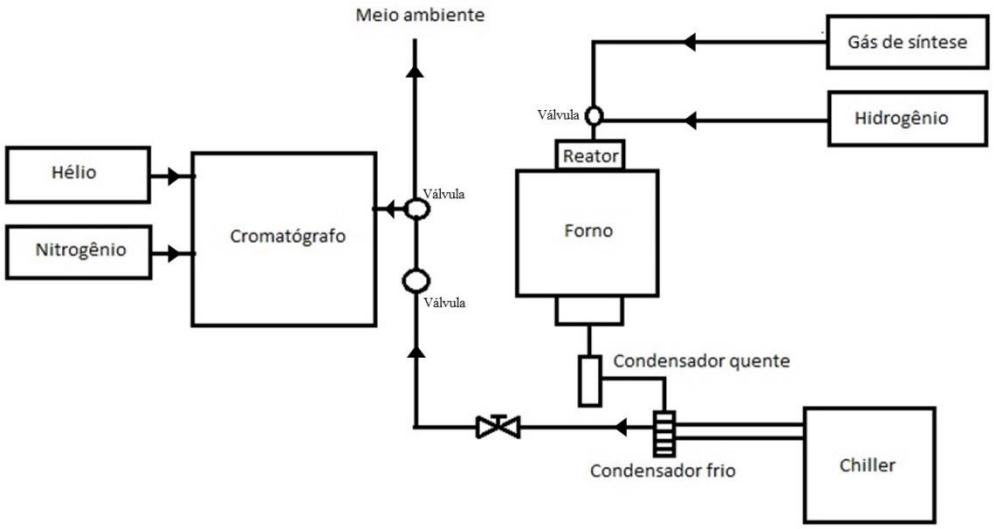


Figura 1 – Esquema da unidade de Fischer-Tropsch

Os catalisadores foram reduzidos com uma corrente de 15 mL/min de H_2 puro a 2 bar, com rampa de aquecimento de 1°C/min até 350°C, permanecendo nessa temperatura por 10 horas. Em seguida, a temperatura do reator foi reduzida para a temperatura de reação e foi alimentado com uma mistura de gases contendo gás de síntese na relação de H_2/CO=2. A mistura gasosa foi constituída de 1% de N_2, 10% de CO, 20% de H_2 e 69% de He (um pré-aquecedor operando a 150 °C foi utilizado para aquecer a mistura). A pressão e a temperatura do reator foram alteradas para 20 bar e 260°C. O sistema de avaliação catalítica possui na saída do reator dois condensadores em série, o primeiro operando a 105°C e 20 bar, para reter os hidrocarbonetos pesados, e o segundo operando a 10°C e 20 bar, para condensar água e hidrocarbonetos intermediários. A saída deste está conectada ao cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N Series com linha aquecida a 150°C para hidrocarbonetos leves serem analisados. Após atingir o estado estacionário, os hidrocarbonetos (HCs) dos condensadores foram coletados e uma nova temperatura da reação (230, 215, 200 e 185°C) foi estabelecida com taxa de 1°C/min.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos Catalisadores

A decomposição dos sais precursores dos metais foi investigada através da análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores. Os resultados obtidos estão representados na Figura 2.

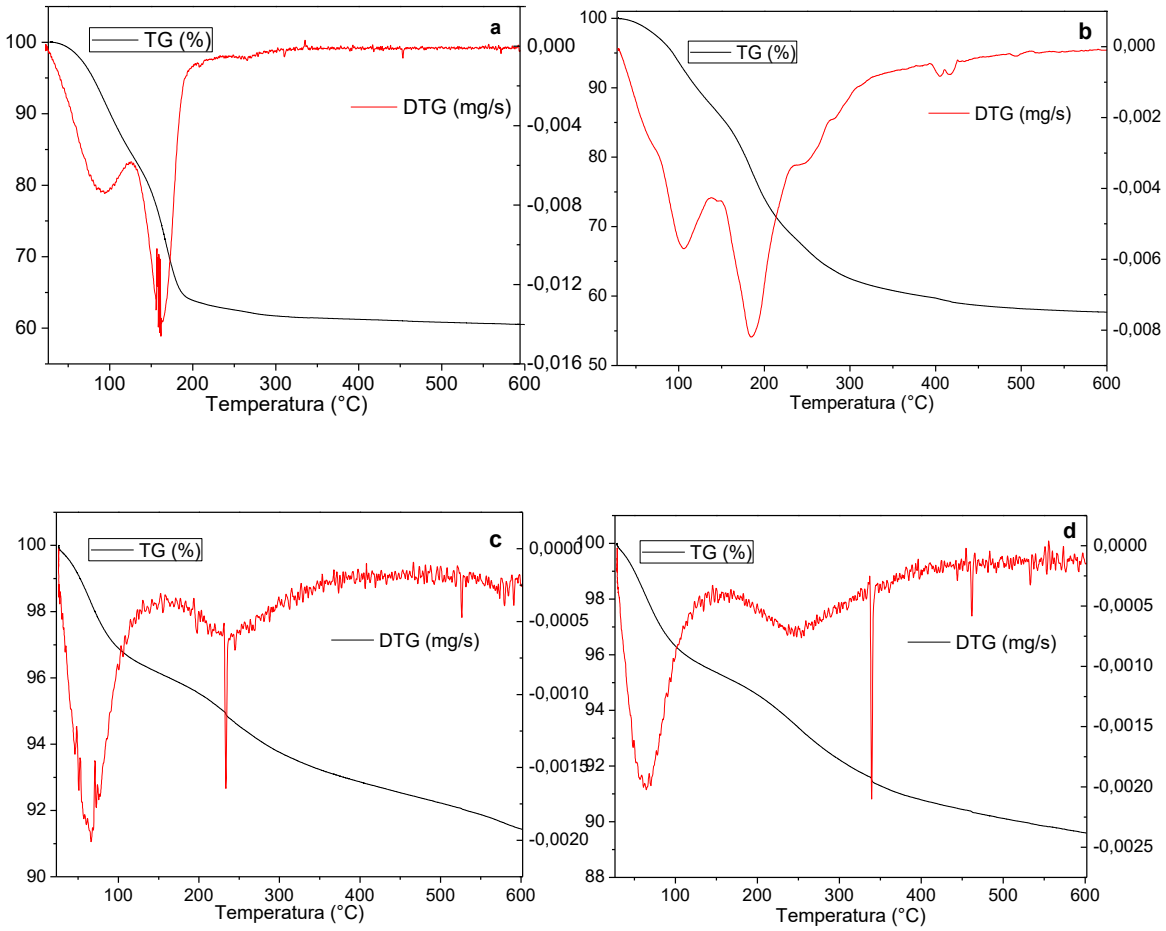


Figura 2 – Análise de TG e DTG dos precursores dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-La, (c) Co-Ru/SiO_2-Mn e (d) Co-Ru/SiO_2-Zr.

Pode-se observar nas curvas de DTG acima a ocorrência de dois eventos térmicos para cada precursor. Os precursores dos catalisadores promovidos por La, Mn e Zr apresentaram estes eventos nas faixas de temperatura entre 80 e 120ºC e 120 e 300ºC, enquanto que os eventos do precursor do catalisador Co-Ru/SiO_2 ocorreram entre 80 e 120°C e 120 e 200°C. O primeiro evento se refere à perda de água, ao passo que o segundo

é referente à decomposição dos nitratos dos precursores utilizados. A partir da análise termogravimétrica, observa-se uma perda de massa mais acentuada, aproximadamente 40%, para os precursores dos catalisadores Co-Ru/SiO_2 e Co-Ru/SiO_2-La entre 80 e 200°C e 80 e 300°C, respectivamente. Por outro lado, observa-se que para os catalisadores promovidos com Mn e Zr a perda de massa foi mais branda, em torno de 10%. Esses resultados podem estar relacionados com a etapa prévia de secagem de todos os precursores a 120°C por 6 horas, causando uma decomposição parcial dos nitratos (Co e Ru) presentes e promovendo a calcinação precoce dos catalisadores. Este fato também pode ser constatado pela coloração preta dos catalisadores promovidos com Mn e Zr após secagem a 120ºC, enquanto que os demais catalisadores apresentaram uma coloração cinza. Finalmente, pode-se considerar que o procedimento de calcinação adotado para os catalisadores, 350°C durante 6 horas, foi suficiente para eliminar quaisquer moléculas de água residual, dos sais precursores da fase ativa e promover a formação dos óxidos.

Os espectros de DRX dos catalisadores são mostrados na Figura 3 e a interpretação qualitativa dos compostos presentes nos mesmos foi realizada a partir da carta cristalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD): 88-0322; 78-1969; 73-1048; 72-1508.

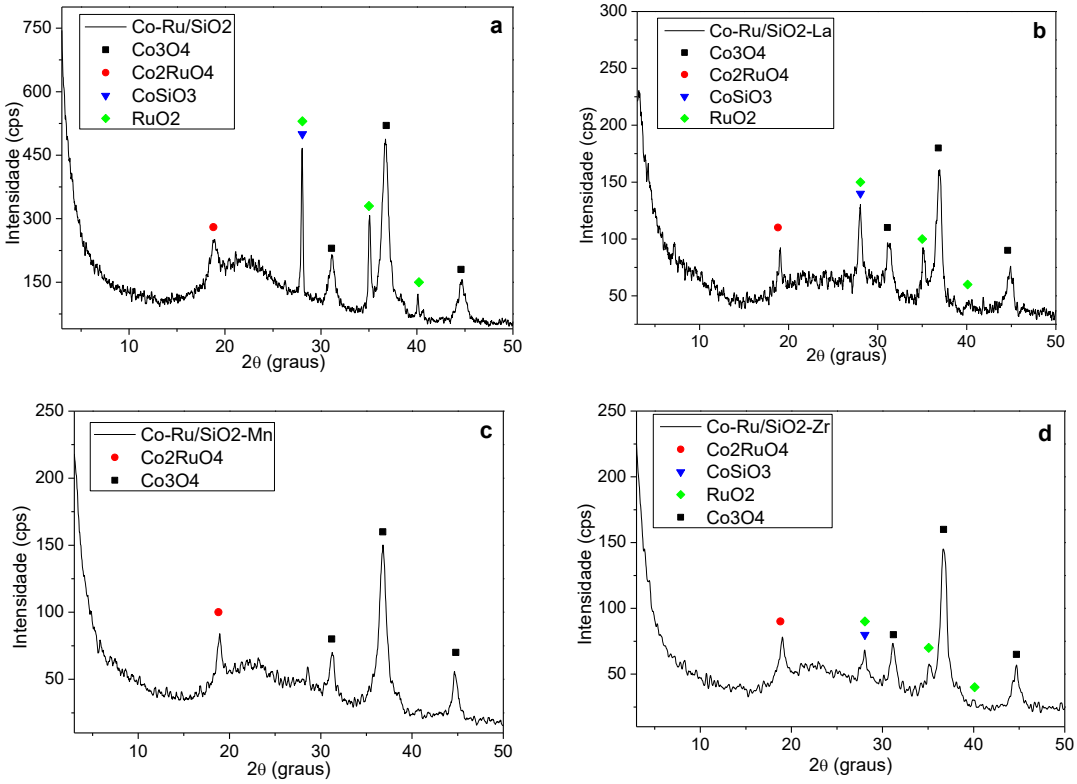


Figura 3 – Espectros de DRX dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-La, (c) Co-Ru/SiO_2-Mn e (d) Co-Ru/SiO_2-Zr.

Pode-se observar que os catalisadores apresentaram composição semelhante, com exceção do catalisador Co-Ru/SiO_2-Mn. Todos os quatro catalisadores apresentaram óxido de cobalto, Co_3O_4, de três planos cristalinos diferentes para os valores de 2θ iguais a 31,1°, 36,8° e 44,6°, assim como o óxido misto Co_2RuO_4, identificado em 2θ igual a 18,8°. No entanto, somente os catalisadores (a), (b) e (d) apresentaram óxido de rutênio, RuO_2, cujos planos cristalinos foram representados por 2θ iguais a 35° e 40,1°. Nota-se também, a presença de um pico em 28,06°, contudo, não se pode precisar a qual composto se refere, podendo ser tanto do RuO_2 quanto do silicato de cobalto, $CoSiO_3$. Pode-se observar também que os catalisadores promovidos por La, Mn e Zr não apresentaram cristais dos seus respectivos óxidos. O pico em 36,8° foi utilizado para calcular o diâmetro médio do cristal de Co_3O_4 a partir da equação de Scherrer, devido à sua maior intensidade e a não apresentar interferência de outros cristais.

O diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4, assim como os resultados obtidos das propriedades texturais para observar quanto a incorporação do metal e as etapas de tratamento térmico alteraram as estruturas dos catalisadores finais estão representados na Tabela 1.

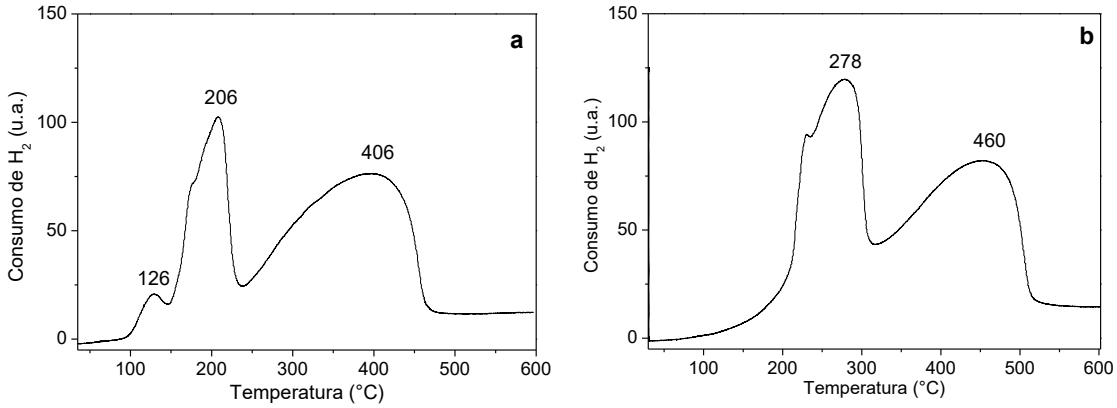
Tabela 1. Propriedades texturais dos suportes e catalisadores e diâmetro médio dos cristais de Co_3O_4.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (A)	D_c (nm)*
SiO_2	252,7	0,77	90,4	-
SiO_2-La	143,7	0,49	94,4	-
SiO_2-Mn	219,4	0,71	78,2	-
SiO_2-Zr	233,7	0,62	94,4	-
Co-Ru/SiO_2	197,6	0,51	94,2	10,8
Co-Ru/SiO_2-La	94,7	0,25	93,4	12,8
Co-Ru/SiO_2-Mn	168,1	0,38	94,4	10,4
Co-Ru/SiO_2-Zr	162,7	0,34	94	11,2

*calculado a partir dos dados de DRX usando a equação de Scherrer;

Conforme pode-se observar na tabela acima, a adição de La à sílica diminuiu drasticamente a sua área superficial e provocou o bloqueio dos poros, já que o seu volume foi reduzido em 37%, aproximadamente. Consequentemente, o catalisador Co-Ru/SiO_2-La apresentou a menor área superficial e o menor volume de poro em relação aos demais catalisadores. Com relação à impregnação do Mn e Zr à sílica, a redução da área superficial e do volume de poro foi mais branda quando comparada à sílica promovida pela terra rara. Efeito semelhante é observado para os respectivos catalisadores. O diâmetro dos poros foi praticamente o mesmo para todos os suportes e seus respectivos catalisadores, com exceção da sílica impregnada com Mn. He *et al.* (2015) observaram efeito semelhante na área superficial e no volume de poros ao adicionar La ao catalisador à base de Co. Com relação ao diâmetro de cristal do óxido de cobalto, o catalisador que apresentou o menor valor foi Co-Ru/SiO_2-Mn. Isto pode ser justificado pelo enfraquecimento da interação fase ativa /suporte proporcionado pelo Mn, proporcionando maior dispersão. Pode-se observar também que o catalisador promovido por La apresentou o maior diâmetro médio de cristal de Co_3O_4, sendo justificado pela área superficial menor, que facilitou a formação de *clusters* dos cristais. No trabalho realizado por Shimura *et al.* (2015), a adição de La ao catalisador teve pouca influência no diâmetro do cristal de Co_3O_4, ao passo que os catalisadores promovidos por Mn e Zr apresentaram cristais de óxido de cobalto ligeiramente menores.

A temperatura na qual as fases oxidadas dos catalisadores são reduzidas é investigada através da técnica de Redução à Temperatura Programada (RTP). Além disso, esta técnica pode fornecer informações sobre a interação da fase ativa com os suportes dos catalisadores. Os espectros de RTP obtidos dos catalisadores estão representados na Figura 4.



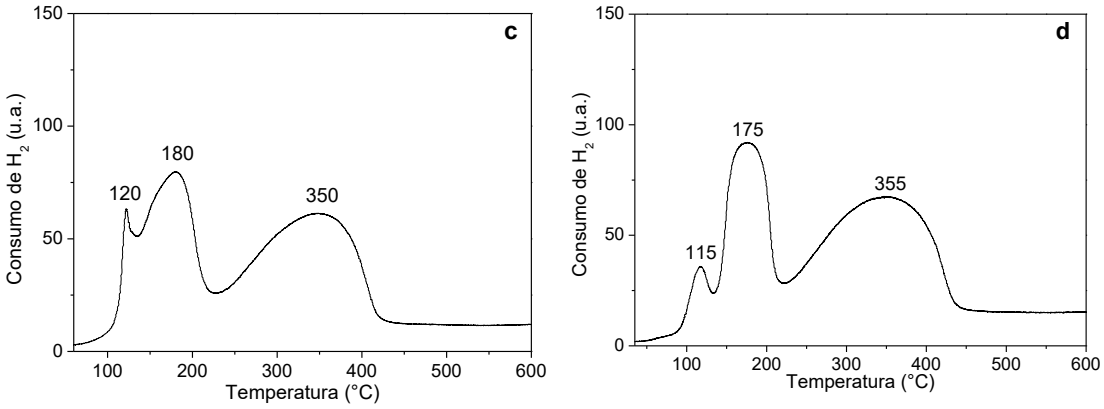


Figura 4 – Espectros de RTP dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-La, (c) Co-Ru/SiO_2-Mn e (d) Co-Ru/SiO_2-Zr.

De acordo com os resultados obtidos nos espectros de DRX, os óxidos da fase ativa presentes nos catalisadores são RuO_2 e Co_3O_4. Com relação ao primeiro, constitui-se de um metal nobre, apresentando elevada energia livre e, consequentemente, reduzindo-se com maior facilidade. Provavelmente, desta maneira, pode-se atribuir os picos nas temperaturas de 126, 120 e 115°C para os catalisadores sem promotor, promovido por Mn e Zr, respectivamente, à redução do RuO_2, já que esta ocorre em etapa única, $RuO_2 \rightarrow Ru^0$. Por outro lado, a redução do óxido de cobalto, Co_3O_4, ocorre em duas etapas, conforme apresentado em trabalhos de outros autores (TRÈPANIER *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2014; HE *et al*., 2015). O primeiro pico está relacionado à redução da fase Co_3O_4 para CoO, enquanto que o segundo pico representa a redução da fase CoO para Co^0. Nota-se que a promoção de Mn e Zr diminuiu a temperatura de redução dos catalisadores Co-Ru/SiO_2-Mn e Co-Ru/SiO_2-Zr, quando comparados ao catalisador não promovido, ao passo que a adição de La aumentou a temperatura de redução do catalisador Co-Ru/SiO_2-La. Desta forma, a adição de La diminuiu a redutibilidade do catalisador, enquanto que a adição de Mn e Zr proporcionou efeito oposto. SHIMURA *et al.* (2015) observaram resultados opostos para os catalisadores à base de Co impregnados com La e Mn, entretanto, isto pode ter ocorrido devido ao fato do suporte empregado ter sido Al_2O_3.

3.2. Síntese de Fischer-Tropsch

O desenvolvimento sustentável tem sido uma constante nas discussões em todo o mundo, à medida que os setores produtivos passaram a levar em consideração o bem-

estar da população e a conservação do meio ambiente e não somente o desenvolvimento econômico. Aliado a este fator, alguns países não possuíam reservas de petróleo, dentre eles a Alemanha, e tornou-se necessária a busca por processos alternativos para obtenção de combustíveis líquidos. Por estes motivos, os estudiosos alemães Frans Fischer e Hans Tropsch conseguiram produzir hidrocarbonetos líquidos utilizando catalisadores à base de ferro e cobalto no ano de 1925, dando origem ao nome da síntese (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006). Desde essa época, empresas e universidades têm investido no estudo e aprimoramento desse processo. Este aprimoramento é realizado através de modificações de desempenho dos catalisadores, que pode ocorrer através da adição de promotores da fase ativa e dos suportes. Portanto, este trabalho avaliou a influência da adição de La, Mn e Zr aos suportes dos catalisadores à base de cobalto e promovidos por Ru. Os resultados obtidos para o comportamento da conversão de CO ao longo do tempo de reação para as temperaturas de 260, 230, 215, 200 e 185°C é mostrado na Figura 5.

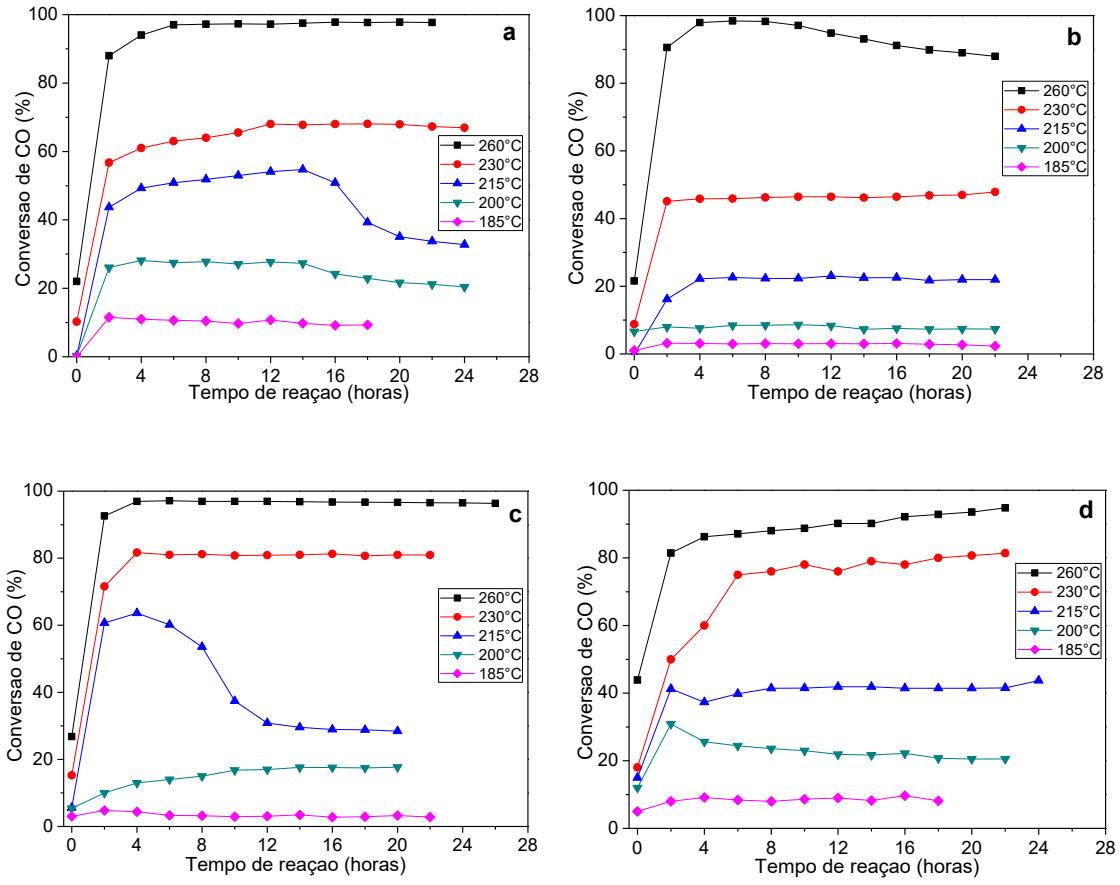


Figura 5 – Comportamento da conversão durante a reação para diferentes temperaturas dos catalisadores (a) Co-Ru/SiO_2, (b) Co-Ru/SiO_2-La, (c) Co-Ru/SiO_2-Mn e (d) Co-Ru/SiO_2-Zr.

Observa-se que a conversão de CO aumentou com a elevação da temperatura para todos os catalisadores e o estado estacionário foi atingido após 12 horas para a maioria das reações. O catalisador promovido por La mostrou ser o menos ativo, apresentando conversão inferior para todas as temperaturas, quando comparado aos demais catalisadores. Isto pode ser explicado pelos resultados obtidos pela análise das propriedades texturais, a qual evidenciou uma redução acentuada da área superficial e do volume de poros do catalisador, e pela RTP, já que o catalisador Co-Ru/SiO_2-La apresentou a menor redutibilidade. As reações a 215°C dos catalisadores Co-Ru/SiO_2 e Co-Ru/SiO_2-Mn apresentaram uma queda na conversão após 16 e 6 horas, atingindo o estado estacionário em 20 e 12 horas, respectivamente. Isto pode ser justificado pela elevada atividade dos mesmos, ocasionando grande formação de água, já que é um dos produtos da reação de Fischer-Tropsch, representada na Equação 1.

$$CO + 2H_2 \rightarrow -(CH_2)- + H_2O \quad (1)$$

A formação demasiada de água pode ter provocado a compactação do leito catalítico, promovendo caminhos preferenciais e, consequentemente, diminuindo a atividade do catalisador. É possível observar também que não houve desativação dos catalisadores, já que a conversão permaneceu constante no estado estacionário. Os resultados obtidos nos testes catalíticos para o estado estacionário em todas as temperaturas estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados da reação de Fischer-Tropsch

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão CO (%)	Seletividade (%)			
			CO_2	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}
Co-Ru/SiO_2	260	97,7	30,6	100,0	0	0
	230	67,5	3,7	16,0	3,0	81,0
	215	35,2	4,3	34,0	3,5	62,5
	200	21,5	1,7	22,0	3,2	74,8
	185	9,4	1,4	8,7	3,0	88,3

Co-Ru/SiO_2-La	260	88,9	17,8	44,3	9,0	46,7
	230	47,2	2,8	18,2	5,3	76,5
	215	21,9	1,4	15,6	5,2	79,2
	200	7,4	2,3	16,4	7,1	76,5
	185	2,6	2,0	16,6	8,0	75,4
Co-Ru/SiO_2-Mn	260	96,5	26	75,3	8,4	16,3
	230	80,9	4,4	11,9	3,7	84,4
	215	28,9	2,0	30,2	4,8	65,0
	200	17,6	1,0	6,8	3,0	90,2
	185	3,0	0	10,5	0,8	88,7
Co-Ru/SiO_2-Zr	260	93,7	6,5	15,7	3,5	80,8
	230	80,7	3,4	10,6	2,6	86,8
	215	42,0	0,6	7,2	1,7	91,1
	200	20,6	0,7	6,5	2,5	91,0
	185	8,1	0,9	5,6	2,4	92,0

Pode-se observar uma grande formação de CO_2 para conversões mais elevadas. De acordo com Marion e Hugues (2007), reações com conversão acima de 70% favorecem a reação paralela de *Water Gas Shift* (WGS), representada pela Equação 2, incrementando a formação de água e, desta forma, aumentando a relação H_2O/H_2, acarretando em maior formação de gás carbônico. Além disto, a presença de H_2 no meio também é incrementada, elevando a relação H_2/CO, o que favorece a reação de terminação de cadeia, justificando a grande formação de metano a altas conversões.

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad (2)$$

O catalisador promovido por Zr teve o melhor desempenho catalítico, pois apresentou maior atividade e seletividade para C_{5+} e menor seletividade para o metano. Já os catalisadores Co-Ru/SiO_2 e Co-Ru/SiO_2-Mn, mostraram desempenho semelhante. Enquanto o segundo atingiu 80,9% de conversão a 230°C, o primeiro apresentou uma ligeira superioridade para as demais temperaturas. Com relação à seletividade, os catalisadores também obtiveram resultados parecidos, porém a adição de Mn proporcionou um pequeno aprimoramento ao catalisador. Estes resultados são

corroborados pelos dados obtidos das análises das propriedades texturais, pela RTP, pelos espectros de DRX e pelos trabalhos desenvolvidos por Khodakov *et al.* (2007) e Myiazawa *et al.* (2014).

4. Conclusão

A adição de Mn e Zr ao catalisador Co-Ru/SiO_2 diminuiu a temperatura de redução do catalisador, aumentando sua redutibilidade, conforme mostrado nos resultados obtidos pela RTP. Os catalisadores promovidos por La, Mn e Zr tiveram a área superficial e o volume de poros diminuídos. Estes efeitos foram mais evidentes no catalisador Co-Ru/SiO_2-La, evidenciando que a adição de La bloqueou os poros, provocando uma redução da área superficial mais acentuada. Isto prejudicou o seu desempenho catalítico, já que apresentou a menor atividade e menor seletividade para C_{5+} em relação aos demais catalisadores.

O catalisador promovido por Zr obteve a maior atividade para SFT, a menor atividade para WGS e a maior seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa. Os catalisadores Co-Ru/SiO_2 e Co-Ru/SiO_2-Mn desempenharam comportamento semelhante, apresentando atividade e seletividade para C_{5+} próximas. Portanto, verificou-se que a adição de La, Mn e Zr ao catalisador Co-Ru/SiO_2 foi eficaz para os dois últimos, com maior destaque para o Zr, ao passo que o La prejudicou as propriedades e o desempenho catalíticos.

5. Referências

BARTHOLOMEW, Calvin H.; FARRAUTO, Robert J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes.* 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006;

FU, T.; LI, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Science.* 2015;

HE, L.; TENG, B.; ZHANG, Y.; FAN, M. Development of composited rare-earth promoted cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts with high activity and selectivity. *Applied Catalysis A: General.* v. 505, p. 276-283, 2015;

HUFFMAN, G.P. Incorporation of catalytic dehydrogenation into Fischer-Tropsch synthesis of liquid fuels from coal to minimize carbon dioxide emissions. *Fuel.* v. 90, p. 2671-2676, 2011;

KHODAKOV, A. Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hidrocarbons and clean fuels. *Chemical Reviews.* v. 107, p. 1692-1744, 2007;

MA, W.; JACOBS, G.; KEOGH, R. A.; BUKUR, D. B.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re e Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al_2O_3 catalyst. *Applied Catalysis A: General.* v. 437-438, p. 1-9, 2012;

MARION, M.-C.; Modification of cobalto catalyst selectivity according to Fischer-Tropsch process conditions. *Nat. G. Conv. VIII.* p. 91-96, 2007.

MYIAZAWA, T.; HANAOKA, T.; SHIMURA, K.; HIRATA, S. Fischer-Tropsch synthesis over Co/SiO_2 catalyst modified with Mn- and Zr under practical conditions. *Catalysis Communications.* v. 57, p. 36-39, 2014;

SHI, L.; ZENG, C.; LIN, Q.; LU, P.; NIU, W.; TSUBAKI, N. Citric acid assisted one-step synthesis of highly dispersed metallic Co/SiO_2 without further reduction: As-prepared Co/ SiO_2 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Cat. Today.* v. 228, p. 206-211, 2014;

SHIMURA, K.; MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; HIRATA, S. Fischer-Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of promoter addition. *Applied Catalysis A: General.* v. 494, p. 1-11, 2015;

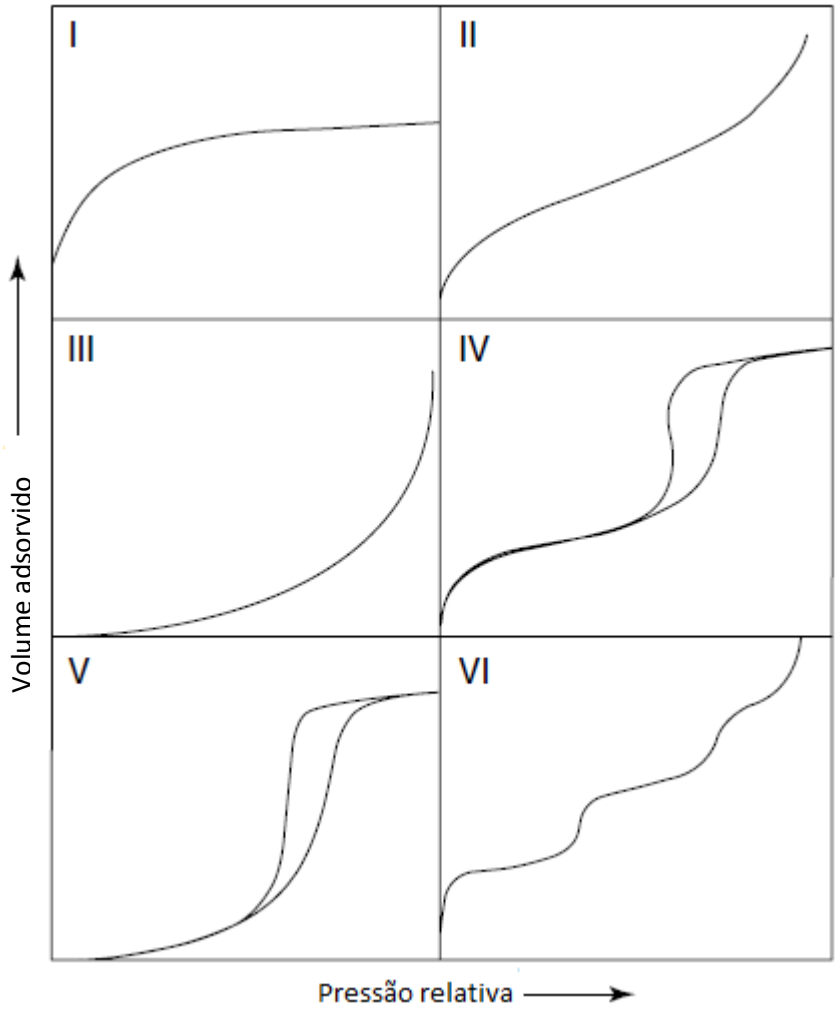
TRÉPANIER, M.; TAVASOLI, A.; DALAI, A. K.; ABATZOGLOU, N. Fischer-Tropsch synthesis over carbon nanotubes supported cobalt catalystsin a fixed bed reactor: Influence of acid treatment. *Fuel Proc. Tech.* v. 90, p. 367-374, 2009;

YANG, J.; MA, W.; CHEN, D.; HOLMEN, A.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on the methane selectivity. *Applied Catalysis A: General.* v. 470, p. 250-260, 2014;

ZENG, S.; DU, Y.; SU, H.; ZHANG, Y. Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications.* v. 13, p. 6-9, 2011;

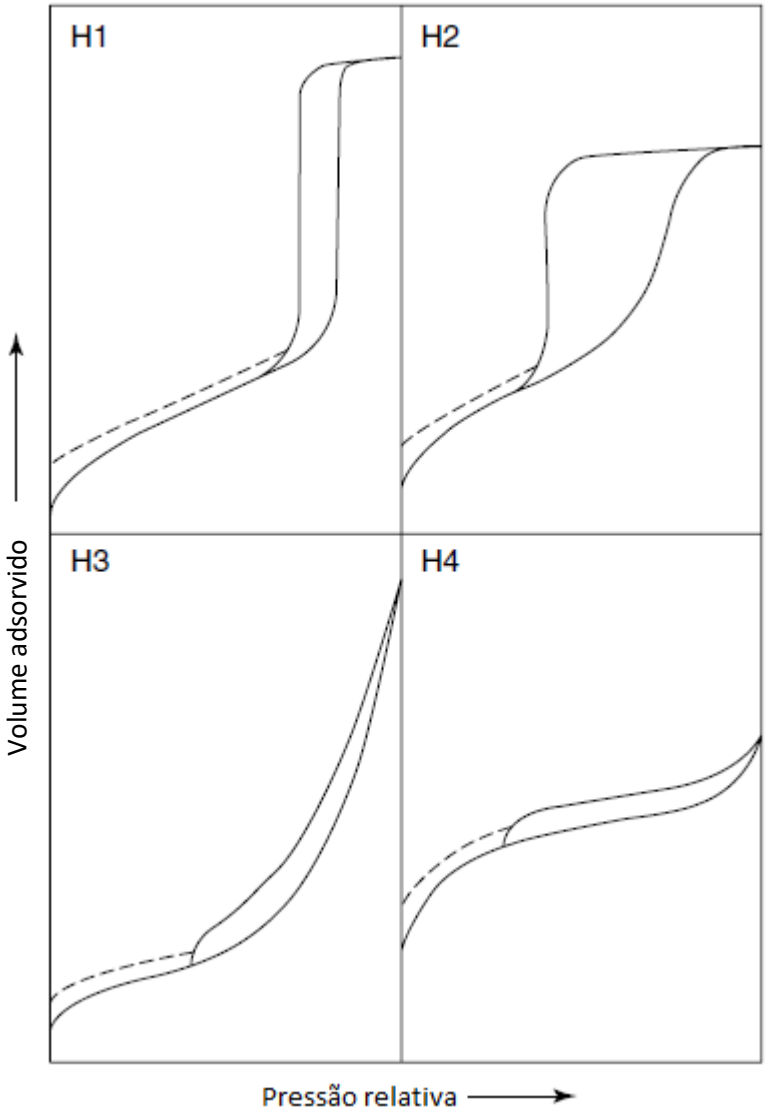
ANEXOS

ANEXO A1 – Tipos de isotermas de fisissorção.



Fonte: Adaptado de ERTL *et al*, 2008.

ANEXO A2 – Tipos de histereses.



Fonte: Adaptado de ERTL *et al*, 2008.