



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – MESTRADO



WAYLER SILVA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES A BASE
DE FERRO SUPORTADOS EM NIÓBIA NA
SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Uberlândia – Minas Gerais – Brasil

2012

WAYLER SILVA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES A BASE
DE FERRO SUPORTADOS EM NIÓBIA NA
SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Professor Dr. Ricardo Reis Soares

Uberlândia – Minas Gerais – Brasil

2012



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 140/COPGQ.

DATA: 29/02/2012

DISCENTE: Wayler Silva dos Santos

MATRÍCULA: 11012QMI013

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na Síntese de Fischer-Tropsch.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese de Fischer Tropsch.

Às nove horas do dia vinte e nove de fevereiro do ano dois mil e doze, no Auditório G do Bloco 50, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Antonio Souza de Araujo, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN; Sheila Cristina Canobre, do IQUFU e Ricardo Reis Soares, da Faculdade de Engenharia Química da UFU, professor orientador e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa apresentou o candidato e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o presidente da mesa concedeu a palavra ao candidato para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o apresentador. A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o candidato. Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será INALTERADO

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12:00 horas e 35 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo – UFRN

Profª Dra. Sheila Cristina Canobre – IQUFU

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares – FEQUI/UFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 – 34 – 3239-4385

cpgquimica@ufu.br

<http://www.cpgquimica.iq.ufu.br>

WAYLER SILVA DOS SANTOS

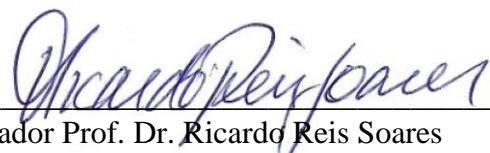
AVALIAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE FERRO SUPORTADOS
EM NIÓBIA NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

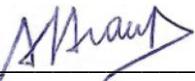
Área de concentração: Físico-Química.

UBERLÂNDIA-MG, 29 DE FEVEREIRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



Orientador Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Faculdade de Engenharia Química / UFU



Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo
Instituto de Química / UFRN



Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre
Instituto de Química / UFU

Dedico este estudo:

À DEUS,

*Aos meus Pais Josefa Maria da Silva Santos e
Suelildo Domingues dos Santos,*

Aos meus familiares,

Aos meus amigos conquistados ao longo da vida,

*Enfim, dedico este trabalho à todos que, de
alguma forma contribuíram para meu
crescimento como cidadão.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sua presença constante na minha vida, sem que eu precise pedir, pelo auxílio e guia nas minhas escolhas e me confortar nas horas difíceis.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química / Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de realizar este curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), fundação do Ministério da Educação (MEC), pela bolsa de mestrado concedida para mim, bem como pelo apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG TEC 749/06), os quais possibilitaram a execução deste trabalho.

Aos colegas de trabalho, os quais conviveram comigo no Laboratório de Processos Catalíticos da UFU: Marcos, Ana Flávia, Douglas Martins, Inácio, Gustavo, Leandra, Leandro, Camila, Carla, Laís, Ricardo Rodrigues, Jaqueline, Laura, Jéssika, Wender, Guillermo Berrocal, Marcelo Rosmaninho e ao meu orientador Professor Ricardo Reis Soares.

À banca pelas valiosas sugestões e trabalho dedicado a avaliação do presente estudo.

Aos meus pais e irmãos que, à distância, me acompanharam.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para esta dissertação tornar-se realidade.

"Durante a realização e execução deste trabalho surgiram vários percalços ao longo do caminho (desenvolvimento das pesquisas). Mas, de uma forma ou de outra, independente da situação, quando se tem fé, novos caminhos são criados para que o objetivo maior seja alcançado, as provas (problemas) se tornam estímulo, combustível para a busca da superação. A prova da fé é como a prova do ouro no crisol posto no fogo, porém há uma diferença muito importante entre ambas as provas. O ouro, ainda que seja um dos metais mais puros, não aumenta quando é posto no fogo; mas a fé, quando recebe a prova nas aflições e contratempos, "cresce excessivamente". Não é a grandeza de nossa fé que remove montanhas, mas nossa fé na grandeza de Deus. É Dele que recebemos a luz que nos ilumina e nos ajuda a ver o grande poder que existe dentro de cada um de nós. Talvez o nosso maior obstáculo seja justamente a falta de fé em nós mesmos. De fato, se não acreditarmos que não podemos conseguir algo, realmente seremos derrotados. Pelo contrário, se acreditarmos e perseverarmos na luta para obter o que desejamos, seremos vitoriosos. Não há barreiras para uma pessoa que age com fé em Deus, com determinação e perseverança.

Nunca vi Deus, nem Jesus, nem o Espírito Santo, mas eu, não só acredito, mas creio e sinto Sua existência operativa na minha vida. Eu creio num Deus eterno, eternamente amando o mundo com um amor imensurável. Eu creio em Jesus eternamente pronto a concretizar a salvação do mundo e a resgatá-lo das mãos satânicas para Deus, o Pai. Eu creio no Espírito Santo eterno intercessor com gemidos inexpressíveis e aplicando a Obra salvadora de Jesus, convencendo o homem do pecado e da necessidade de arrependimento, da justiça transparente de Deus e no juízo que virá finalmente. Como poderás também ter esta fé salvadora? Lendo, refletindo e aplicando a ti mesmo a Palavra de Deus (Rm 10:17). A Palavra gera em nós a fé crescente, e esta nos conduz à realidade de que somos pecadores e que, com nossos pecados sujos, não poderemos comparecer perante Deus, e abandonar os nossos pecados. A fé leva-nos a confiar no sacrifício remidor de Jesus, e esperar do céu Este que viveu, morreu e ressuscitou, pelos nossos pecados. A fé não acaba, e mesmo reduzida a um grão de areia mostra-nos a possibilidade da transformação.

Alguns desistem por causa do cansaço da batalha, pela vergonha do que estão passando, pela falta de direção sobre o que devam fazer, mas para o perseverante, Deus está perto, auxiliando-o na jornada. A fé nos desígnios de Deus é indispensável, porque sem fé é impossível Lhe agradar (Hb 11:6), por isso oremos: 'Senhor, aumenta-nos a fé'. Entreguemos nossos caminhos a Deus, confiando Nele, e Ele tudo por nós fará (Sl 37:5)".

“Desenvolvimento sustentável implica um trabalho inteligente para satisfazer as necessidades humanas do presente sem causar prejuízo para o futuro, abrangendo aspectos sociais, econômicos, ambientais e culturais. A base da sustentabilidade é o desenvolvimento humano que deve contemplar um melhor relacionamento do homem com os semelhantes e com a natureza. A preservação da qualidade ambiental e social é consequência da qualidade individual; um homem melhorado para uma sociedade pacífica e harmônica onde o respeito ao ser humano e à natureza seja o princípio norteador de qualquer política. A crise ecológica que se presencia é consequência de uma grave crise humana. Os homens desentenderam-se. As guerras e os problemas ambientais são consequências destes desentendimentos.

Quando boa parte da humanidade despertar do sono da indiferença e da inconsciência e aderir ao silencioso e crescente movimento em defesa do meio ambiente e do ser humano, a revolução ecológica – espiritual se fará sentir em muitas partes e será corrigido o rumo equivocado em que se lançou pelos obscuros caminhos do materialismo e da ignorância. A nova cultura será o produto de uma grande revolução a ser travada no íntimo das pessoas; mais do que informativa, será formativa, proporcionando a ampliação da consciência e o cultivo de pensamentos e sentimentos que unam as pessoas. O homem deixará de lado as ambições desenfreadas substituindo-as pelo ideal de estudo e fraternidade. Além de cuidar do meio ambiente, aprenderá a cuidar de seu ambiente mental de onde provêm os pensamentos e as idéias que podem elevá-lo, ao invés de mergulhá-lo na escuridão.

Há uma enorme mudança cultural em andamento na forma de pensar e de agir das pessoas. O trabalho voluntário começa a ser valorizado por proporcionar o crescimento pessoal, fugir à rotina e desmontar o egoísmo atávico que esteve impregnado nas sociedades precedentes. Servir ainda é uma coisa rara nesta sociedade em que se busca sempre a vantagem pessoal ou se teatraliza uma generosidade e um desprendimento que não existem. E não há que se criar um dia da semana para assumir o papel de voluntário; deve ser um papel permanente. Será necessário criar o pensamento de servir aos outros, que é a melhor maneira de servir a si mesmo.

Já se entende que a educação é uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento sustentável. E que ela não deve ser restrita aos bancos escolares, senão alcançar o ambiente familiar e o do trabalho. Deve ser muito mais do que informação, senão percepção, entendimento e compreensão da vida em suas relações pessoais e com a natureza”.

(NETO, 2005)

SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| LISTA DE FIGURAS | i |
| LISTA DE TABELAS..... | vi |
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS | vii |
| RESUMO | ix |
| ABSTRACT | xi |

CAPÍTULO 1

| | |
|----------------------------|----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 2 |
|----------------------------|----------|

CAPÍTULO 2

| | |
|--|-----------|
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 2.1. Matriz energética brasileira | 7 |
| 2.2. Produção de combustíveis líquidos | 8 |
| 2.3. Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) | 10 |
| 2.3.1. Histórico | 10 |
| 2.3.2. Mecanismos | 12 |
| 2.3.2.1. Mecanismo de Carbeno | 15 |
| 2.3.2.2. Mecanismo de Hidroxicarbeno | 16 |
| 2.3.2.3. Mecanismo de Inserção de CO..... | 17 |
| 2.3.3. Distribuição ASF (Anderson-Schulz-Flory) | 19 |
| 2.3.3.1. Desvios da distribuição ASF | 22 |
| 2.3.4. Catalisadores utilizados na SFT | 24 |
| 2.3.5. Catalisadores a base de ferro..... | 24 |
| 2.3.5.1. Caracterização dos catalisadores | 26 |
| 2.3.6. Pentóxido de nióbio | 29 |

CAPÍTULO 3

| | |
|--|-----------|
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 3.1. Matéria-prima e equipamentos utilizados nos testes catalíticos | 32 |
| 3.1.1. Reagentes para preparação dos catalisadores | 32 |
| 3.1.2. Gases utilizados..... | 32 |
| 3.1.3. Equipamentos | 32 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. Preparação dos catalisadores | 33 |
| 3.2.1. <i>Preparação do suporte</i> | 33 |
| 3.2.2. <i>Impregnação</i> | 34 |
| 3.3. Caracterização dos catalisadores | 34 |
| 3.3.1. <i>Redução a Temperatura Programada</i> | 34 |
| 3.3.2. <i>Uv-Vis (espectro por reflectância difusa)</i> | 35 |
| 3.3.3. <i>DRX (difração de raios X).....</i> | 36 |
| 3.3.4. <i>Infravermelho</i> | 38 |
| 3.3.5. <i>Reação Superficial à Temperatura Programada</i> | 38 |
| 3.4. Testes Catalíticos | 39 |
| 3.4.1. <i>Unidade experimental SFT-LF</i> | 39 |
| 3.4.2. <i>Condições operacionais utilizadas</i> | 40 |
| 3.4.3. <i>Balanço de massa</i> | 42 |
| 3.4.3.1. <i>Cálculo da Conversão e da Taxa de consumo de CO</i> | 42 |
| 3.4.3.2. <i>Cálculo das seletividades</i> | 43 |

CAPÍTULO 4

| | |
|--|-----------|
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 46 |
| 4.1. Caracterização dos catalisadores | 46 |
| 4.2. Testes Catalíticos | 67 |
| 4.2.1. <i>Influência da temperatura de redução</i> | 68 |
| 4.2.2. <i>Influência do teor de ferro presente nos catalisadores</i> | 70 |
| 4.2.3. <i>Influência do GHSV e da temperatura reacional</i> | 72 |

CAPÍTULO 5

| | |
|--|-----------|
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 80 |
| 5.1. Conclusões | 80 |
| 5.2. Sugestões..... | 82 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| | |
|-------------------------|-----------|
| APÊNDICES | 91 |
| APÊNDICE A | 92 |
| APÊNDICE B..... | 93 |
| APÊNDICE C | 96 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Consumo final por fonte para o Brasil, de 1970 a 2010. Fonte: EPE, 2010 | 8 |
| Figura 2.2 – Processo acoplado tradicional. Fonte: SOUZA, 2008. | 9 |
| Figura 2.3 – Avanços na produção de biocombustíveis. Fonte: adaptado de SIMONETTI <i>et al.</i> , 2007..... | 10 |
| Figura 2.4 – Relação do preço do petróleo com a produção de trabalhos de pesquisa e patentes revisados na SFT. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008) | 12 |
| Figura 2.5 – Diagrama de estabilidade do sistema Fe-O-H ₂ em função da temperatura (°C). Fonte: DONEDA (2010) | 13 |
| Figura 2.6 – Modelos propostos para SFT sobre catalisadores a base de Fe: (A) modelo de competição, (B) modelo do carbeto e (C) modelo de ativação lenta. Onde K _d e K _b são as constantes de velocidade para a dissociação e reações de carburação, respectivamente, e K _h é a constante de velocidade da reação de hidrogenação. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008) | 14 |
| Figura 2.7 – Representação do mecanismo do carbeno. A determinação das taxas para cada etapa (DTE) estão indicadas no esquema. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008)..... | 16 |
| Figura 2.8 – Representação do mecanismo do hidroxicarbeno. A determinação das taxas para cada etapa (DTE) estão indicadas no esquema. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008) | 17 |
| Figura 2.9 – Representação do mecanismo de inserção de CO. A determinação das taxas para cada etapa (D.T.E.) estão indicadas no esquema. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008) ... | 18 |
| Figura 2.10 – Seletividade para hidrocarbonetos como função de α Fonte: ANDERSON (1956) | 20 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.11 – Esquema da reação de crescimento da cadeia carbônica - Modelo clássico de ASF com uma terminação constante para todos produtos..... | 20 |
| Figura 2.12 – Diagramas de distribuição de produtos da SFT - Distribuição clássica de ASF | 21 |
| Figura 2.13 – Esquemas da reação de crescimento da cadeia carbônica - Múltiplas probabilidades de terminação a partir de um simples intermediário | 21 |
| Figura 2.14 – Diagramas de distribuição de produtos para hidrocarbonetos da SFT - Probabilidades de múltiplas terminações rendendo várias distribuições paralelas | 22 |
| Figura 2.15 – Influência da temperatura de redução / resultados para seletividades ($T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 20\text{ bar}$). | 26 |
| Figura 3.1 – Representação da unidade de testes catalíticos em reator de leito fixo..... | 40 |
| Figura 4.1 – Perfis RTP para os catalisadores $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, Fe_2O_3 e Nb_2O_5 | 46 |
| Figura 4.2 – Difratogramas de raios-x dos catalisadores e dos óxidos puros..... | 50 |
| Figura 4.3 – Difratogramas na faixa 28° - 38° dos catalisadores em sua fase óxida.. | 51 |
| Figura 4.4 – Perfil infravermelho dos catalisadores em sua fase óxida..... | 52 |
| Figura 4.5 – Espectro Uv-Vis dos catalisadores em sua fase óxida. | 53 |
| Figura 4.6 – Espectro Uv-Vis dos catalisadores reduzidos a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 54 |
| Figura 4.7 – Espectro Uv-Vis dos catalisadores na fase reduzida..... | 55 |
| Figura 4.8 – Difratogramas de raios-x completos dos catalisadores em sua fase reduzida..... | 56 |
| Figura 4.9 – Difratogramas de raios-x da faixa 28 - 38° dos catalisadores em sua fase reduzida. | 57 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.10 – RSTP do consumo de H ₂ , acompanhando m/z = 2, comparando a temperatura de redução..... | 60 |
| Figura 4.11 – RSTP do consumo de CO, acompanhando m/z = 28, comparando a temperatura de redução..... | 60 |
| Figura 4.12 – RSTP da formação de CH ₄ , acompanhando m/z = 15, comparando a temperatura de redução..... | 61 |
| Figura 4.13 – RSTP da formação de CO ₂ , acompanhando m/z = 44, comparando a temperatura de redução..... | 61 |
| Figura 4.14 – RSTP da formação de H ₂ O, acompanhando m/z = 17, comparando a temperatura de redução..... | 62 |
| Figura 4.15 – RSTP da formação de C ₂ H ₄ , acompanhando m/z = 26, comparando a temperatura de redução..... | 62 |
| Figura 4.16 – RSTP da formação de C ₂ H ₆ , acompanhando m/z = 30, comparando a temperatura de redução..... | 63 |
| Figura 4.17 – RSTP do consumo de H ₂ , acompanhando m/z = 2, comparando o teor de ferro. | 64 |
| Figura 4.18 – RSTP do consumo de CO, acompanhando m/z = 28, comparando o teor de ferro. | 64 |
| Figura 4.19 – RSTP da formação de CH ₄ , acompanhando m/z = 15, comparando o teor de ferro. | 65 |
| Figura 4.20 – RSTP da formação de CO ₂ , acompanhando m/z = 44, comparando o teor de ferro. | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.21 – RSTP da formação de H ₂ O, acompanhando m/z = 17, comparando o teor de ferro. | 66 |
| Figura 4.22 – RSTP da formação de C ₂ H ₄ , acompanhando m/z = 26, comparando o teor de ferro. | 66 |
| Figura 4.23 – RSTP da formação de C ₂ H ₆ , acompanhando m/z = 30, comparando o teor de ferro. | 67 |
| Figura 4.24 – Conversão de CO ao longo do tempo reacional / influência da temperatura de redução..... | 68 |
| Figura 4.25 – Conversão de CO ao longo do tempo reacional / influência do teor de Fe..... | 70 |
| Figura 4.26 – Conversão de CO em função do tempo reacional, variando-se a T _{reacional} e GHSV..... | 73 |
| Figura 4.27 – Conversão de CO em função do GHSV..... | 75 |
| Figura 4.28 – Crescimento das seletividades de gasolina e diesel mediante as condições reacionais utilizadas..... | 76 |
| Figura 4.29 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante as condições reacionais..... | 78 |
| Figura A.1 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação da T _{redução} , com GHSV = 35,39 min ⁻¹ | 92 |
| Figura B.1 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do teor de Fe, com T _{reacional} = 225 °C..... | 93 |
| Figura B.2 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do teor de Fe, com T _{reacional} = 250 °C..... | 94 |

| | |
|--|----|
| Figura B.3 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do teor de Fe, com $T_{reacional} = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 95 |
| Figura C.1 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do GHSV, com $T_{reacional} = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 96 |
| Figura C.2 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do GHSV, com $T_{reacional} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 97 |
| Figura C.3 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do GHSV, com $T_{reacional} = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 98 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 – Reações Globais principais na Síntese de Fischer-Tropsch. | 3 |
| Tabela 2.1 – Principais catalisadores para SFT | 24 |
| Tabela 3.1 – Densidade média absoluta dos catalisadores Fe/Nb ₂ O ₅ (d _{cat})..... | 34 |
| Tabela 3.2 – Testes catalíticos (P = 20 bar): influência da temperatura de redução. | 40 |
| Tabela 3.3 – Testes catalíticos (P = 20 bar): influência do teor de Fe presente no catalisador. | 41 |
| Tabela 3.4 – Testes catalíticos (P = 20 bar): influência do GHSV e da temperatura reacional. | 41 |
| Tabela 4.1 – Razão molar H ₂ /Fe dos catalisadores Fe/Nb ₂ O ₅ e de Fe ₂ O ₃ | 49 |
| Tabela 4.2 – Tamanho da partícula de hematita presente nos catalisadores em sua fase óxida. | 52 |
| Tabela 4.3 – Tamanho de partícula dos catalisadores na fase reduzida, e provável dispersão. | 58 |
| Tabela 4.4 - Influência da temperatura de redução: resultados para a fase estacionária (cat. 5% Fe/Nb ₂ O ₅ , red. com H ₂ por 24h, T _{reacão} = 270 °C, P = 20 bar, GHSV = 35,39 min ⁻¹)..... | 69 |
| Tabela 4.5 - Resultados de testes catalíticos / influência do teor de Fe. | 71 |
| Tabela 4.6 – Influência do GHSV e da T _{reacão} : resultados para a fase estacionária (cat. 10% Fe/Nb ₂ O ₅ , T _{redução} = 400 °C, P = 20 bar). | 74 |
| Tabela 4.7 – Comparação das seletividades baseando-se no fator α | 77 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A_{CO} = área cromatográfica de CO;

A_{He} = área cromatográfica de He;

C_n = produtos com n carbono;

d_{cat} = densidade do catalisador;

F_{Cn} = fluxo molar C_n produtos;

F_{CO} = fluxo molar de CO;

$F_{v\ CO}$ = fluxo volumétrico de CO;

$F_{v\ gás}$ = fluxo volumétrico do gás reacional ($H_2/CO = 2$);

$GHSV$ = Gas Hourly Space Velocity;

m_{cat} = massa do catalisador;

m_{Fe} = massa de ferro presente no catalisador;

n = número de carbonos;

P = pressão;

$-r_{CO}$ = taxa de consumo de CO;

r_p = velocidade de propagação da cadeia carbônica;

r_t = velocidade de terminação da cadeia carbônica;

S_{Cn} = seletividade para C_n produtos;

$T_{reação}$ = temperatura da reação;

$T_{redução}$ = temperatura de redução do catalisador;

W_n = fração mássica de C_n produtos;

X_{CO} = conversão de CO;

α = probabilidade de crescimento da cadeia carbônica.

RESUMO

Atualmente, a Síntese de Fischer-Tropsch surge com um novo preceito, de contribuir com as necessidades sócio/econômico/ambiental, atendendo aos anseios atuais do mundo global. Visando a produção de combustíveis alternativos e limpos, principalmente advindos da biomassa, em resposta as atuais exigências mundiais. Neste trabalho, optou-se pelo estudo do catalisador Fe/Nb₂O₅, devido a pouca pesquisa relacionada com este sistema em reações/processos, e por ser comercialmente mais interessante para produção em larga escala. Os parâmetros avaliados foram, a influência da temperatura de redução, teor de Fe presente no catalisador, GHSV e temperatura reacional, sob condições reacionais de 225 a 275 °C e 20 bar, em reator de leito fixo. Foram preparados catalisadores com teores de 5, 10 e 20% de Fe suportados em nióbia. A caracterização por Redução a Temperatura Programada, mostrou que, a redução para Fe° nestes catalisadores obedeceria 2 passos. A interação das espécies óxidas (óxido de ferro e nióbia) presentes nos catalisadores foi verificada por espectroscopia no infravermelho, constatando-se que a mudança no deslocamento ou a intensidade das bandas está intimamente ligada à interação destes, a qual cresce com a elevação do teor de Fe no catalisador. A evolução das espécies no processo de redução dos catalisadores, foi acompanhada inicialmente através de espectroscopia de reflectância difusa Uv-Vis, observando-se que as interações entre espécies Fe_xO_y com o Nb₂O₅, sofrem uma diminuição contínua com a temperatura de redução, sendo mais intensa em teor de ferro e temperaturas de redução maiores, sendo este resultado corroborado após análise de difração de raios-x. Posteriormente, utilizou-se de uma análise qualitativa por Reação Superficial a Temperatura Programada, para a comprovação da existência do efeito SMSI (interação do metal com o suporte) nestes catalisadores, notando-se que o aumento da temperatura de redução causou um alargamento no pico de consumo da carga reacional H₂/CO = 2, ou formação de produtos, diminuindo sua intensidade com o deslocamento para temperaturas maiores, esta queda na atividade foi mais evidente no catalisador com teor de 20%Fe. Através dos testes catalíticos, constatou-se que, o crescimento da atividade catalítica com a elevação da temperatura de redução se deve provavelmente à maior quantidade de sítios ativos que não sofrem efeito SMSI significativo. Atribuí-se aos catalisadores 5 e 10% Fe/Nb₂O₅, os melhores resultados na produção de gasolina, diesel e C₂₀₊, devido à maior dispersão dos sítios presentes na camada superficial destes, onde a maximização destas seletividades se faz em maiores temperaturas e

menores GHSV. Confrontando os resultados obtidos neste trabalho a outros descritos na literatura com catalisadores a base de ferro suportados em óxidos redutíveis, observou-se um significativo crescimento na produção de seletividades na faixa da gasolina e diesel.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese de Fischer-Tropsch, catalisador Fe/Nb₂O₅, atividade catalítica, seletividade.

ABSTRACT

Currently, the Fischer-Tropsch Synthesis comes up with a new rule, to contribute to the socio/economic/environmental, meeting the expectations of today's global world. Aiming at the production of alternative fuels and clean, arising mainly from biomass, in response to the current global requirements. In this work, we chose to study the catalyst Fe/Nb₂O₅ due to little research related to this system reactions/processes, and be more commercially interesting for large scale production. The parameters evaluated were the influence of temperature reduction, the Fe content present in the catalyst, GHSV and temperature reaction, under reaction conditions 225-275 °C and 20 bar in a fixed bed reactor. Catalysts were prepared with concentrations of 5, 10 and 20% Fe supported on niobia. The characterization by Temperature Programmed Reduction, showed that the reduction to Fe° catalysts obey these 2 steps. The interaction of species oxides (iron oxide and niobia) present in the catalysts was checked by infrared spectroscopy, confirming that the change in displacement or intensity of the bands is closely linked to their interaction, which grows with increasing content Fe in the catalyst. The evolution of species in the process of reduction of the catalysts was initially accompanied by diffuse reflectance spectroscopy Uv-Vis, noting that the interactions between species Fe_xO_y with Nb₂O₅, undergo a continuous decrease with temperature reduction, being more intense in iron content and higher temperatures decrease, and this result confirmed after analysis of x-ray diffraction. Subsequently, we used a qualitative analysis by Temperature Programmed Surface Reaction for proving the existence of the SMSI effect (interaction with the metal support) in these catalysts, noting that the increase in temperature caused a reduction in peak broadening consumption of the load reactive H₂/CO = 2, or product formation, decreasing its intensity to the shift to higher temperatures, this drop in activity was most evident in catalyst content of 20% Fe. Through the catalytic tests, it was found that the growth of catalytic activity with increasing temperature reduction is probably due to higher amount of active sites which do not suffer significant SMSI effect. Assigning to the catalysts 5 and 10% Fe/Nb₂O₅, the best results in producing gasoline, diesel and C₂₀₊, due to the higher scattering sites present in the surface layer thereof, where maximizing selectivity of these becomes smaller at higher temperatures and GHSV. Comparing the results obtained in this work to others described in the literature with the iron-based catalysts supported on reducible

oxides, there was a significant increase in the production of selectivities in the range of gasoline and diesel.

KEY WORDS: Fischer-Tropsch Synthesis, Fe/Nb₂O₅ catalyst, catalytic activity, selectivity.

WAYLER SILVA DOS SANTOS, fevereiro/2012
Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbio na Síntese de Fischer-Tropsch

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A matriz energética brasileira é diversificada e se constitui essencialmente por 36,67% de petróleo, de 14,8% de hidráulica e 31,6% de biomassa, o que coloca o Brasil em posição favorável ao restante do mundo já que a média mundial de utilização de biomassa é 9,8%. Entretanto, gás natural e carvão são as fontes energéticas menos utilizadas no país.

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é conhecida como a reação de produção de combustíveis sintéticos usando gás de síntese (CO/CO_2 e H_2) como reagente. Ela permite formar hidrocarbonetos ou mesmo alcoóis de longa cadeia com alto valor agregado utilizando matéria-prima de custo relativamente baixo, seja carvão, gás natural ou associado, ou mesmo a biomassa. Todavia, é necessário que converta inicialmente esta matéria-prima a gás de síntese através da reação de pirólise/gaseificação, reforma e/ou oxidação parcial.

A SFT forma produtos de fácil transporte e úteis de uma matéria-prima renovável (biomassa) ou que antes era reinjetada ou queimada, no caso do gás natural. Ela leva também a combustíveis sintéticos mais limpos, pois estes são livres de metais pesados e de compostos contendo enxofre, presentes no óleo cru, além da ausência de compostos aromáticos, permitindo assim uma melhor combustão e uma redução na emissão de poluentes.

O alto preço do barril de petróleo, causado pela diminuição da oferta e pela crescente demanda mundial por combustíveis e conscientização mundial dos efeitos poluentes causados ao meio ambiente pelos atuais combustíveis são importantes fatores que justificam o uso da SFT como processo alternativo para a produção de combustíveis líquidos. Além disso, a possibilidade de se utilizar a biomassa como matéria-prima básica para a obtenção de gás de síntese faz da SFT se tornar uma alternativa totalmente verde para a produção destes.

Os processos existentes para a conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, com maior valor agregado, são chamados de GTL (*Gas To Liquid*) e envolvem três operações unitárias distintas. Primeiro, o gás natural é convertido em gás de síntese por reforma a vapor, oxidação parcial ou, ainda, por reforma autotérmica. Em seqüência, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos (*syncrude*) usando o processo de SFT. Por último, o *syncrude* é convertido, por hidrocraqueamento, em gasolina, diesel ou querosene. (VOSLOO, 2001)

Da mesma forma, quando se parte de biomassa, os processos envolvem também até três etapas principais, porém são chamados de BTL (*Biomass To Liquid*). Na primeira etapa, a

biomassa é gaseificada ou pirolisada para obtenção do gás de síntese. Entretanto, para a obtenção deste apropriado para a SFT, faz-se necessário um processo de limpeza mais rigoroso, em comparação àquele usado com o gás natural, devido ao maior número de subprodutos obtidos após a gaseificação ou pirólise. As duas etapas posteriores são semelhantes, porém devido ao maior custo da primeira etapa, os processos BTL exigem catalisadores, para a SFT, mais seletivos; descartando assim, a terceira etapa. Verifica-se inclusive, a formação de metanol e etanol como produtos finais do processo BTL.

A conversão de gás de síntese para hidrocarbonetos alifáticos foi descoberta por Fischer e Tropsch em 1923. As reações globais da SFT estão resumidas na Tabela 1.1:

Tabela 1.1 – Reações Globais principais na Síntese de Fischer-Tropsch.

| Reações Principais | |
|---|--|
| 1. Parafinas: | $(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ $(n+1)H_2 + 2nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nCO_2$ |
| 2. Olefinas: | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ $nH_2 + 2nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nCO_2$ |
| 3. Reação de Shift [*] : | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ |
| Reações Paralelas ou alternativas (quando o álcool é o produto pretendido) | |
| 4. Álcoois [*] : | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$ $(n-1)H_2 + (2n-1)CO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)CO_2$ |
| 5. Oxidação/Redução do Catalisador: | $(a) M_xO_y + yH_2 \rightarrow yH_2O + xM$ $^*(b) M_xO_y + yCO \rightarrow yCO_2 + xM$ |
| 6. Formação de Carbetalos Metálicos [*] : | $yC + xM \rightarrow M_xC_y$ |
| 7. Reação de Boudouard: | $2CO \rightarrow C + CO_2$ |

^{*} Importantes apenas para catalisadores monometálicos à base de ferro

Fonte: VAN DER LAAN (1999).

O espectro de produtos da síntese de Fischer-Tropsch consiste de uma mistura multicomponente complexa de hidrocarbonetos lineares e ramificados e produtos oxigenados. Os produtos principais são parafinas e α-olefinas lineares. Combustíveis produzidos por SFT

são de alta qualidade devido à reduzida aromaticidade e a ausência de enxofre. A fração destilada intermediária tem um elevado número de cetanos, resultando em propriedades de combustão superiores e emissões reduzidas de poluentes.

Os catalisadores mais comuns para a SFT são metais do grupo VIII (Co, Ru e Fe). Alguns catalisadores de níquel são também citados para a produção de hidrocarbonetos de elevado peso molecular.

Catalisadores de ferro são normalmente utilizados, devido seu baixo custo relativo aos demais metais ativos para a SFT. A maioria dos metais utilizados recentemente para a SFT é preparada por técnicas de precipitação. Catalisadores, a base de ferro, promovidos por metais alcalinos e outros metais de transição (Cu, Ru, Zn, Mn) têm sido utilizados industrialmente por muitos anos para a SFT (JAGER, B.; ESPINOZA, R., 1995). Estes catalisadores, apesar de serem menos ativos e estáveis do que os catalisadores a base de cobalto, são mais seletivos a hidrocarbonetos pesados em faixas de temperaturas de reação e razões H₂/CO de alimentação maiores. Vale ressaltar que estas condições reacionais são mais encontradas quando o gás de síntese é obtido do carvão ou da biomassa. Todavia, catalisadores de ferro são mais susceptíveis à reação de deslocamento d'água (*water-gas-shift* – WGS), que pode ser inibida termodinamicamente com a presença de CO₂ na carga (DRY, 1996; JIN e DATYE (2000)).

Embora catalisadores de ferro sejam preparados muitas vezes através da coprecipitação ou fundindo óxidos, o uso de suporte é amplamente utilizado e exerce uma influência forte no desempenho catalítico das fases ativas. Os suportes tradicionalmente usados são óxidos inertes, tais como Al₂O₃ e SiO₂. Todavia, resultados interessantes têm sido reportados quando se utiliza óxidos redutíveis, tais como TiO₂ e Nb₂O₅, como suporte (KUNIMORI *et al.*, 1984; SOARES *et al.*, 1993).

CAGNOLI *et al.* (2007) verificaram este efeito em catalisador de ferro (5%, em peso) suportado em Nb₂O₅; porém, não verificou-se a influência do teor deste e das condições reacionais, principalmente a temperaturas maiores de reação. Também observaram um aumento significativo da seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa quando os catalisadores são submetidos, antes da reação de SFT, a temperaturas de redução elevadas; aliado a uma diminuição da atividade catalítica. Isto é explicado pela migração de espécies parcialmente reduzidas do suporte para a superfície do metal ativo ou pela interação entre estes. Tal efeito, conhecido como efeito SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*), pode ser destruído parcialmente durante a reação mediante a presença de água, formada no decorrer

desta, principalmente em catalisadores suportados em TiO₂, quando comparados com aqueles em Nb₂O₅.

Portanto, a presente dissertação tem como objetivo principal avaliar a influência de algumas condições reacionais (GHSV – *gás hourly space velocity*, e temperatura de reação) na SFT de catalisadores de ferro suportados em nióbia (5, 10 e 20% Fe, % mássica), em diferentes temperaturas de redução. Ou seja, procurar-se-á preparar, caracterizar com diferentes técnicas e utilizar catalisadores x% Fe/Nb₂O₅ (x em % mássica) na SFT, buscando avaliar o efeito SMSI e o desempenho deste catalisador em diferentes condições reacionais.

Vale ressaltar que este estudo é ainda mais relevante se considerarmos o potencial que temos no aumento das biorrefinarias e na produção de catalisadores a base de nióbio, uma vez que temos grande oferta destes (biomassa e nióbio).

WAYLER SILVA DOS SANTOS, fevereiro/2012
Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na Síntese de Fischer-Tropsch

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Matriz energética brasileira

Atualmente, o Brasil produz dois milhões de barris de petróleo por dia, o que torna o país auto-suficiente em relação ao petróleo. Entretanto, ressalta-se que a produção atual é apenas suficiente para consumo interno e que não há excedente para exportação. “Com a descoberta do Pré- Sal, a previsão para 2016 é que haja 1 milhão de barris excedentes”.

No cenário da revolução energética, as hidrelétricas responderiam por 45,6% da matriz, a eólica por 20,3%, a biomassa por 16,6% e a solar por 9,26%. Considera-se que é possível aumentar até 2050, nesse quadro, em até três vezes a taxa de consumo de energia e em até 4% o PIB. E não haveria necessidade de usar termelétricas a carvão, óleo diesel ou usinas nucleares. O gás natural, considerado “fonte de transição”, corresponderia a 7,3% da matriz. A energia oceânica teria 0,77% (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA “BRASIL”, 2010).

Como comparação, o cenário que usa dados do governo, menos ambicioso, aponta que em 2050 a eólica seria 6% da matriz, a biomassa 8,85% e a solar, menos de 1%. A fonte hidrelétrica seria a maioria (56,3%), gás natural seria 15,9%, óleo combustível, 5,35% e nuclear, 5,31%. Neste caso, o Brasil teria cerca de 90% da matriz energética limpa.

A demanda nacional de energia no Brasil caiu 3,4% em 2009 em relação ao ano anterior, de 252,6 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep) para 243,9 milhões de tep. Este é um dos dados preliminares do Balanço Energético Nacional 2010, sobre 2009, divulgados pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE). A queda na demanda de energia é comum quando há redução também de atividade econômica. As maiores quedas proporcionais por fonte de geração de energia foram de gás natural (17,7%) e carvão mineral e derivados ((19,4%). Já em petróleo e derivados, a redução foi de apenas 0,3%, de 92,4 milhões de tep para 92,1 milhões de tep.

A EPE destacou que as fontes renováveis (como hidroeletricidade, etanol, e biomassa, entre outros) atingiram o maior porcentual na matriz energética brasileira desde 2002, respondendo por 47,3% de toda a energia gerada no País em 2009, respondendo por 115,3 milhões de tep. Considerando só os números absolutos, porém, houve uma redução de 0,6% na oferta de energia de fontes renováveis em relação a 2008 quando a geração foi de 116 milhões de tep (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA “BRASIL”, 2010)).

O aumento de participação é explicado porque a oferta de energia não renovável caiu ainda mais, ficando 5,9% menor em 2009 que em 2008, visto na figura 2.1. A geração de energia não renovável no País foi de 128,6 milhões de tep em 2009 ante 136,6 milhões em 2008. A geração hidrelétrica cresceu 5,2%, de 35,4 milhões de tep para 37,3 milhões de tep e os produtos de cana de açúcar aumentaram 2,8% de 42,9 milhões de tep para 44,1 milhões de tep. Já a geração por lenha e carvão vegetal caiu 15,8% para 24,6 milhões de tep e a energia obtida por outras fontes renováveis cresceu 10,2%, mas para apenas 9,3 milhões de tep.

Em consequência da maior participação das energias renováveis, as emissões de gás carbônico geradas em relação a energia consumida diminuíram. Passaram de 1,48 tonelada de gás carbônico por tep em 2008 para 1,43 tonelada de gás carbônico por tep em 2009. A EPE destaca que a média mundial é de 2,39 toneladas de gás carbônico por tep, segundo dados de 2007 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA “BRASIL”, 2010).

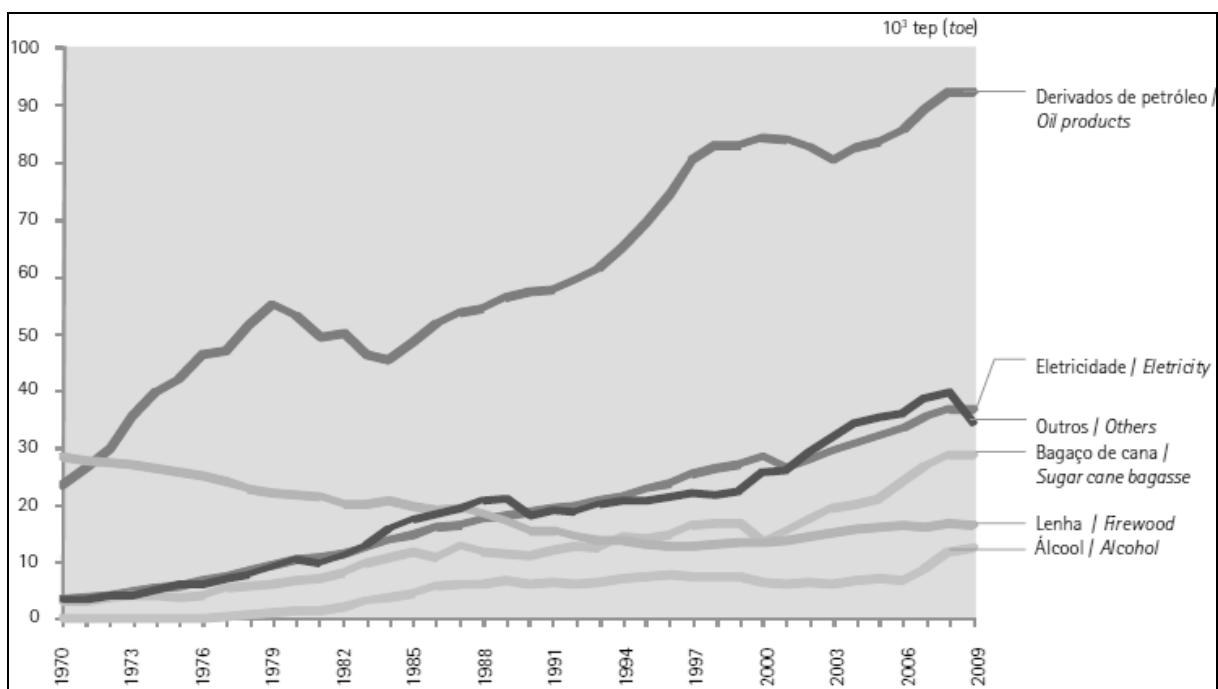


Figura 2.1 – Consumo final por fonte para o Brasil, de 1970 a 2010. Fonte: EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA “BRASIL”, 2010.

2.2. Produção de combustíveis líquidos

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é a reação de produção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese (CO e H_2), formando-se hidrocarbonetos de cadeia longa. A principal fonte de gás de síntese é o gás natural, o qual pode ser convertido à gás de síntese pelo processo de reforma ou oxidação parcial (VAN DER LAAN, 1999), como descrito na figura 2.2.

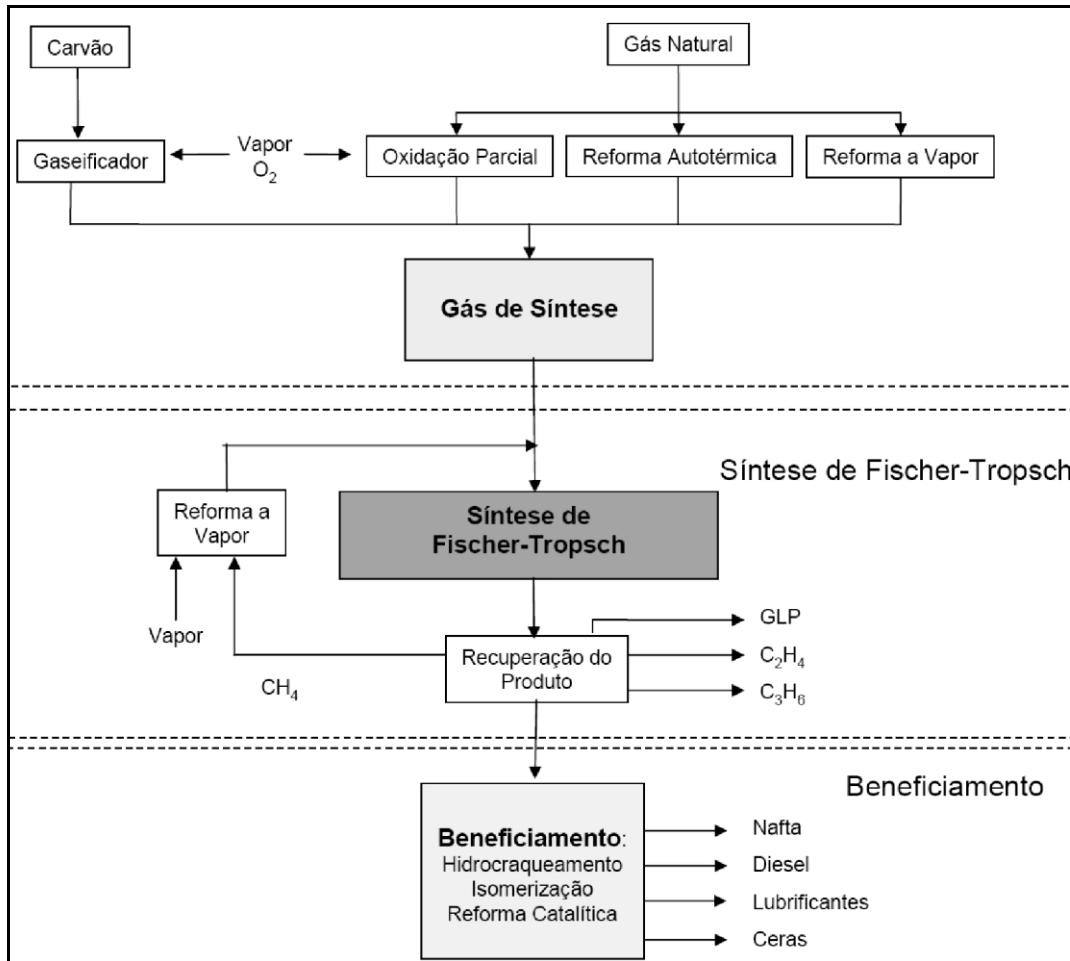


Figura 2.2 – Processo acoplado tradicional. Fonte: SOUZA (2008).

O gás natural ou a biomassa são convertidos em gás de síntese por reforma a vapor, oxidação parcial ou por reforma autotérmica. Em seqüência, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos usando o processo de SFT. Por último, os hidrocarbonetos líquidos são convertidos, por hidrocraqueamento, processo utilizado em refinarias para produção de gasolina de alta octanagem e de hidrocarbonetos leves na faixa de C₃-C₄. Neste processo ocorre uma redução do peso molecular médio das frações pesadas como gasóleos de vácuo e asfaltenos devido à quebra das ligações C-C. O hidrocraqueamento é um processo em 2 estágios, combinando o craqueamento catalítico e a hidrogenação, e requerendo o uso de hidrogênio e um catalisador heterogêneo (CASTRO, 2004).

Pesquisas recentes vêm demonstrando que o gás de síntese pode também ser obtido da reforma de moléculas da biomassa, e da pirólise desta, SIMONETTI *et al.* (2007) e DUFOUR *et al.* (2009).

A biomassa é composta principalmente de carboidratos (por exemplo, amido e celulose), e a figura 2.3 nos mostra alguns processos primários para a manufatura desses. A

integração destes, com plantas em menor escala da Síntese de Fischer-Tropsch permitiria produzir combustíveis líquidos, que é uma vantagem para a distribuição dos recursos advindos da biomassa.

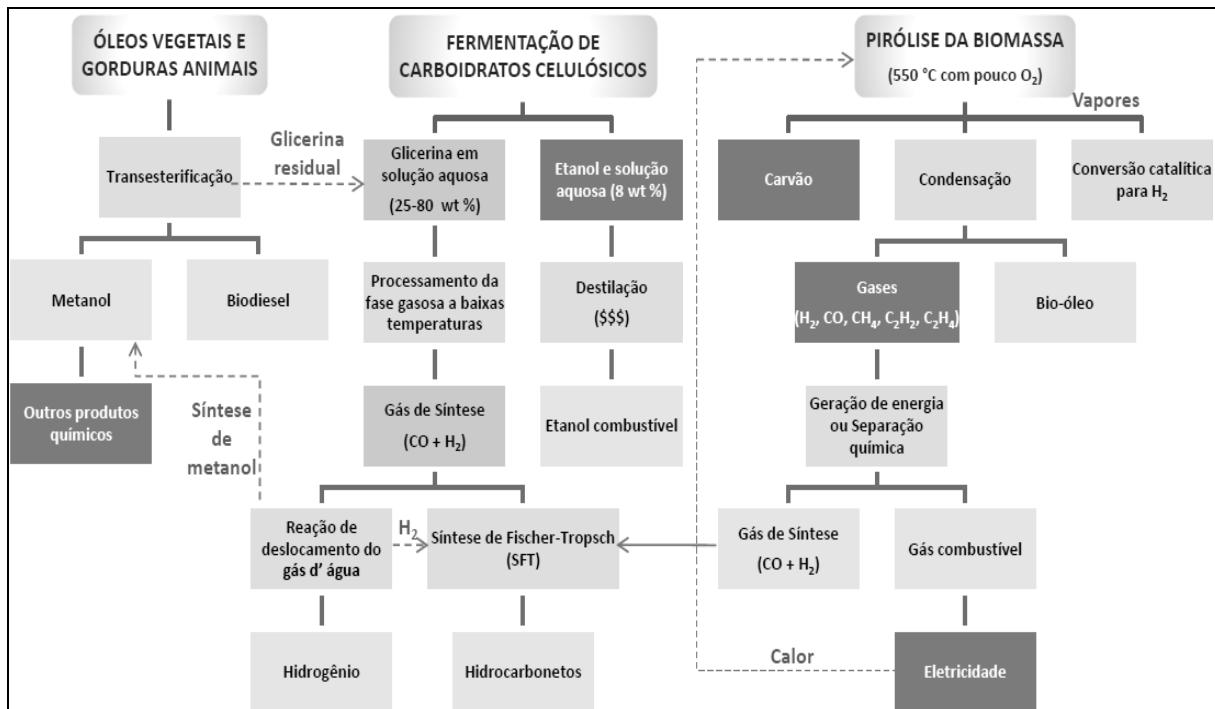


Figura 2.3 – Avanços na produção de biocombustíveis. Fonte: adaptado de SIMONETTI *et al.* (2007).

SIMONETTI *et al.* (2007), verificaram em seus trabalhos que o processo de conversão do glicerol a baixa temperatura permite um acoplamento autotérmico com a reação de Síntese de Fischer-Tropsch, aumentando a eficiência térmica. Além disso, o acoplamento entre esses processos podem levar às sinergias químicas relacionadas com a presença de produtos químicos (espécies de ambas as reações) no mesmo reator. Por exemplo, os intermediários produzidos a partir de conversão de glicerol, como o acetol, podem participar do crescimento da cadeia de hidrocarbonetos.

2.3. Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

2.3.1. Histórico

1902: Paul Sabatier e Jean Senderens descobriram uma maneira de converter CO e H₂ em metanol (CH₃OH).

1923: O professor alemão Franz Joseph Emil Fischer e seu chefe de departamento, o tcheco Dr. Hans Tropsch, ambos químicos de formação desenvolveram um processo de

síntese para produzir oxigenados e hidrocarbonetos, usando o ferro alcalinizado como um catalisador.

1925: Fischer e Tropsch descreveram um processo capaz de produzir hidrocarbonetos líquidos através do monóxido de carbono e hidrogênio na presença de catalisadores metálicos, a fim de produzir combustíveis e insumos para a indústria química. Os produtos eram alcanos líquidos (parafinas), alcenos (olefinas), alcoóis, aldeídos e ácidos orgânicos. O processo ficou conhecido como Síntese de Fischer-Tropsch.

1930: Cresce o interesse nessa tecnologia e seu potencial relacionado aos combustíveis alternativos utilizando-se catalisadores de cobalto;

1940-1950: O processo continuou graças à necessidade por combustíveis veiculares na Alemanha nazista durante a II Guerra Mundial, como também no Japão e na África do Sul. Troca-se Co por Fe nos catalisadores utilizados.

Anos 50: Devido à descoberta de grandes reservas de petróleo na Arábia Saudita, Alaska e no mar do Norte, fez com a SFT declinasse, exceto na África do Sul com a indústria Sasol;

Anos 60-70: Nas décadas de 60 e 70 devido à crise mundial do petróleo, houve um disparo dos preços no mercado mundial.

Anos 90: A SFT é o centro das atenções na década de 90 devido a processo GTL (*gas to liquid*).

2010: As perspectivas de produção de combustíveis a partir da tecnologia GTL são de 55.000 barris/dia a partir de 2010.

Na atualidade existem alguns projetos em ação utilizando fontes de matéria-prima diversificadas: GTL /Petrobrás (Brasil) – Transforma GN em gasolina, diesel etc. (Projeto Piloto); Sasol (África do Sul) – Carvão Vegetal transformado em gasolina, diesel, etc; Shell (Malásia) – Conversão do Gás Natural para gasóleo e ceras; UPM (Finlândia) – resíduos da indústria de papel transformado em biocombustível.

O crescimento do interesse pela SFT pode ser mais bem visto pela figura 2.4, onde se compararam o aumento do preço do petróleo em face do aumento na produção de trabalhos e pesquisas relacionados a essa tecnologia.

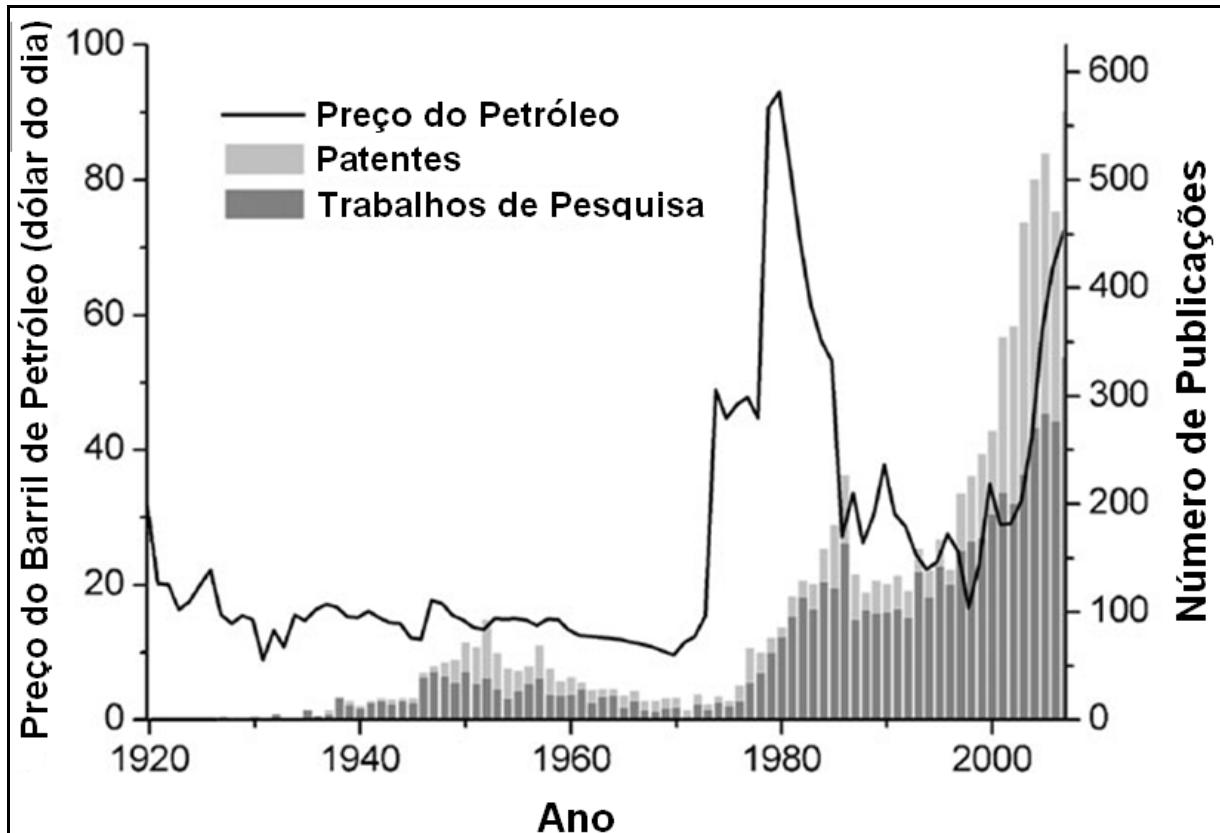


Figura 2.4 – Relação do preço do petróleo com a produção de trabalhos de pesquisa e patentes revisados na SFT.

Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008)

2.3.2. Mecanismos

A discussão dos mecanismos de reação será feita a partir dos três modelos que têm sido propostos. Em geral, todos os mecanismos presumem seis etapas elementares da reação:

1. adsorção de reagente;
2. iniciação da cadeia;
3. crescimento da cadeia;
4. terminação da cadeia;
5. dessorção do produto;
6. e a reação de Readsorção.

A Figura 2.5 ilustra as possibilidades e identifica a região operacional onde se encontra a fase mais estável para as espécies Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO e $\alpha\text{-Fe}$.

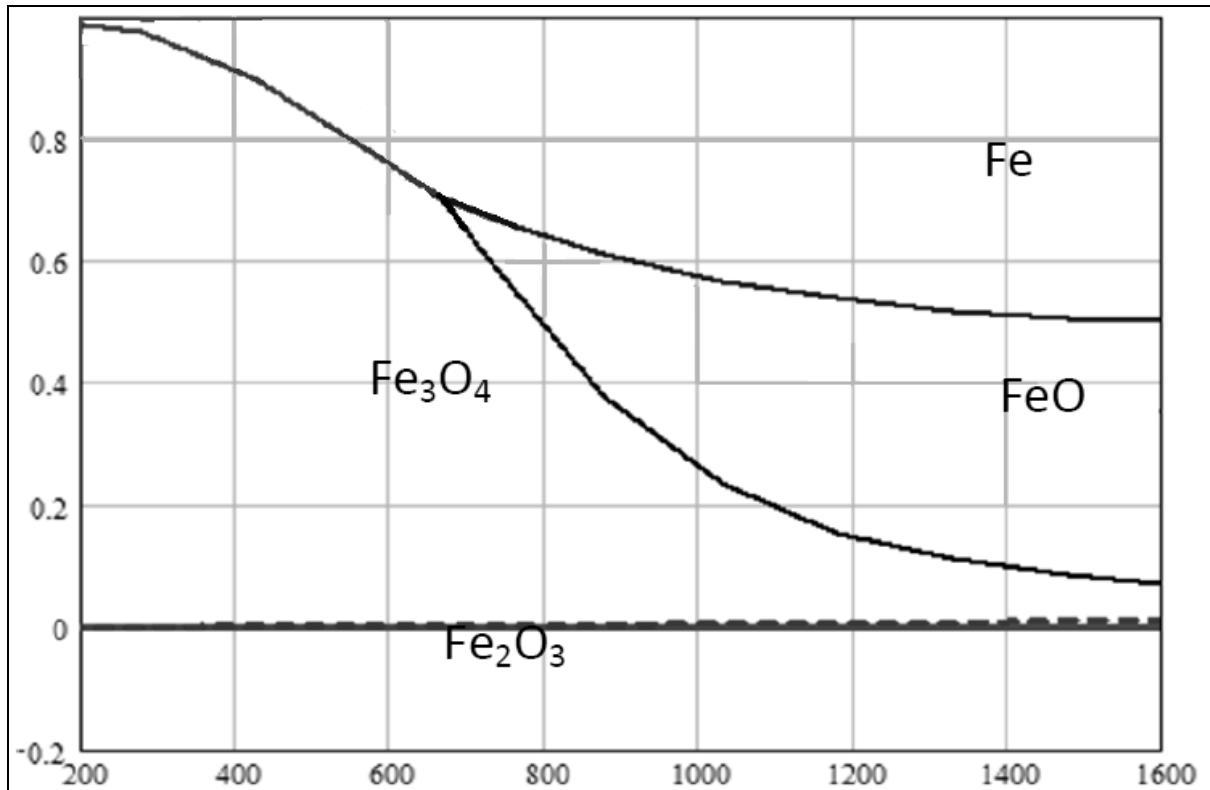


Figura 2.5 – Diagrama de estabilidade do sistema Fe-O-H₂ em função da temperatura (°C). Fonte: DONEDA (2010)

Sob as condições de trabalho da SFT, o catalisador à base de ferro é conhecido por formar muitas fases co-existentes, incluindo α -Fe, Fe_3O_4 e carbetos de ferro. O papel exato dessas fases, no entanto, permanece controverso. Reivindicações sobre a atividade catalítica de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , α -Fe e carbetos de ferro na SFT são encontradas na literatura. Até mesmo o papel da espécie específica de carbeto tem sido objeto de debate (SMIT, E.; WECKHUYSEN, B. M., 2008).

Existem três modelos principais que são utilizados para explicar as fases de ferro cataliticamente ativos na SFT e seu comportamento dependente do tempo. A figura 2.6 esclarece os diferentes modelos propostos para catalisadores à base de ferro na SFT.

O primeiro modelo (A), mais conhecido como o "modelo de competição", nomeia as espécies de ferro presentes na superfície como os sítios ativos na SFT. Neste modelo, tem-se a competição dos carbetos com o precursor metálico na superfície e não há a carburação da fase de ferro, ocorre a hidrogenação de carbono da superfície e a formação de inativos de carbono na superfície pela reação entre os átomos de carbono adsorvido. A dissociação do monóxido de carbono é considerada mais lenta do que as reações subsequentes.

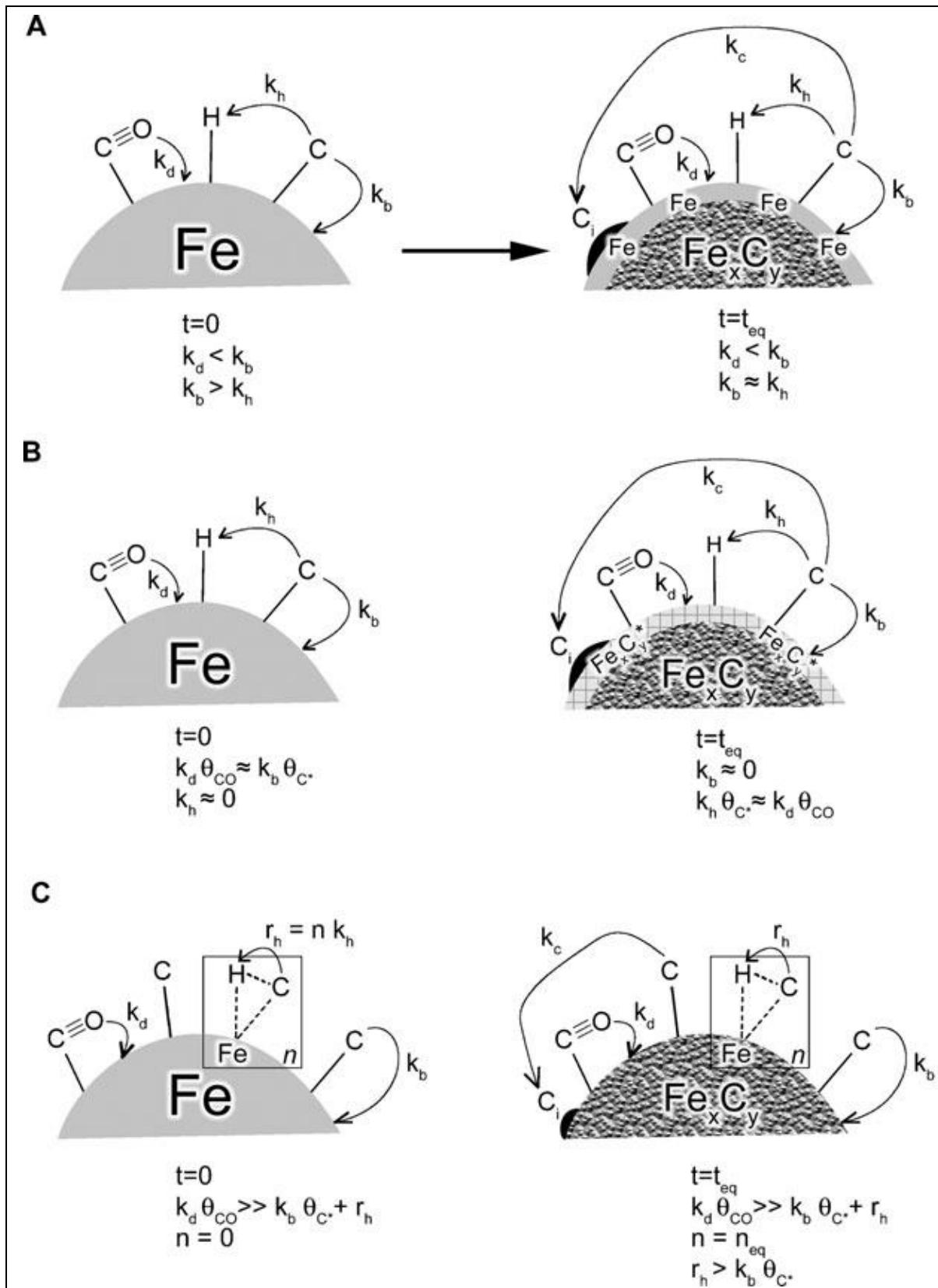


Figura 2.6 – Modelos propostos para SFT sobre catalisadores a base de Fe: (A) modelo de competição, (B) modelo do carbeto e (C) modelo de ativação lenta. Onde K_d e K_b são as constantes de velocidade para a dissociação e reações de carburação, respectivamente, e. K_h é a constante de velocidade da reação de hidrogenação. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008)

O segundo modelo (B), denominado “modelo de carbeto” considera carbetas como uma superfície subjacente a estrutura de ferro em massa como sendo a fase ativa. Metálicos de ferro são considerados inativos para SFT. Neste modelo, a fase de carbeto desempenha um papel importante na SFT no controle do número de sítios ativos da superfície, ao invés de ser uma fase espectadora.

No terceiro modelo (C), “modelo de ativação lenta” a dissociação do CO é considerada uma etapa muito rápida. Assim, é plausível assumir a presença do carbono tanto para carburação e síntese de hidrocarbonetos. Complexos constituídos na superfície por uma determinada configuração de carbono, ferro e hidrogênio podem ser responsáveis pela atividade da SFT. Devido a estes complexos serem escassos no início da reação, a superfície é descrita como sendo lentamente ativada.

2.3.2.1. Mecanismo de Carbeno

O primeiro mecanismo, proposto por Fischer e Tropsch em 1926, mais antigo e talvez mais aceito para SFT sobre catalisadores a base de ferro é o mecanismo do carbeno, mostrado na figura 2.7, que propõe o crescimento da cadeia pela inserção de CH₂. Esse mecanismo pressupõe adsorção dissociativa de CO e H₂, seguido pela formação de grupos CH₂.

Deve-se notar que, nesse mecanismo, as espécies CH₂ devem ser fixadas na superfície do catalisador, o que implica na necessidade de adsorção nas proximidades da reação, alternativamente, pode-se supor que o CH₂ (e CH e CH₃) são espécies mais móveis e são capazes de se movimentar sobre a superfície do catalisador. Estes intermediários formados podem posteriormente ligar-se para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas.

O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH_x em uma espécie C_xH_y, adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia procede por: (a) desidrogenação de uma cadeia crescida para formar uma olefina; (b) hidrogenação de um intermediário C_xH_y para formar uma parafina ou (c) crescimento desproporcional de um intermediário C_xH_y para formação de parafinas ou olefinas. Neste mecanismo, o metileno (CH₂ adsorvido) é a espécie intermediária chave (CIOBICA *et al.*, 2002).

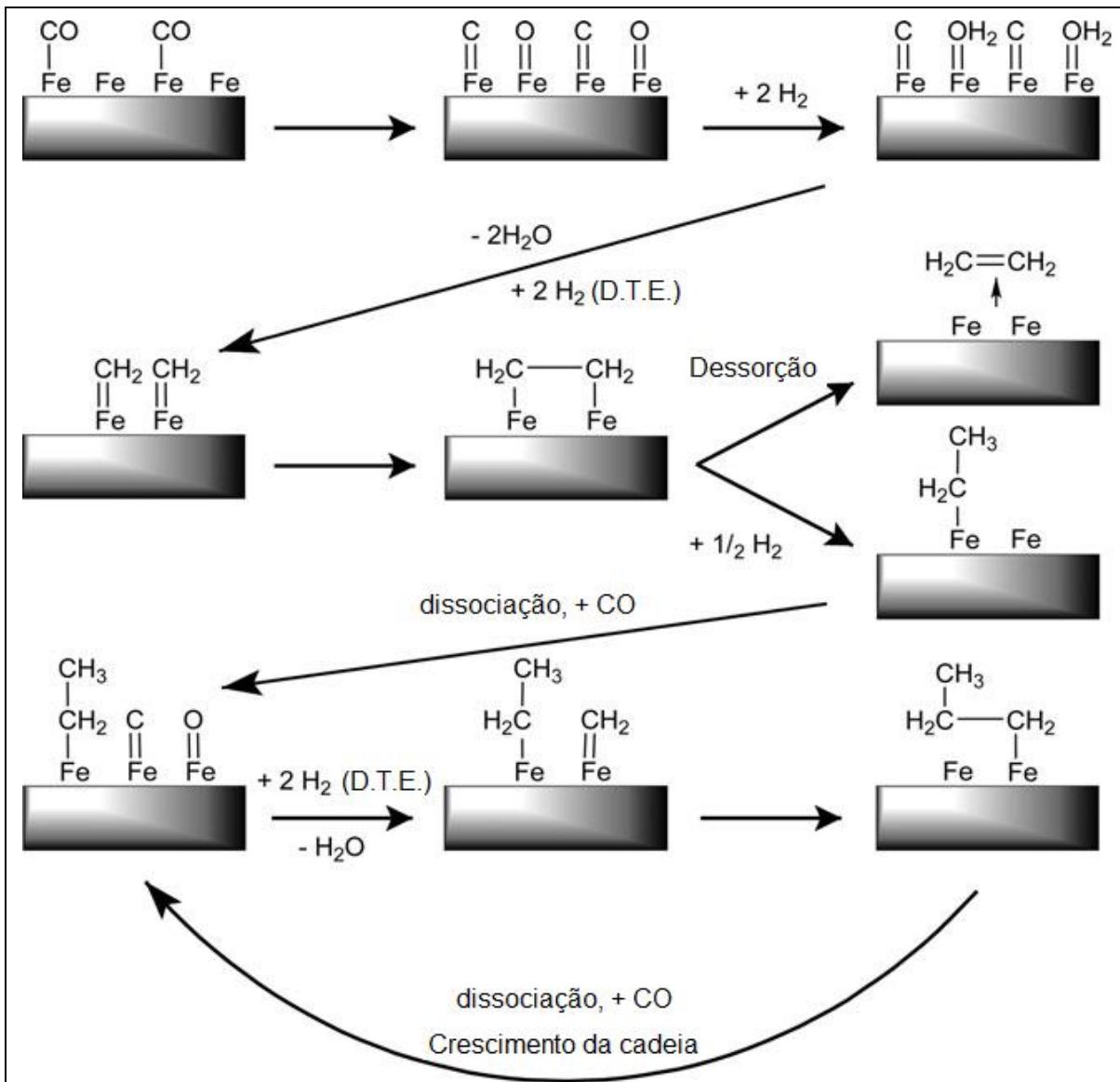


Figura 2.7 – Representação do mecanismo do carbeno. A determinação das taxas para cada etapa (DTE) estão indicadas no esquema. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008)

2.3.2.2. Mecanismo de Hidroxicarbeno

Um segundo mecanismo propõe crescimento em cadeia através de adsorção de CO indissociado (figura 2.8). Inicialmente são formados intermediários hidroxicarbonos (HCOH), a partir da hidrogenação parcial de CO adsorvido. Acredita-se que dois vizinhos intermediários do CO reajam com hidrogênio, formando dois intermediários hidroxicarbonos reativos, seguindo de uma reação de condensação de duas espécies HCOH com consecutiva eliminação de água, gerando intermediários RHCOH. O crescimento da cadeia do hidrocarboneto ocorre a partir da adição de hidrogênio aos intermediários RHCOH adsorvidos e subsequente eliminação da água. Neste mecanismo as espécies hidroxicarbeno são as espécies intermediárias chaves (DAVIS, 2001).

Este mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) pela eliminação do grupo OH, assistida pelo hidrogênio. Explica também a formação de alcoóis através da hidrogenação da espécie intermediária RHCOH e de aldeídos via dessorção deste. A base deste mecanismo está na ocorrência de uma co-alimentação de alcoóis durante a SFT e estes participarem no crescimento da cadeia (CIOBICA *et al.*, 2002).

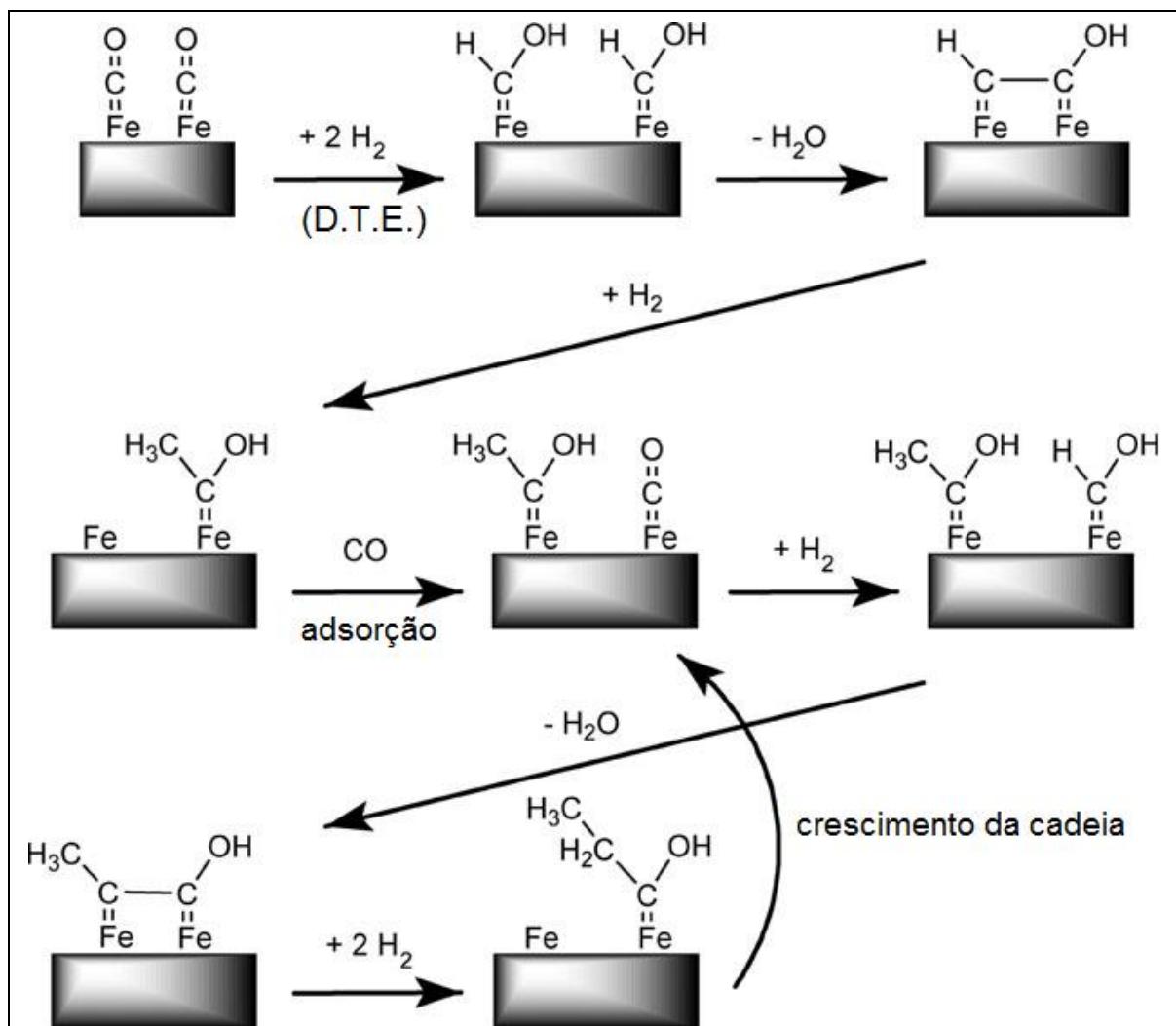


Figura 2.8 – Representação do mecanismo do hidroxicarbeno. A determinação das taxas para cada etapa (DTE) estão indicadas no esquema. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008)

2.3.2.3. Mecanismo de Inserção de CO

O terceiro mecanismo de reação envolve o crescimento da cadeia através da inserção de moléculas de CO em as ligações metal-alquila (figura 2.9), sendo o grupo carbonil é a espécie intermediária chave. Este mecanismo foi proposto em 1958, e modernizado anos mais tarde, por Pichler e Schulz em 1970, e posteriormente modificados por Henrici-Olivé e Olivé, e Masters (SMIT, E.; WECKHUYSEN, B. M., 2008).

O mecanismo de inserção de CO é characteristicamente diferente dos dois mecanismos anteriores, pois o CO permanece intacto. Hidrocarbonetos se ligam através da inserção de CO nas moléculas de hidrocarbonetos intermediários, formando C_xH_y . Ou seja, o crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila.

Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente hydrogenadas a uma cadeia alquila. O oxigênio terminal (remanescente da molécula do CO) é finalmente removido pela hidrogenação da superfície do intermediário C_xH_yO , com consecutiva dessorção de água.

Evidências espectroscópicas indicam que o CO é reduzido a carbono elementar e posteriormente convertido nos intermediários CH e CH₂. Modelos experimentais também mostram que o CH₂ intermediário pode ser facilmente formado e posteriormente reagir para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas (CIOBICA *et al.*, 2002).

A inserção do CO em um complexo metal-alquila ocorre frequentemente quando complexos à base de ferro ou rutênio são usados. Entretanto, a inserção do metileno pelo mecanismo do carbeno também é observada nos sistemas organometálicos. Não há ainda evidência experimental que considere a inserção de CO como mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos, durante a SFT (PICHLER, H.; SCHULZ, H., 1970).

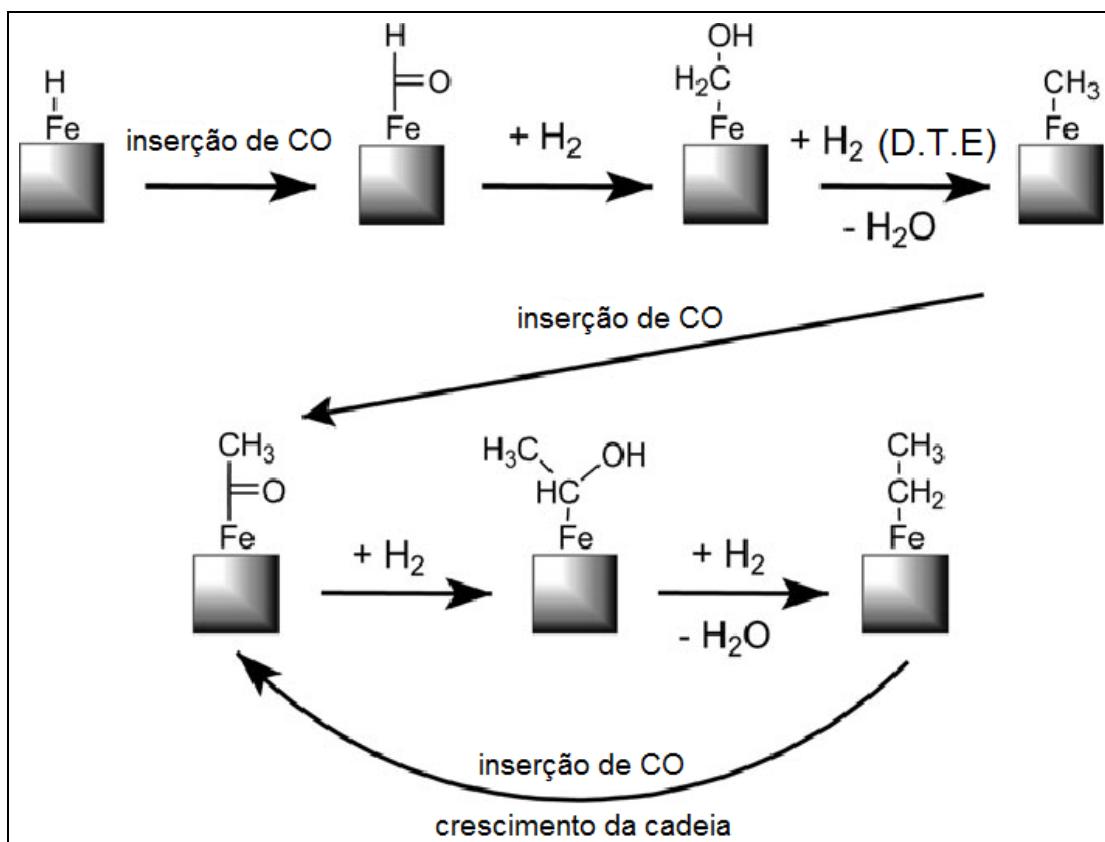


Figura 2.9 – Representação do mecanismo de inserção de CO. A determinação das taxas para cada etapa (D.T.E.) estão indicadas no esquema. Fonte: SMIT e WECKHUYSEN (2008)

2.3.3. Distribuição ASF (Anderson-Schulz-Flory)

Na SFT, a seletividade em hidrocarbonetos produzidos é determinada pelo desempenho do catalisador nas etapas de propagação e terminação da cadeia. A distribuição dos hidrocarbonetos derivados desta síntese é geralmente descrita pelo modelo cinético de polimerização dos fragmentos intermediários, que pode ser representado pelo modelo matemático proposto por Anderson-Schulz-Flory (ANDERSON, 1984; PICHLER, H.; SCHULZ, H.; ELSTNER, M. 1967; FLORY, 1936), denominado modelo ASF. A velocidade de propagação da cadeia é representada por r_p e a velocidade de terminação da cadeia por r_t .

Na equação 2.1, a probabilidade de crescimento da cadeia “ α ” é definida:

$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

- (a) A probabilidade de terminação será: $1-\alpha$;
- (b) A fração molar m_n de um hidrocarboneto de comprimento de cadeia n é definida pela equação 2.2:

$$m_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

- (c) Rearranjando a equação 2.2 para termos mássicos, tem-se a fração mássica W_n de um hidrocarboneto de comprimento de cadeia n pela equação 2.3:

$$W_n = n \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

- (d) Aplicando logaritmo neperiano nos dois termos da equação 2.3, obtém-se a equação 2.4:

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = \ln[(1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1}] \quad (\text{Eq. 2.4})$$

A equação 2.5 mostra a forma simplificada da equação 2.4 de onde vem a forma linearizada da equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF):

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \cdot \ln \alpha + \ln\left[\frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha}\right]$$

(Eq. 2.5)

O fator α determina a distribuição total do número de carbonos dos produtos da SFT, como mostrado na Figura 2.10 a seguir:

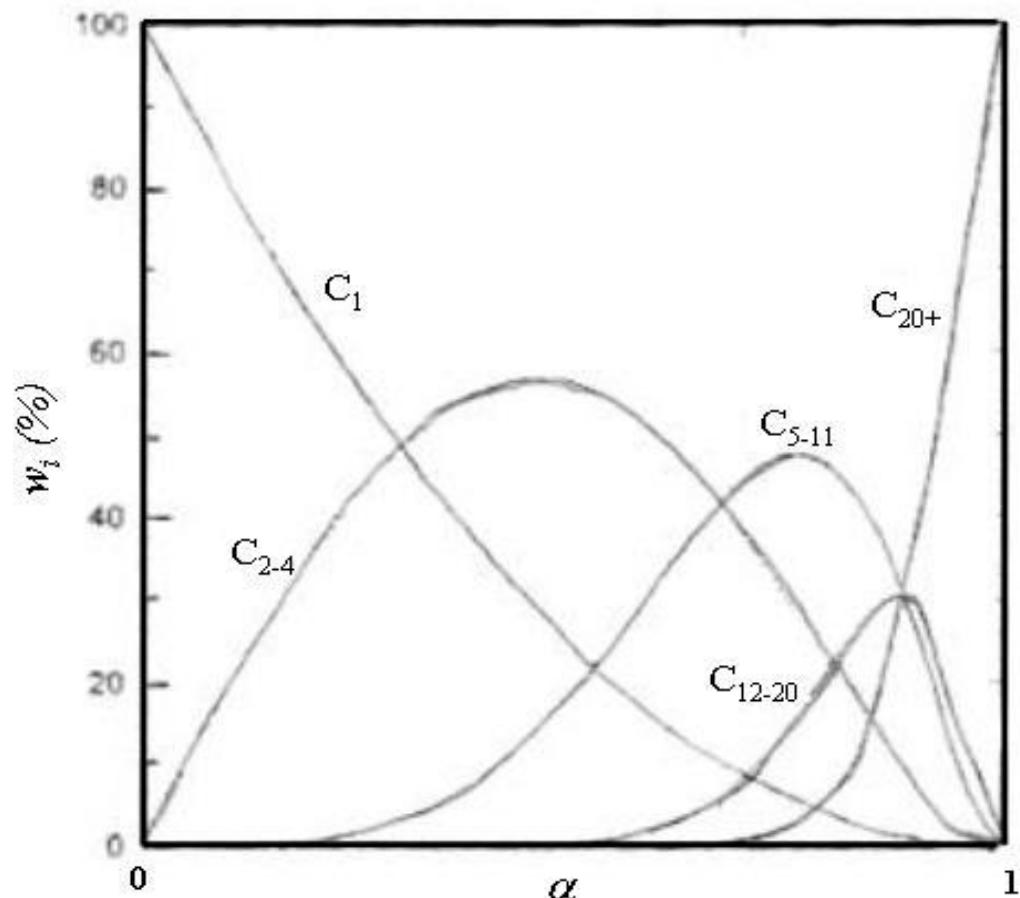


Figura 2.10 – Seletividade para hidrocarbonetos como função de α . Fonte: ANDERSON (1956).

A Figura 2.11 mostra o mecanismo de crescimento da cadeia carbônica para um α constante. Um gráfico semi-logarítmico de m_n contra o número de carbonos, n , rende o denominado diagrama de Schulz-Flory, figura 2.12, onde a inclinação da linha reta fornece o fator α .

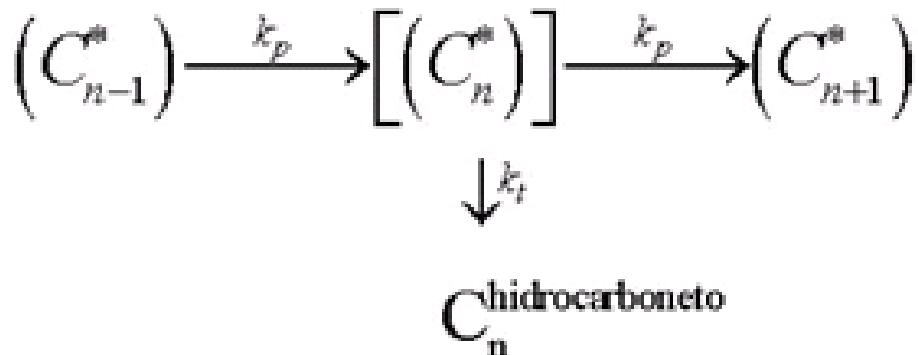


Figura 2.11 – Esquema da reação de crescimento da cadeia carbônica - Modelo clássico de ASF com uma terminação constante para todos produtos.

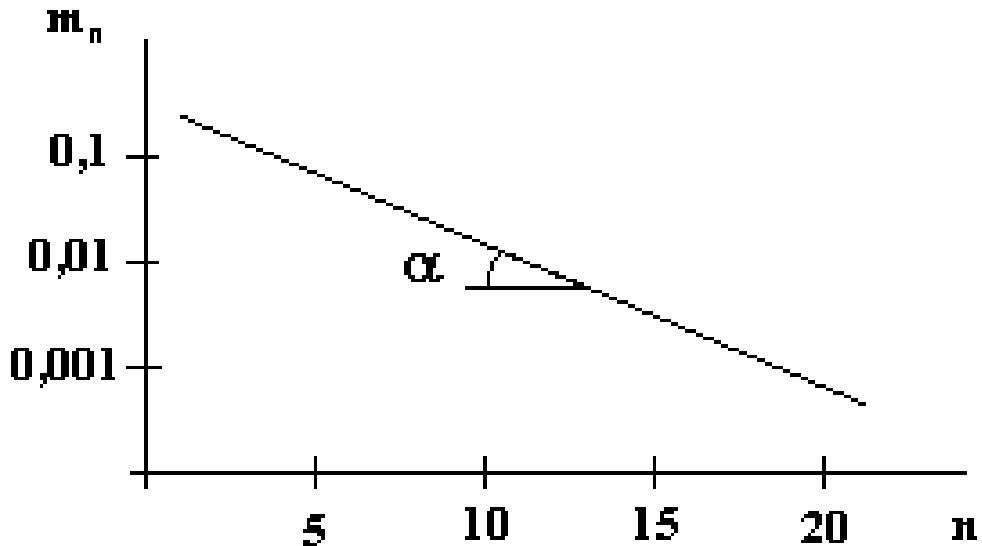


Figura 2.12 – Diagramas de distribuição de produtos da SFT - Distribuição clássica de ASF.

Na prática, uma mistura multicomponente de produtos é formada. Os principais produtos são olefinas e parafinas. Dependendo das condições do processo e do catalisador, produtos oxigenados, hidrocarbonetos ramificados e β -olefinas podem, também, ser formados (CASTRO, 2004).

A figura 2.13 mostra o esquema reacional para este modelo; o diagrama de Schulz-Flory está representado na figura 2.14. A Probabilidade de Crescimento de Cadeia para um produto i , tipo de componente (parafinas, olefinas, álcoois, etc.), com número de carbonos n , pode ser calculada a partir da equação 2.6:

$$\alpha = \frac{k_p}{k_p + \sum_i k_t^i} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

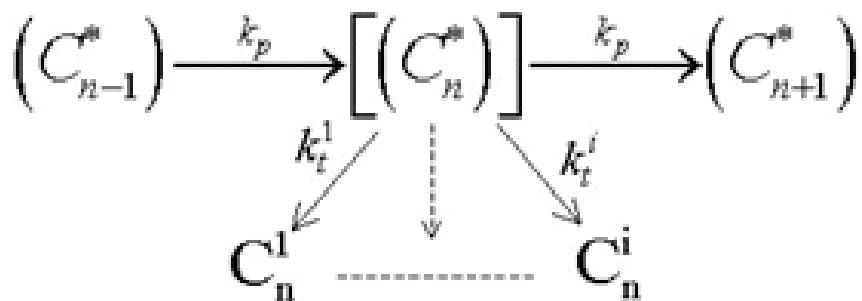


Figura 2.13 – Esquemas da reação de crescimento da cadeia carbônica - Múltiplas probabilidades de terminação a partir de um simples intermediário.

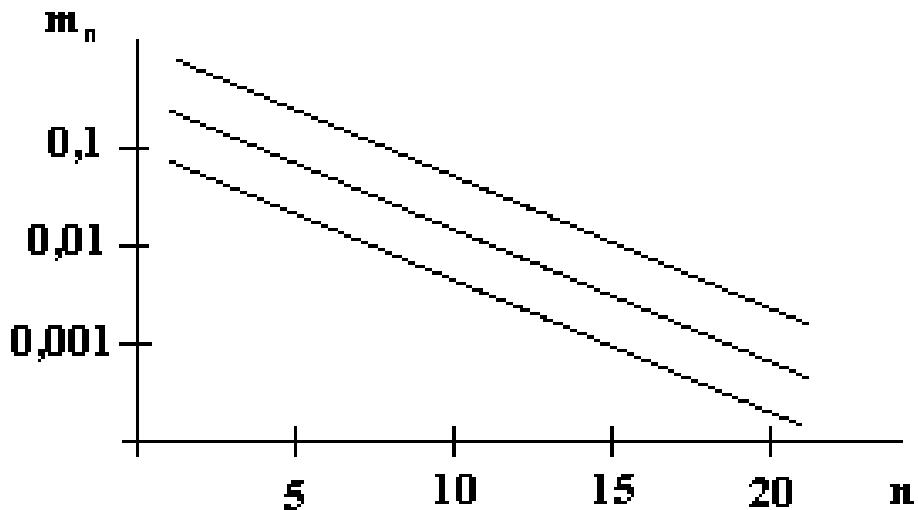


Figura 2.14 – Diagramas de distribuição de produtos para hidrocarbonetos da SFT - Probabilidades de múltiplas terminações rendendo várias distribuições paralelas.

2.3.3.1. Desvios da distribuição ASF

Muitos trabalhos já publicados mencionaram desvios na distribuição ideal de ASF para os produtos além de C₁-C₅. Alguns autores fornecem algumas explicações para os desvios. Entre elas, a extrema dificuldade em alcançar experimentos controlados e precisão nas análises quantitativas dos produtos, que vão de gases até ceras (PUSKAS *et al.*, 2003).

A distribuição ASF pode sofrer significativos desvios sendo atribuídos às dificuldades analíticas e às condições não estacionárias do processo reacional. Estes desvios compreendem: alto rendimento relativo de metano; anomalias na distribuição de etano e eteno; variações no parâmetro de crescimento da cadeia carbônica, α , e decréscimo exponencial da razão olefinas/parafinas.

DRY (1982) reportou que limitações de transferência de massa resultariam em um acréscimo dos produtos favorecidos termodinamicamente (como por exemplo, metano). A existência de pontos quentes, devido aos altos calores de reação, poderia resultar em um decréscimo do parâmetro de crescimento da cadeia carbônica e em um maior rendimento de metano.

Mas em catalisadores comuns para SFT, em qualquer situação, é difícil atribuir um processo responsável pelo aumento da produção de metano. Por exemplo, vários sítios ativos presentes nos catalisadores podem resultar em determinada fase ativa, a qual favorece a formação de metano, ou ainda, em ausência de limitações difusionais de massa, o aumento do rendimento de metano é mais provável devido ao aumento da mobilidade superficial do precursor do metano (WOJCIECHOWSKI, 1988; SARUP e WOJCIECHOWSKI, 1988).

KOENIG e GAUGE (1983), trabalhando com catalisadores de ferro em um reator de leito fixo, observaram que sem a promoção com álcali, o catalisador de ferro levou a uma distribuição de ASF ideal, com um baixo valor para a probabilidade de crescimento da cadeia. Porém, utilizando um catalisador de ferro promovido com potássio, a distribuição de produtos apresentou um traçado não ideal para a curva de ASF, sugerindo que a alcalinização do catalisador cria dois diferentes sítios catalíticos com distintos valores para α .

SNEL (1988) trabalhou com dois tipos de catalisadores: catalisador de ferro não promovido e catalisador de ferro promovido com cálcio. Para o catalisador não promovido, a distribuição dos produtos obedeceu à equação de ASF. Já para o catalisador promovido com cálcio, foi observado um desvio negativo na distribuição de ASF nas frações C₇₊. O autor sugeriu que a modificação química do catalisador alterou o mecanismo da reação que limita a síntese de hidrocarbonetos mais pesados sem afetar a síntese de produtos leves. A possível explicação para este desvio envolveria um mecanismo duplo onde um tipo de sítio específico é seletivamente envenenado. Esta explicação teve base na observação da estrutura molecular onde os produtos foram principalmente lineares.

IGLESIA *et al.* (1991) também observaram esse desvio no catalisador à base de ruténio usando um reator de leito fixo. A readsorção de α -olefina conduz a um aumento na probabilidade de crescimento da cadeia (α) e na quantidade de parafinas em função do aumento do tamanho médio dos poros e do tempo de residência no leito. Os desvios da cinética de polarização e o aumento da quantidade de parafinas de hidrocarbonetos com altos pesos moleculares são quantitativamente descritos pelos efeitos de transporte no tempo de residência de olefinas intermediárias, sem a necessidade da presença de vários tipos de sítios de crescimento da cadeia. Em outras palavras, os autores atribuíram este desvio às reações de inserção de olefinas pesadas nos produtos de reação. O modelo proposto permite explicar o aumento do peso molecular dos produtos quando o tempo de contato aumenta.

2.3.4. Catalisadores utilizados na SFT

Um bom catalisador deve possuir uma grande atividade e estabilidade durante um largo período de tempo, mas o seu atributo principal é a seletividade (capacidade de conversão de um reagente segundo um mecanismo de reação específico obtendo-se o produto desejado). A tabela 2.1 a seguir mostra os principais catalisadores utilizados para SFT.

Tabela 2.1 – Principais catalisadores para SFT

| Catalisadores | Vantagens | Desvantagens |
|---------------------------------|---|---|
| Catalisadores a base de Ferro | - Baixo custo. - Maior conversão; | - Menos seletivo. |
| Catalisadores a base de Cobalto | - Vida útil longa; - Maior produção; alkanos lineares. | - Alto custo; - Intolerantes a CO ₂ . |
| Rutênio | - Mais ativos. | - Muito caros. |
| Catalisadores a base de Níquel | - Alta atividade. | - Alta produção de metano; - Fraco desempenho em alta pressão. |

Dentre estes, os dois mais largamente utilizados são o Fe e o Co.

Catalisadores de ferro têm sido utilizados no processo Fischer-Tropsch principalmente nas reações que utilizam o gás de síntese a partir do carvão, por causa de sua maior resistência à desativação pelo enxofre (JAGER *et al.*, 1995). Devido ao seu baixo custo para a produção de catalisadores em larga escala, em relação aos outros metais utilizados na SFT, estudos e pesquisas com estes catalisadores a base de ferro tem somente crescido, testando suportes catalíticos diferenciados, como também, adicionando algum metal nobre ou alcalino que cause um efeito promotor na atividade e seletividade.

2.3.5. Catalisadores a base de ferro

Os óxidos de ferro constituem um importante grupo de catalisadores industriais devido às suas propriedades químicas e ao seu baixo custo. Eles vêm sendo utilizados comercialmente numa grande variedade de reações químicas tais como: síntese da amônia, conversão de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas, reação de Fischer-Tropsch, desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno e amoxidação do propeno a acrilonitrila.

Logo abaixo serão descritos alguns trabalhos com estes catalisadores na SFT:

ANDERSON e EMMET (1956) observaram que o potássio promove a formação de olefinas e a seletividade em produtos de alto peso molecular, inibindo a geração de metano.

VANNICE e colaboradores (1975) verificaram que o peso molecular médio dos hidrocarbonetos, produzidos por processo SFT, decresce conforme o catalisador utilizado no processo, na seguinte ordem: Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd

KOENIG e GAUBE (1983), trabalhando com catalisadores de ferro em um reator de leito fixo, observaram que sem a promoção com álcali, o catalisador de ferro levou a uma distribuição de ASF ideal, com um baixo valor para a probabilidade de crescimento da cadeia. Porém, utilizando um catalisador de ferro promovido com potássio, a distribuição de produtos apresentou um traçado não ideal para a curva de ASF, sugerindo que a alcalinização do catalisador cria dois diferentes sítios catalíticos com distintos valores para α .

BARTHOLOMEW (1990) observou que o valor de α aumenta com a diminuição da razão molar H₂/CO, diminuição da temperatura de reação e aumento da pressão.

DAS *et al.* (1994), mostraram que o manganês promove a atividade catalítica de catalisadores de ferro e aumenta a seletividade em olefinas de cadeias curtas, além de uma maior conversão de CO.

Conforme JIN e DATYE (2000), o cobre favorece a redutibilidade do óxido de ferro, embora seus efeitos sobre o suporte ainda não tenham sido bem entendidos.

CAGNOLI *et al.* (2002), estudaram catalisadores de ferro suportados em zeólita e as medidas de atividade e seletividade na hidrogenação de CO foram feitas a 1 e 20 bar. Os catalisadores mostraram uma alta atividade e seletividade para alcenos leves em comparação com os catalisadores Fe/SiO₂, Fe/Al₂O₃ e Fe/C.

ZHANG *et al.* (2007), estudaram a influência de diversos ânions em catalisadores a base de Fe na SFT, usados na síntese de olefinas leves a partir de gás de síntese. Os resultados indicaram que a adição de ânions resultou na redução da atividade catalítica. Quando o teor de ânions no catalisador foi de 500 ppm, a influência de diferentes ânions sobre a atividade catalítica foi a seguinte: S²⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻ > NO³⁻.

CAGNOLI *et al.* (2007), estudaram o catalisador 5%Fe/Nb₂O₅ (temperaturas de redução diferentes, 425 e 500 °C), e verificaram que o suporte é parcialmente reduzido, levando a cobertura dos cristais de Fe° por espécies NbO_x. Na maior temperatura de redução estudada (500 °C), este efeito produziu uma diminuição de atividade muito importante, um aumento na produção de metano e um deslocamento da distribuição de produtos para hidrocarbonetos de maior peso molecular, como visto na figura 2.15.

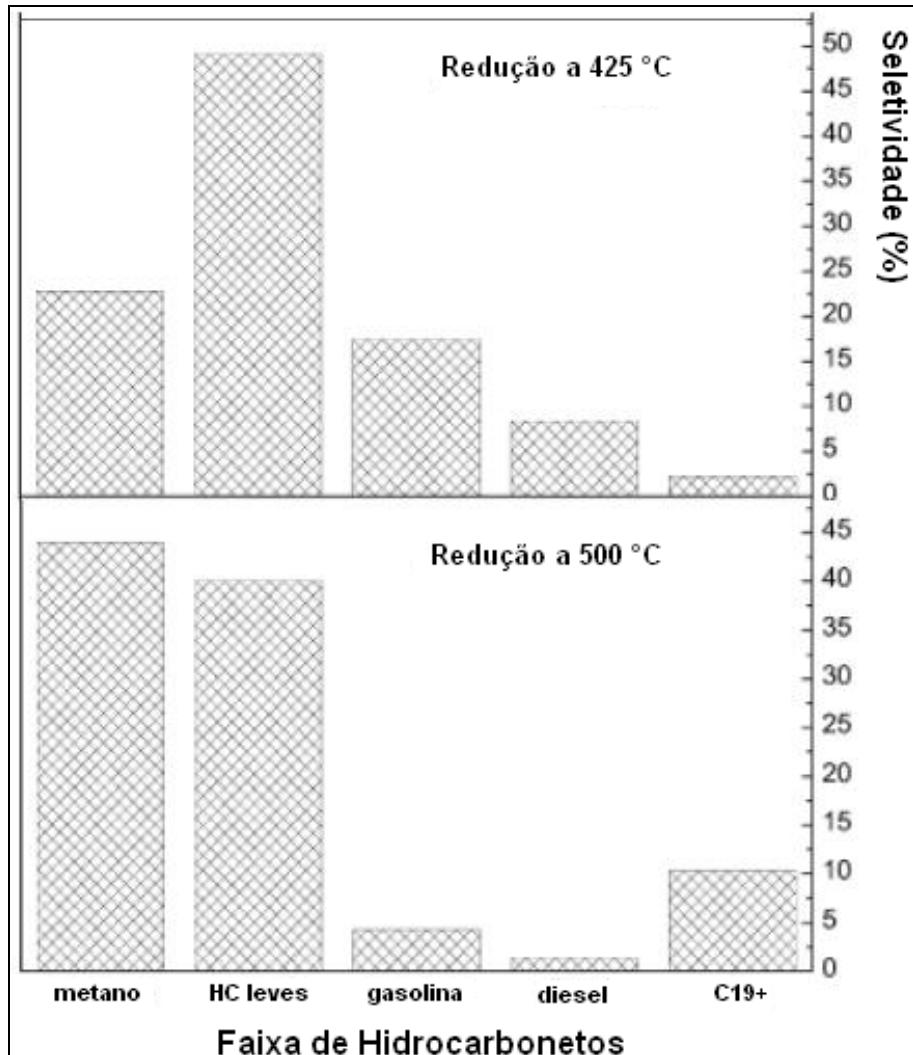


Figura 2.15 – Influência da temperatura de redução / resultados para seletividades ($T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 20\text{ bar}$).

Fonte: CAGNOLI *et al.* (2007)

2.3.5.1. Caracterização dos catalisadores

O comportamento de redução da hematita tem sido investigado extensivamente. Foi sugerido que a redução da hematita utilizando-se hidrogênio como gás redutor, ocorre em dois ou três passos, o que depende principalmente da condição de redução empregada na amostra utilizada.

RAUPP e DELGASS (1979) descobriram que o aumento da gravidade da condição de calcinação catalisador de ferro suportado em SiO_2 levou à contribuição para a redutibilidade do óxido de ferro, resultando no aumento do tamanho das partículas e diminuição da interação entre SiO_2 e ferro.

Tratando de espectroscopia Uv-Vis, de acordo com BORDIGA *et al.* (1996), as bandas a partir de 200 nm correspondem a Fe° , e entre 300 e 400 nm são atribuídas a Fe^{3+} octaédrico, enquanto que as bandas acima de 450 nm surgem partículas maiores de Fe_2O_3 .

DLAMINI *et al.* (2002) investigou o efeito do método de adição de SiO₂ na redução de um catalisador FT a base de ferro, e descobriu que a espécie Fe²⁺ parece ser estável devido à interação do ferro com SiO₂. KOCK *et al.* (1985) também observaram a presença de uma bem estabilizada fase de FeO, durante a redução em H₂ indicando uma considerável interação com o suporte.

SILVA (2004) estudando catalisadores calcinados de Fe/HZM-12 ou 5, identificaram através de DRX, apenas os picos de maior intensidade para Fe₂O₃, e posterior cálculo do tamanho médio das partículas, fez-se uma análise em baixa velocidade na faixa de 28° a 38°, pois nesta faixa ocorrem os picos mais intensos dos óxidos de Fe, e utilizou um dos picos localizado em 33,2° na determinação do tamanho das partículas de Fe no catalisador. Através de FTIR observou bandas principais a 594 e 470 cm⁻¹.

KUMAR *et al.* (2004), estudando os espectros Uv-Vis do catalisador Fe-ZSM-5, verificou sub-bandas que facilitam a atribuição de diferentes espécies Fe. A princípio, duas transições de transferência de carga (TC ligante-metal) t₁→t₂ e t₁→e, são esperadas para o íon Fe³⁺. Para sítios Fe³⁺ isolados, dão origem a bandas abaixo de 300 nm, em que a determinação da posição dos sítios depende do número de ligantes. Assim, as bandas do incorporadas dos íons Fe³⁺ amorfo, foram observadas em 215 e 241 nm, tetraédricamente coordenado Fe-silicato, enquanto uma banda a 278 nm é detectada para sítios isolados de Fe³⁺ em Al₂O₃, coordenado octaédricamente. A discriminação das bandas isoladas dos sítios dos íons tetraédricos Fe³⁺ dos sítios tetraédricos de maior coordenação não é simples, devido à faixa de comprimento de onda semelhantes, sendo que esses valores sugerem que as bandas deslocam-se com o número de coordenação crescente de ligantes do oxigênio.

Bandas de 228 a 290 nm foram observadas, e foram atribuídas para Fe³⁺ tetraédricamente e octaédricamente coordenado. Bandas entre 300 e 400 nm são Fe³⁺ octaédrico em pequenos conglomerados de Fe_xO_y, enquanto que bandas acima de 450 nm originam partículas grandes de Fe₂O₃. Em geral, transições t₁→t₂ e t₁→e são esperadas para Fe³⁺ em “clusters” de espécies Fe_xO_y. Todavia, bandas acima de 300 nm ocorrem numa faixa ampla, sugerindo a sobreposição destas bandas para uma variedade de espécies Fe_xO_y e de espécies cargas de Fe₂O₃.

MONTEIRO (2005), estudando o efeito do método de preparação nas propriedades de óxido de ferro, verificou através da técnica de caracterização RTP que, a amostra (preparada pelo método de impregnação) de óxido de ferro suportada em pentóxido de nióbio, a qual apresentou uma curva com dois picos de redução. O primeiro, a 527 °C se deve à redução da hematita para magnetita, enquanto o segundo pico em temperaturas superiores a 700 °C pode

ser atribuído à redução do suporte e das espécies Fe^{+2} em ferro metálico. Este pico aparece deslocado para temperaturas superiores, em relação ao suporte (óxido de nióbio), indicando que a redução do suporte foi dificultada pelo óxido de ferro. Contudo neste mesmo estudo, quando esta amostra suporta em Nb_2O_5 foi preparada por deposição da suspensão das nanopartículas de óxido de ferro. Obteve-se uma curva com picos de redução, na faixa de 175-370 °C, que pode ser atribuído a redução das espécies Fe^{+3} a Fe^{+2} e um segundo pico a 427 °C, o qual pode ser atribuído a redução das espécies Fe^{+2} a Fe° na superfície. Na faixa de 500-778 °C o pico pode ser atribuído à redução das espécies Fe^{+2} a Fe° em interação com o suporte.

Segundo ZHANG *et al.* (2006), estudando um catalisador Fe/SiO_2 , verificou em RTP de H_2 que, Fe^{3+} suportado em sílica reduz-se para Fe° via íons intermediários Fe^{2+} e na medida da redução de óxidos de ferro, obviamente, diminuiu em comparação com o catalisador de sílica-livre. As diferenças nas propriedades estruturais e de comportamento de redução, entre a sílica livre e os materiais suportados em sílica, pode ser devido ao efeito da dispersão de sílica e da interação de sílica de ferro. A interação ferro/sílica também diminui a atividade do SFT e melhora a seletividade de hidrocarbonetos gasosos.

PINEAU *et al.* (2006) estudaram a redução da amostra de hematita, com área superficial de $0,51 \text{ m}^2 / \text{g}$ e volume dos poros de $3,3 \text{ cm}^3 / \text{g}$, com hidrogênio na faixa de temperatura de 220-680 °C. A amostra foi reduzida a magnetita, e foi verificado que a subsequente redução da magnetita a ferro metálico é uma função da temperatura de reação. Quando a temperatura foi inferior a 420 °C, Fe_3O_4 foi reduzido diretamente a ferro. Na faixa de $450 < T < 570$ °C, magnetita e wustita foram apresentadas junto com ferro, e em $T > 570$ °C, magnetita é totalmente reduzida a iozita antes de sua redução a ferro. Normalmente, o catalisador a base de ferro para utilização na SFT é reduzido à temperaturas inferiores a 400 °C.

SUO *et al.* (2012), estudaram catalisadores Fe/SiO_2 na SFT. Verificaram através dos espectros de FTIR destes catalisadores, duas bandas de cargas são verificadas em 538 e 465 cm^{-1} , ambas são características de Fe-O na fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Com a incorporação da sílica, novas bandas aparecem a 1600, 1200-900 e 700 cm^{-1} . Com aumento ainda maior, as bandas de Fe-O começam a desaparecer e ficam mais largas, e as bandas a 1200-500 cm^{-1} a ficarem mais intensas e deslocadas para frequências maiores. Estas bandas são devido à interação Fe com SiO_2 (Fe-O-Si).

Segundo os perfis RTP destes catalisadores, à medida que a quantidade de sílica aumenta, o pico maior se desloca para temperaturas maiores e fica mais intenso. Com teores

maiores de Fe, aparece pico a temperatura elevada (900 °C). Estas transformações são devido à presença de interação forte entre os óxidos de Fe e SiO₂. Vale ressaltar que o consumo de H₂ foi abaixo do estequiométrico, indicando espécies Fe_xO ($0,84 < x < 0,95$). Na verdade, os autores admitem/indicam uma redução incompleta. Analisando os catalisadores ativados por DRX, verificaram que, com o crescimento do teor de sílica, os picos de difração de raios-X da hematita tornou-se amplo ou até mesmo desapareceu, e as fases de ferro observadas foram a magnetita (Fe₃O₄), a qual saiu em 30,1°; 35,5°; 37,1°; 43,1°; 57,0°; 62,6°.

2.3.6. Pentóxido de nióbio

De acordo com KUNIMORI *et al.* (1984) e SOARES *et al.* (1993), catalisadores suportados em óxidos redutíveis, tal como TiO₂, vêm sendo utilizados na SFT devido à possível formação de sítios interfaciais entre o metal e o óxido parcialmente reduzido. SOARES *et al.* (1993) e SILVA *et al.* (1993) observaram que estes sítios promovem a formação de cadeias longas de hidrocarbonetos saturados.

A CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) é a maior produtora de nióbio do mundo, responsável por 80% do mercado global. Suas reservas concentram 91% da oferta brasileira, segundo os dados mais recentes do DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), e têm durabilidade estimada em 200 anos, segundo Carneiro. Este metal é encontrado a partir dos minérios como columbitatantalita, pirocloro e a loparita. O mais disponível é o pirocloro, dos quais o Brasil concentra 86,8% e Canadá, Nigéria e Congo totalizam 13%. Também é formado durante a oxidação do nióbio em temperaturas acima de 500 °C, apresentando polimorfismo e instabilidade térmica (GUPTA, C. K.; SURI, A. K., 1994).

Esse metal é estratégico para a maioria dos países que o usam, seja na aplicação mais comum (siderurgia) ou nas mais específicas, como a indústria aeroespacial. Hoje, cerca de 90% do metal é usado como liga na produção de aço, para aumentar sua resistência, sem torná-lo quebradiço. É insolúvel em água e pode ser solubilizado através da fusão com hidrogenossulfato alcalino ou com carbonato e hidróxido alcalinos; portanto, o óxido comporta-se como básico, embora o caráter ácido seja muito fraco. É raramente atacado por ácidos, exceto pelo ácido fluorídrico (SATTERFIELD, 1980). Quando reduzido com hidrogênio forma o óxido de nióbio (NbO₂) a 800-1000 °C e posteriormente, ao composto NbO em temperaturas mais altas e mais lentamente (SWADDLE, 1997).

Apresenta polimorfismo, que compartilhando vértices e extremidades dos octaedros de NbO₆ formam várias combinações. A complexidade da estrutura cristalina do óxido de nióbio

(Nb₂O₅) se deve às subunidades que podem ser unidas de modos indefinidamente variados. Talvez estas “formas” devam ser consideradas como politipos em lugar de polimorfismo, pois eles possuem um tipo particular de mecanismo de crescimento e, em alguns casos, pode ser estabilizado através de outros átomos. Neste caso, eles têm mais em comum com os politipos, por exemplo, SiC ou ZnS em lugar de polimorfismo normal (WELLS, 1975).

Este óxido da classe dos redutíveis pode causar influência na atividade e seletividade de catalisadores, devido ao efeito SMSI, o qual é atribuído à migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica. A interpretação deste fenômeno é ainda discutida na literatura por dois modelos principais: o efeito geométrico e o efeito eletrônico (ARANDA (1995); NOWAK e ZIOLEK (1999); KO e WEISSMAN (1990)).

O efeito geométrico explica o fenômeno SMSI pela diluição das partículas metálicas pelas espécies reduzidas do suporte, influenciando as reações pela sua sensibilidade à estrutura de partículas metálicas. O efeito eletrônico envolve a transferência de elétrons dos óxidos reduzidos para o metal, alterando assim a energia de adsorção das moléculas hidrocarbonícas.

WAYLER SILVA DOS SANTOS, fevereiro/2012

Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na Síntese de Fischer-Tropsch

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, estão especificados os materiais, os equipamentos, os procedimentos experimentais empregados na preparação, as caracterizações dos catalisadores e os testes catalíticos, bem como, os ensaios experimentais (testes catalíticos) foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.1. Matéria-prima e equipamentos utilizados nos testes catalíticos

3.1.1. Reagentes para preparação dos catalisadores

O precursor metálico utilizado foi o nitrato férrico nona hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. O suporte utilizado é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), obtido pela calcinação do ácido nióbico, HY-340.

3.1.2. Gases utilizados

- Hélio 99,99 % - White Martins;
- Hidrogênio 99,99 % - White Martins;
- Mistura H_2 (2,01 % mol/mol) / Ar (97,99 % mol/mol) - White Martins;
- Gás de síntese: mistura de hidrogênio (64,030 % mol/mol), monóxido de carbono (32,040 % mol/mol) e hélio (3,93 % mol/mol) - White Martins;
- Ar comprimido – compressor.

3.1.3. Equipamentos

- Cromatógrafo a gás - modelo GC-17A – *Shimadzu*;
- Auto-Injetor - modelo AOC-20i – *Shimadzu*;
- Interface cromatógrafo/microcomputador - CBM-102 – *Shimadzu*;
- Coluna “Haysep D 80/100 6m-1/8 in” e os detectores TCD-condutividade térmica e FID-ionização de chama, para os produtos da fase gasosa;
- Coluna empacotada “*Chromosorb* 101 2m-1/8 in”, para análise da fase aquosa (oxigenados);

- Coluna capilar “*Alltech AT-1ms 60m-0,25mm*”, ambas as análises em detector FID-ionização de chama, para a fase óleo (gasolina e diesel);
- Reator tubular de leito fixo de aço inoxidável;
- Reator de vidro *pyrex*, com um diâmetro externo de 2,5 cm, diâmetro interno de 2,0 cm, e comprimento de 20 cm, provido de uma placa de vidro sinterizado com 4 mm de espessura;
- MFC, controlador de fluxo mássico - *Brooks Instruments*;
- Transformador e variador de voltagem – STF;
- Espectrômetro de massa - modelo QMS 422- *Balzers*;
- Espectrofotômetro UV-VIS *Recording Spectrophotometer, Model UV-2501 PC*, da marca *Shimadzu*;
- Difratômetro de raios X da *Shimadzu* modelo XRD-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni;
- Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de *Fourier* da *Bomem* modelo *Equinox 55*, marca *Bruker*, detector DTGS (*deuterium triglycine sulfate*)
- Estufa;
- Forno de cerâmica;
- Forno de vidro;
- Programadores de temperatura – *Therma*;
- Termopares tipo K.

3.2. Preparação dos catalisadores

3.2.1. Preparação do suporte

O suporte utilizado para a preparação dos catalisadores foi o pentóxido de nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$, obtido pela calcinação do ácido nióbico, HY-340 cedido pela CBMM. A calcinação foi realizada em mufla, taxa de aquecimento de 100 °C/h até 500 °C, mantendo-se nesta temperatura por 5 h.

A conversão do ácido nióbico em pentóxido de nióbio garante que a estrutura deste não se altere durante as posteriores etapas de calcinação e redução dos catalisadores (270, 400 ou 500 °C).

3.2.2. Impregnação

Os catalisadores com teores mássicos de 5, 10 e 20% de Fe suportados em Nb₂O₅, foram preparados pelo método de impregnação sucessiva a ponto úmido. Após a impregnação os catalisadores foram secos a 120 °C por 12 h e calcinados. A calcinação foi realizada em reator de vidro envolto por um forno, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até 500 °C, mantendo-se nesta temperatura por 3 h, sob fluxo 50 mL/min de ar.

Em geral, durante a calcinação ocorre a decomposição térmica dos sais metálicos presentes nos catalisadores preparados. Esta técnica também tem como propósito remover contaminantes orgânicos, compostos não redutíveis, íons voláteis e instáveis.

A tabela 3.1 mostra os valores médios de densidade dos diversos catalisadores produzidos.

Tabela 3.1 – Densidade média absoluta dos catalisadores Fe/Nb₂O₅ (d_{cat})

| Teor de Fe (%) | ρ_{cat}^* (g/mL) |
|----------------|-----------------------|
| 5 | 1,77 |
| 10 | 1,41 |
| 20 | 1,28 |

* Compactou-se um volume de 1 mL em massa de catalisador numa proveta de 10 mL, fazendo-se cinco medições para obtenção da densidade média. Isto foi feito para calcular posteriormente o GHSV.

3.3. Caracterização dos catalisadores

3.3.1. Redução a Temperatura Programada

A Redução a Temperatura Programada (RTP) é amplamente aplicada nos estudos de catalisadores, pois, os perfis de RTP podem fornecer informações a respeito do método de preparação dos catalisadores, suportes e de tratamentos térmicos, na formação das fases ativas. Além disso, interações entre os metais, interações metal-suporte, formações de ligas, natureza das fases, influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador, dispersões dos metais na superfície dos catalisadores e medida indireta do tamanho médio dos cristais metálicos são informações que podem ser obtidas através desta técnica.

A técnica consiste em monitorar reações mássicas ou de superfície de sólidos com sua atmosfera gasosa, pela análise contínua da fase gasosa. A amostra é submetida a um aumento

programado de temperatura, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. As variáveis que controlam e influenciam o processo da redução são: concentração e velocidade do fluxo do agente redutor, velocidade de incremento da temperatura, quantidade e tamanho das partículas das amostras e a geometria do equipamento utilizado.

Utilizou-se uma massa de catalisador (previamente calcinado) que continha 10 mg de Fe. A rampa consistiu em elevar a temperatura da ambiente até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de 30 mL/min de H₂/Ar, permanecendo nesta por 1 h. Os perfis de redução foram obtidos acompanhando os íons com relação massa carga (m/z) 2 (H₂), 17 (H₂O) e 40 (Ar) utilizando um espectrômetro de massa da marca *Balzers*, modelo *Omnistar*. A partir dessa técnica é possível se obter informações de interações do catalisador e do suporte.

Realizou-se, sempre após cada análise, um teste com o CuO para calibração do experimento momentâneo, onde *A* (área de consumo de hidrogênio) deste vai ser considerada como a base para a quantificação dos RTP's em termos de *n* (número de moles consumidos durante a redução), que se segue pelas equações 3.1 e 3.2:

$$nH_{2_{consumido}} = \frac{n_{Cu} \cdot A_{RTP_{catalisador}}}{A_{RTP_{CuO}}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

$$\text{razão molar} = \frac{nH_{2_{consumido}}}{n_{Fe}} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

3.3.2. Uv-Vis (espectro por reflectância difusa)

Os catalisadores Fe/Nb₂O₅ nas fases óxida e reduzida a 270, 400 e 500 °C sob fluxo volumétrico de H₂ foram analisados por espectrofotometria na região do Uv-Visível por reflectância difusa em um Espectrofotômetro UV-VIS *Recording Spectrophotometer, Model UV-2501 PC*, da marca *Shimadzu*, faixa de integração de 200 a 800 nm. Utilizou-se Nb₂O₅ como referência (branco) para a medida de reflectância dos catalisadores. Os dados foram transformados em unidades de pseudo-absorbância pela função de *Kubelka-Munk*.

De acordo com a teoria de *Kubelka-Munk* para uma camada de material de espessura *d* sendo irradiada com um fluxo de radiação difusa monocromática na direção -*x*, representado por *I*, a relação entre este fluxo e aquele que está sendo espalhado de volta pelo material (na direção +*x*), representado por *J*, em uma fina camada de espessura *dx* é dada pelo sistema das equações diferenciais 3.3 e 3.4.

$$-\frac{dI}{dx} = -(K + S).I + S.J \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S).J + S.I \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde K e S representam, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz por unidade de comprimento. Resolvendo o sistema das equações diferenciais 3.3 e 3.4, pode-se chegar à “Função de *Kubelka-Munk*”, expressa na equação 3.5:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})}{2R_{\infty}} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Esta função relaciona os coeficientes de absorção (K) e espalhamento (S) com a reflectância (R_{∞}), onde R_{∞} representa a reflectância de uma camada de material totalmente opaca (ou seja, com uma espessura tal que a luz não a atravesse).

3.3.3. DRX (difração de raios X)

As amostras dos catalisadores tanto na fase óxida como na fase reduzida nas temperaturas de 270, 400 e 500 °C foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da *Shimadzu* modelo XRD-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 5-90° com velocidade de goniômetro de 5,9°.min $^{-1}$ com um passo de 0,02 graus, e para o cálculo do tamanho de partícula dados foram coletados na faixa de 2 θ de 28-38° com velocidade de goniômetro de 0,2°.min $^{-1}$ com um passo de 0,01°. O tamanho das partículas foi obtido pela aplicação do método se baseia na equação de *Scherrer*, que relaciona a espessura de uma partícula com a largura do pico de difração de acordo com a Equação 3.6:

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde os parâmetros:

d_{hkl} é a dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração;

$\beta_{1/2}$ a largura a meia altura corrigida da linha de difração, expressa em radianos;

$\cos(\theta_{hkl})$ representa o cosseno da metade do ângulo do pico de difração;

K é a constante de *Scherrer*, que é relacionada à forma dos cristalitos e ao modo como β e d_{hkl} são definidos. Para partículas esféricas e $\beta_{1/2}$ (largura medida a meia altura) o valor de K é igual a 0,89 (LEMAITRE, 1984);

λ é o comprimento de onda da radiação empregada, sendo igual a 0,15418 nm para a radiação de CuK α (ANDERSON e PRATT, 1985).

Os valores dos diâmetros ($d_{Fe_2O_3}$) médios das partículas obtidos por estes experimentos correspondem aos cristalitos do óxido de ferro Fe₂O₃. Os diâmetros destas partículas são convertidos em diâmetro (d_{Fe}) dos cristalitos dos metais após a redução, através de um método simples, o qual se baseia na relação entre os volumes molares dos óxidos e dos metais assumindo que as partículas de ambos são esféricas. Os volumes molares podem ser calculados a partir das densidades e das massas molares das substâncias.

Utilizou-se as equações 3.7 e 3.8, mas as mesmas só terão validade se durante o processo de redução dos catalisadores, a migração de átomos de metais de uma partícula para outra (através de um processo similar a sinterização metálica) for praticamente desprezível. Uma vez que este fenômeno causa variações nas dimensões das partículas difíceis de serem previstos. (SILVA, 2004)

$$d_{Fe} = \sqrt[3]{\frac{2MM_{Fe}}{MM_{Fe_2O_3}} \cdot \frac{\rho_{Fe_2O_3}}{\rho_{Fe}} \cdot d_{Fe_2O_3}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Onde os parâmetros,

MM_{Fe} é a massa molar do ferro (55,85 g.mol⁻¹);

$MM_{Fe_2O_3}$ é a massa molar do Fe₂O₃ (159,69 g mol⁻¹);

ρ_{Fe} é a densidade do Fe metálico (7,86 g.cm⁻³);

$\rho_{Fe_2O_3}$ é a densidade do Fe₂O₃ (5,3 g.cm⁻³).

Os mesmos, quando substituídos na equação 3.7, representam uma relação direta entre o diâmetro de uma partícula esférica de ferro metálico (d_{Fe}) e o diâmetro da partícula do óxido de ferro Fe₂O₃, originando a equação 3.8.

$$d_{Fe} = 0,78 \cdot d_{Fe_2O_3} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

A partir dos dados obtidos pela difração de raios X, pôde-se calcular a dispersão (D_{Fe}) dos sítios metálicos de Fe na superfície dos catalisadores, pela equação 3.9.

$$D_{Fe} (\%) = \left(\frac{600MM_{Fe} \cdot \sigma_{Fe}}{N_{Av} \cdot \rho_{Fe}} \right) \cdot \left(\frac{1}{d_{Fe}} \right) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Onde os parâmetros,

MM_{Fe} é a massa molar do ferro (55,85 g.mol⁻¹);

ρ_{Fe} é a densidade do Fe metálico (7,86 g.cm⁻³);

σ_{Fe} é densidade de sítios metálicos expressa em átomos por m², sendo igual a 17,3x10¹⁸ at.m⁻² para o ferro;

N_{Av} é o número de Avogadro sendo igual a 6,022x10²³ at.mol⁻¹.

e, após a substituição destes parâmetros na equação 3.9, a mesma se transforma na equação 3.10, conforme dados reportados de SILVA (2004).

$$D_{Fe}(\%) = \frac{122,5}{d_{Fe}} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

3.3.4. Infravermelho

Os espectro de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de *Fourier* da *Bomem* modelo *Equinox 55*, marca *Bruker*, detector DTGS (*deuterium triglycine sulfate*), usando KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 1 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilador e submetida a uma pressão de 8 ton.cm⁻², formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹, 64 varreduras.

3.3.5. Reação Superficial à Temperatura Programada

A reação superficial a temperatura programada (RSTP) foi realizada em reator de quartzo sob pressão atmosférica. O catalisador (0,015 g de Fe presente no catalisador) foi previamente reduzido com hidrogênio puro a 270, 400 ou 500 °C durante 24 horas sob fluxo de 50 mL/min, e depois arrefecida até à temperatura ambiente com He sob o mesmo fluxo volumétrico. Em seguida, uma mistura reacional contendo H₂/CO = 2 foi passado através do catalisador a 30 mL/min e a temperatura foi elevada a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C. Foram analisados em linha, num espetrômetro de massas modelo *QMS 422-Balzers*, acompanhando as massas m/z = 2, 17, 26, 28, 30 e 44.

Num primeiro momento avaliou-se a influência da temperatura (270, 400 e 500 °C) de redução, utilizando o catalisador contendo 5% de Fe, e posteriormente procuramos comparar os catalisadores com relação aos teores (5, 10 e 20% de Fe) estudados no presente trabalho com redução à 400 °C. Este estudo qualitativo serviu para visualizarmos experimentalmente a existência e a influência do efeito SMSI nestes catalisadores.

3.4. Testes Catalíticos

Devido à demora no tempo de reação da SFT atingir a fase pseudo-estacionária, os testes catalíticos foram realizados seguindo um plano de ação para conseguirmos resultados com o máximo de isoconversões (conversões de CO idênticas em condições catalíticas diferenciadas) possível:

- 1) Um estudo a fim de escolher a melhor condição de temperatura de redução para o pré-tratamento do catalisador antes do início de cada teste catalítico: temperatura de redução (270, 400 ou 500 °C): estudo realizado com o catalisador 5% Fe/Nb₂O₅, a fim de comparar com os resultados obtidos por CAGNOLI *et al.* (2007).
- 2) A próxima etapa consistiu em estudar a influência do teor de Fe presente nos catalisadores, a fim de verificar em termos de mesma quantidade mássica de Fe presente nos catalisadores, se afetaria a distribuição das seletividades e atividade catalítica.
- 3) E, enfim após as conclusões tiradas das duas últimas etapas de estudo, escolheu-se um dos catalisadores, 5, 10 ou 20% Fe/Nb₂O₅ para o estudo da influência do GHSV (*gás hourly space velocity* – velocidade espacial horária gasosa) e da temperatura reacional na atividade e seletividade dos produtos gerados pela SFT.

3.4.1. Unidade experimental SFT-LF

Componentes da Unidade Leito Fixo, descrita na figura 3.1:

1. Cilindro de He para cromatógrafo;
2. Cilindro da Carga reacional de Gás de Síntese (Razão H₂/CO = 2);
3. Cilindro de H₂ de Baixa Pressão para cromatógrafo;
4. Cilindro de H₂ de Alta Pressão para pressurização da Unidade;
5. Painel de Controle de Gases;
6. Válvula de três vias (V3) para direcionar ou não, o fluxo p/ o reator;
7. Válvula de quatro vias (V10);
8. Válvula que controla a pressão do sistema (V11);
9. Válvulas Abre-Fecha (V1, V2, V4 a V9);
10. Reator tubular de leito fixo (Reação e Redução) de aço inoxidável, com diâmetro de 63,6 mm, comprimento de 112,8 mm e espessura da parede de 1 mm;
11. Forno;
12. Condensador (ou *Trap* de Alta Pressão);
13. Condensador (ou *Trap* de Baixa Pressão);

14. Cromatógrafo a Gás;
15. Computador.
16. Manômetros (M1 e M2).

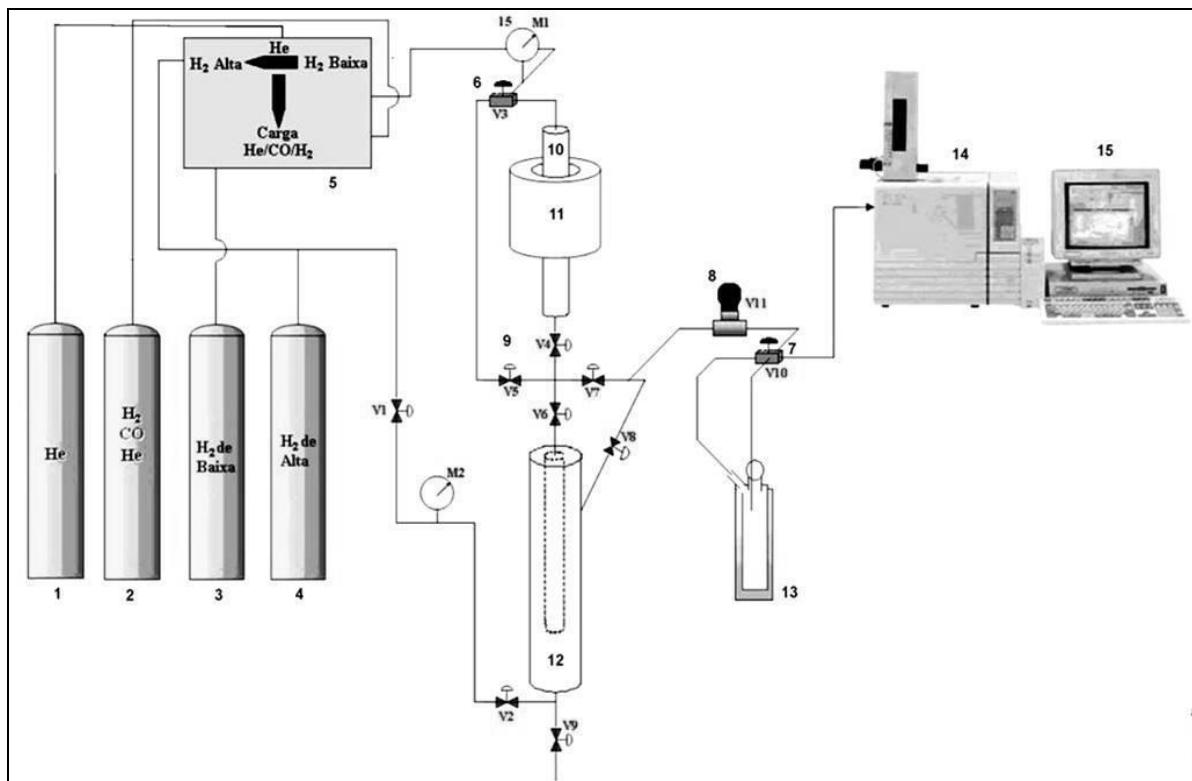


Figura 3.1 – Representação da unidade de testes catalíticos em reator de leito fixo.

3.4.2. Condições operacionais utilizadas

A tabela 2 descreve as condições reacionais aplicadas para o estudo da influência temperatura de redução, onde se utilizou o catalisador 5%Fe/Nb₂O₅. A influência da natureza da carga e do GHSV foram avaliadas usando o catalisador 10%Fe/Nb₂O₅ nas condições reacionais descritas na tabela 3. Utilizou-se em ambos os testes catalíticos a carga reacional CO/H₂/He (razão molar H₂/CO = 2).

Tabela 3.2 – Testes catalíticos (P = 20 bar): influência da temperatura de redução.

| Ativação | T _{redução} (°C) | Teor de Fe (%) | T _{reação} (°C) | m _{cat} (g) | GHSV (min ⁻¹) |
|------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|------------------------------|
| | 270 | | | | |
| H ₂ por 24h | 400 | 5 | 270 | 2,00 | 35,39 |
| | 500 | | | | |

Tabela 3.3 – Testes catalíticos ($P = 20$ bar): influência do teor de Fe presente no catalisador.

| Ativação | T_{redução} (°C) | Teor de Fe (%) | T_{reação} (°C) | m_{cat} (g) | GHSV (min ⁻¹) |
|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| H_2 por 24h | 400 | 10 | 225 | 1,41 | 20,83 |
| | | 20 | | 0,70 | 56,72 |
| | 400 | 10 | 250 | 1,39 | 10,99 |
| | | 10 | | 0,69 | 22,02 |
| | | 20 | | 0,70 | 56,72 |
| | 400 | 5 | 250 | 1,39 | 54,16 |
| | | 10 | | 0,70 | 87,39 |
| H_2 por 24h | 400 | 10 | 275 | 2,00 | 35,25 |
| | | 20 | | 2,00 | 35,52 |

Tabela 3.4 – Testes catalíticos ($P = 20$ bar): influência do GHSV e da temperatura reacional.

| Ativação | T_{redução} (°C) | Teor de Fe (%) | T_{reação} (°C) | m_{cat} (g) | GHSV (min ⁻¹) |
|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| H_2 por 24h | 400 | 10 | 225 | 4,00 | 7,05 |
| | | | | 1,41 | 20,83 |
| | | | | 1,41 | 41,36 |
| | 400 | 10 | 250 | 4,00 | 7,05 |
| | | | | 1,39 | 10,99 |
| | | | | 0,69 | 22,02 |
| H_2 por 24h | 400 | 10 | 275 | 0,70 | 87,39 |
| | | | | 4,00 | 7,05 |
| | | | | 2,00 | 35,25 |
| | 400 | 20 | 275 | 0,40 | 144,53 |
| | | | | | |

Obs.: A velocidade espacial horária gasosa (GHSV) determinada pela equação 3.11:

$$GHSV = \frac{Fv_{gás\ entrada} \cdot d_{cat.}}{m_{cat.}} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Onde,

$d_{cat.}$ = densidade do catalisador;

$Fv_{gás\ entrada}$ = fluxo volumétrico do gás reacional ($H_2/CO = 2$);

$m_{cat.}$ = massa do catalisador.

3.4.3. Balanço de massa

3.4.3.1. Cálculo da Conversão e da Taxa de consumo de CO

A conversão de CO é obtida pela seguinte relação matemática da equação 3.12:

$$X_{CO} = 1 - \frac{(A_{CO}/A_{He})_{sai}}{(A_{CO}/A_{He})_{entra}} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Onde,

X_{CO} = conversão de CO;

$A_{CO\ entra}$ = área cromatográfica de CO que entra no reator (antes do inicio da reação);

$A_{CO\ sai}$ = cromatográfica de CO que sai do reator (reação em desenvolvimento);

$A_{He\ entra}$ = área cromatográfica de He que entra no reator (antes do inicio da reação);

$A_{He\ sai}$ = cromatográfica de He que sai do reator (reação em desenvolvimento).

AHÓN *et al.* (2006) investigaram experimentalmente a cinética da reação de Fischer-Tropsch sobre um catalisador Co/Nb₂O₅ em reator de leito fixo, obtendo nos testes catalíticos conversões de CO em torno de 10-29%. Utilizaram três expressões de taxas diferentes, de *Langmuir-Hinshelwood*, e com dois parâmetros, os quais foram estimados por regressão não-linear, considerando os modelos de reator diferencial e integral. Concluíram que ambos os modelos levam aos mesmos resultados dentro da incerteza estatística experimental, evidenciando que a aproximação para reator diferencial é válida.

No presente trabalho a taxa de consumo de CO foi calculada de forma equivalente a AHÓN *et al.* (2006), conforme a equação 3.13, de modo a fazermos uma comparação da atividade catalítica entre os testes realizados.

$$-r_{CO} = \frac{F_{CO_{\text{entrada}}} \cdot X_{CO}}{m_{Fe}} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Onde,

$-r_{CO}$ = taxa de consumo de CO;

$F_{CO_{\text{entrada}}}$ = fluxo molar de CO que entra no reator (antes do inicio da reação);

X_{CO} = conversão de CO;

m_{Fe} = massa de ferro presente no catalisador.

3.4.3.2. Cálculo das seletividades

Através da equação 3.14, calcula-se a seletividade em base molar na fase estacionária.

$$S_{Cn} = \frac{n \cdot F_{Cn}}{F_{CO_{\text{entrada}}} \cdot X_{CO}} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Onde,

S_{Cn} = seletividade para Cn produtos;

n = número de carbono;

F_{Cn} = fluxo molar Cn produtos;

$F_{CO_{\text{entrada}}}$ = fluxo molar de CO que entra no reator (antes do inicio da reação);

X_{CO} = conversão de CO.

A equação 3.15 descreve o cálculo do fluxo molar de CO que entra no reator:

$$F_{CO_{\text{entrada}}} = V_{gás} \times Y_{CO} \times \frac{P}{R.T} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Onde,

$F_{CO_{\text{entrada}}}$ = fluxo molar de CO que entra no reator (antes do inicio da reação);

$V_{gás}$ = vazão ou fluxo volumétrico do gás racional ($H_2/CO = 2$);

Y_{CO} = fração molar de CO;

P = pressão ambiente;

T = temperatura ambiente;

R = constante universal dos gases.

O fluxo molar para as seletividades produzidas é dado pela equação 3.16:

$$F_{Cn} = \frac{n^{\circ} \text{ moles } C_n}{t} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Onde,

F_{Cn} = fluxo molar C_n produtos;

t = tempo reacional da fase estacionária.

A fração molar de CO para posterior cálculo de F_{CO} que entra no reator, é apresentada na equação 3.17:

$$Y_{CO_{saída}} = A_{CO} \times \text{fator resposta} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Onde,

Y_{CO} = fração molar de CO;

A_{CO} = área cromatográfica de CO.

WAYLER SILVA DOS SANTOS, fevereiro/2012

Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na Síntese de Fischer-Tropsch

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos catalisadores

A figura 4.1 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores estudados e dos óxidos mássicos de Fe_2O_3 (*sigma Aldrich*) e Nb_2O_5 (HY-340 calcinado a 500 °C).

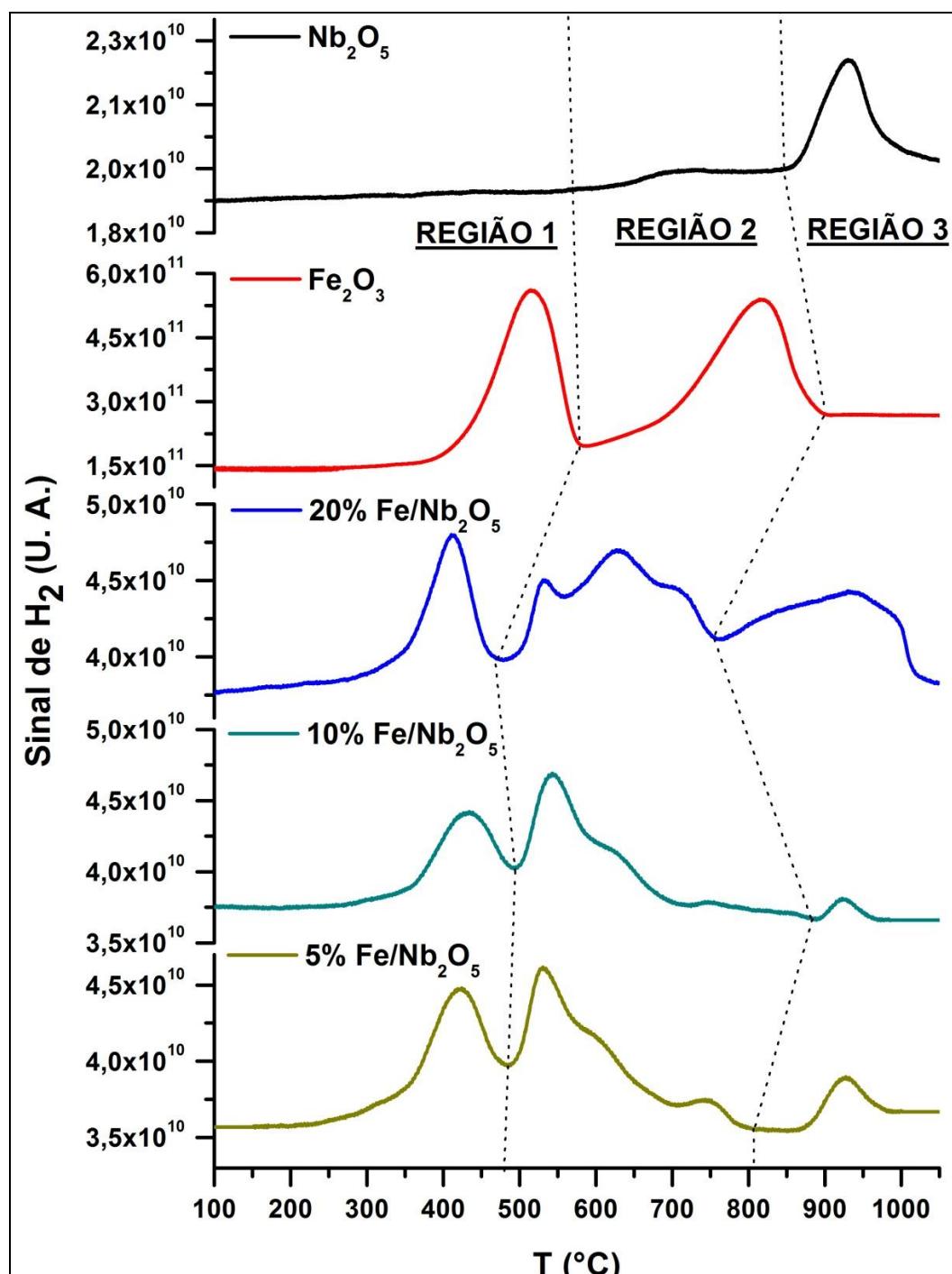


Figura 4.1 – Perfis RTP para os catalisadores $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, Fe_2O_3 e Nb_2O_5 .

Em quase todos eles, observa-se três regiões distintas de redução, que são modificadas, seja de posição ou intensidade e número de picos.

Analizando o perfil de redução do Fe_2O_3 , verifica-se a presença de duas regiões, com um pico cada, de redução. O primeiro situado a 525 °C, e a segunda mais longa e assimétrica, que vai de 600 °C a 900 °C, com o pico situado a 830 °C. O consumo de H_2 observado para estes foi de 0,5 e 1,5 respectivamente.

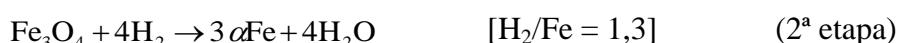
TIERNAN *et al.* (2001) estudando a cinética de redução dos óxidos de ferro, verificaram que o perfil de redução do Fe_2O_3 durante a RTP, apresentou dois picos de redução, sendo o segundo muito mais intenso. Segundo os autores, o primeiro corresponde a redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , e pode se situar entre 327 °C e 383 °C. O segundo pico foi atribuído a redução do Fe_3O_4 a Fe° , podendo acontecer o seu máximo numa faixa mais ampla de redução, entre 389 °C e 522 °C.

Esta conclusão é ainda corroborada com o perfil de RTP do Fe_3O_4 mássico, onde somente é vista numa faixa de redução assimétrica, entre 370 °C e 610 °C.

SILVA (2004) obteve perfil de RTP semelhante para o Fe_2O_3 (hematita), porém com picos de redução situados a temperaturas superiores, 398 °C e 604 °C, respectivamente.

GAO *et al.* (1993), também observaram a presença de dois picos de redução durante RTP de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mássico, situados a temperaturas ainda maiores, em torno de 400 °C e 750 °C, sendo o segundo com um consumo de H_2 cerca de 8 vezes maior. No segundo pico apresentou ainda um pequeno ombro em torno de 550 °C. Segundo os autores, este ombro se deve à redução da fase metaestável de FeO , formada provavelmente durante a redução.

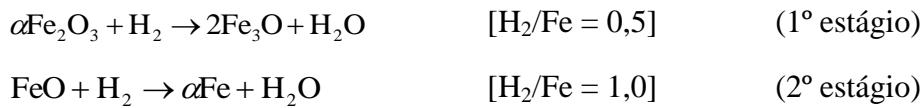
Assim, GAO *et al.* (1993), concluem a redução do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mássico acontecendo em duas etapas:



Todavia, a segunda etapa de redução pode ainda ser desmembrada em duas sub-etapas:



Uma vez que os consumos de H₂ observados na figura 4.1, para os dois picos de redução foram de [H₂/Fe = 0,5] e [H₂/Fe = 1,5] do Fe₂O₃, respectivamente, pode-se concluir que o processo de redução do α-Fe₂O₃ ocorre em dois estágios:



Entretanto, a assimetria apresentada pelo segundo pico e possíveis erros na quantificação do H₂ consumido, o processo de redução observado pode ser semelhante àquele de GAO *et al.* (1993):

1^a região do RTP,



2^a região do RTP,



O perfil de redução do catalisador 5%Fe/Nb₂O₅ apresentou três regiões distintas de redução. A primeira situada a 430 °C, a segunda, com uma área de redução mais larga, 480-800 °C, apresenta um pico principal situado a 540 °C. A terceira faixa, acima de 750 °C, apresenta um pequeno pico a 940 °C.

O perfil de redução do catalisador 10%Fe/Nb₂O₅ é semelhante ao do catalisador 5%Fe. A diferença se dá, pela diminuição acentuada na intensidade do pico a 740 °C, demonstrando a interação metal-suporte, quanto maior a dispersão dos sítios de Fe, menor será essa interação, culminando nessa diminuição da intensidade dos picos nesta região.

Para o catalisador de maior teor de ferro, 20%Fe/Nb₂O₅, o perfil de redução mostra modificações acentuadas, principalmente na segunda e terceira regiões de redução; enquanto que, a primeira, a mais baixa temperatura, com um pico a 400 °C, quase não experimenta nenhuma modificação em seu perfil. Na segunda região, o ombro situado a 620 °C dá lugar a um pico de redução mais intenso. O pequeno pico situado a 740 °C dá lugar a um ombro mais intenso a uma menor temperatura; enquanto que, o pico a 540 °C diminui um pouco de

intensidade, comparado com os outros. A terceira faixa passa a ser mais larga e mais intensa demonstrando a presença de espécies iônicas de ferro fortemente interagidas com o suporte.

Os perfis de redução são acompanhados por uma queda do consumo de H₂, principalmente na segunda região, quando comparado com o consumo da redução de α-Fe₂O₃, como pode ser visto na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Razão molar H₂/Fe dos catalisadores Fe/Nb₂O₅ e de Fe₂O₃.

| Catalisador | RAZÃO MOLAR H ₂ /Fe | | | | TOTAL |
|---------------------------------------|--------------------------------|----------|----------|--|-------|
| | Região 1 | Região 2 | Região 3 | | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,5 | 1,5 | - | | 2,0 |
| 5% Fe/Nb ₂ O ₅ | 0,4 | 0,5 | 0,1 | | 1,0 |
| 10% Fe/Nb ₂ O ₅ | 0,3 | 0,5 | 0,1 | | 0,9 |
| 20% Fe/Nb ₂ O ₅ | 0,3 | 0,4 | 0,2 | | 0,9 |

SUO *et al.* (2012), também verificaram esta queda na segunda região e modificações semelhantes com a variação dos teores de ferro em sílica. Os valores observados foram compatíveis com uma redução de óxidos sub-estequiométricos Fe_xO_y onde 0,84 < x < 0,95. Segundo os autores, Fe interage com a sílica formando espécies de estrutura Fe-O-Si de difícil redutibilidade.

O processo de redução de catalisadores de ferro suportados em Al₂O₃ e TiO₂, com diferentes teores, foi estudado por GAO *et al.* (1993), mediante RTP, DRX e espectroscopia Mössbauer. Os autores verificaram que espécies intermediárias de ferro e suporte são formadas durante o processo de redução, esta formação depende fortemente da natureza do suporte e do teor mássico de ferro presente.

Os mesmos autores constataram que, nos catalisadores suportados em Al₂O₃ foram observados α-Fe₂O₃ mássico e superparamagnético e espécies superficiais de óxidos ferro-alumínio. Estas últimas espécies podem ter sido formadas pela incorporação do Al³⁺ na estrutura do óxido de ferro durante a preparação ou pela incorporação de Fe²⁺ na estrutura da alumina durante a redução a altas temperaturas. Os catalisadores Fe/TiO₂, anatase e rutila, apresentaram fracas interações entre o óxido de ferro e o suporte; somente espécie mássica de

α -Fe₂O₃ foi observada. Todavia, algumas espécies intermediárias, como o óxido superficial misto entre Fe-Ti e a fase FeTiO₃ mássica podem ser formadas durante a redução. Isto se deve pela redutibilidade e mobilidade dos íons de titânio na superfície, que podem agir como agente de transferência de elétrons para a redução do Fe³⁺ para Fe²⁺ nas posições octaédricas da magnetita (Fe₃O₄) formada durante o processo de redução.

Em ambos os suportes, quando o teor de ferro é baixo, $\leq 5\%$, verifica-se a formação de íons Fe³⁺ e Fe²⁺ altamente estáveis e de difícil redutibilidade. Uma vez que o Nb₂O₅ é um óxido redutível, tal como o TiO₂, pode-se admitir que o processo de redução deste apresentará comportamento semelhante ao do TiO₂, formando espécies intermediárias.

Os difratogramas dos catalisadores calcinados e de uma mistura física contendo Fe₂O₃ + Nb₂O₅ (5% Fe mássico) são apresentados na figura 4.2. Verifica-se a presença de Fe₂O₃ em todas as amostras, além da fase TT-Nb₂O₅. Isto é demonstrado pela presença dos principais picos de difração destes óxidos, conforme comparação com difratogramas dos óxidos puros.

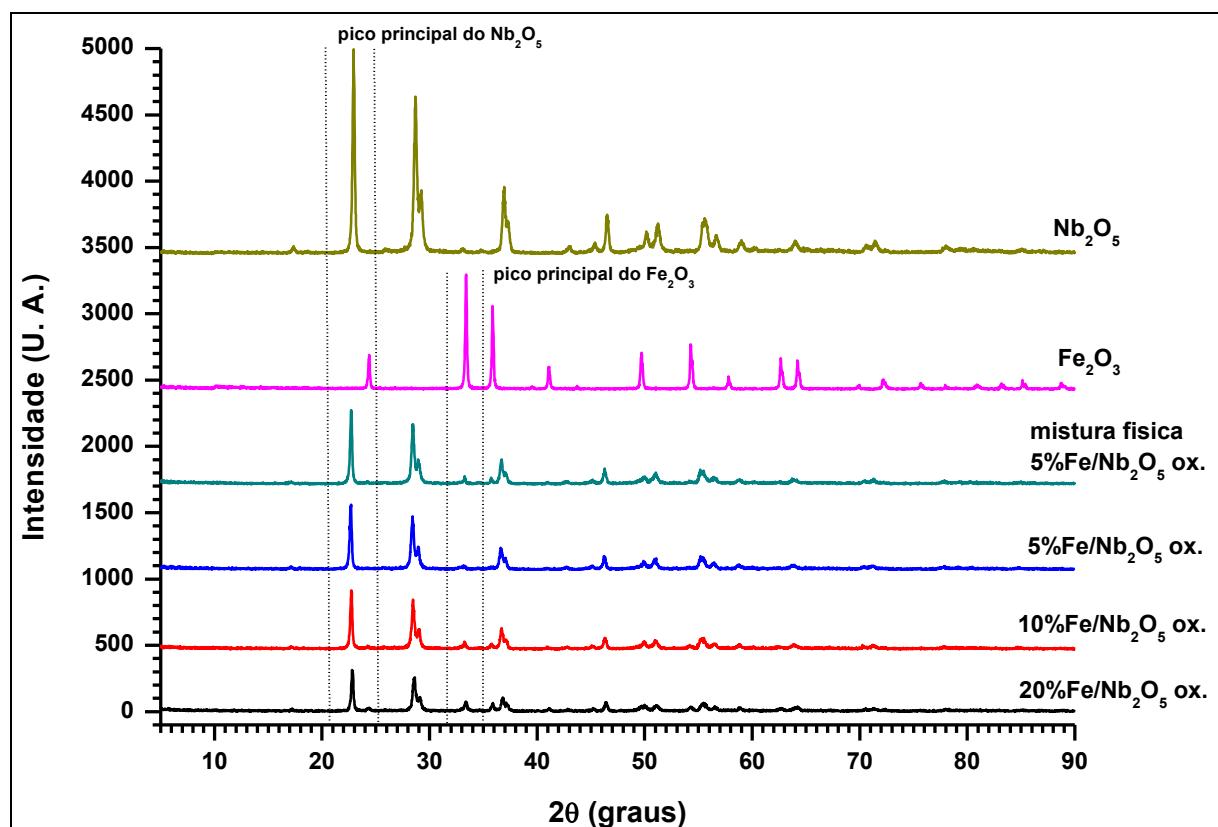


Figura 4.2 – Difratogramas de raios-x dos catalisadores e dos óxidos puros.

Nota-se que a intensidade do pico principal do Fe_2O_3 ($2\theta = 33,2^\circ$) na mistura física (5% Fe) é mais intensa do que no catalisador 5%Fe/Nb₂O₅, o que indica uma maior dispersão do ferro neste suporte, visto mais claramente na figura 4.3.

Além disso, verifica-se um pequeno deslocamento para ângulos maiores de alguns picos característicos do Fe_2O_3 . Isto pode indicar pequenas modificações dos parâmetros da rede cristalina deste óxido, o que é indicativo de uma interação significativa deste óxido com o suporte, levando a formação de um óxido misto FeNbO_x .

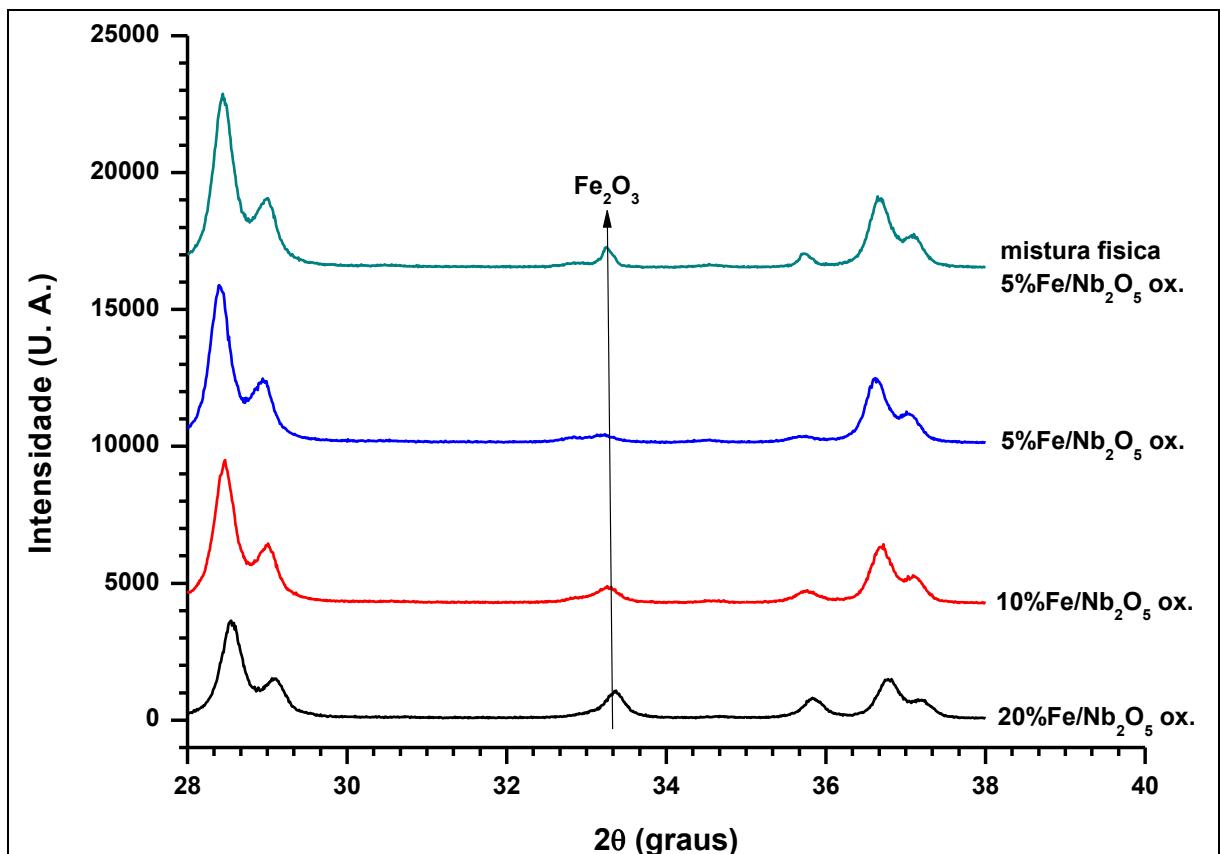


Figura 4.3 – Difratogramas na faixa 28°-38° dos catalisadores em sua fase óxida..

Os tamanhos dos cristalitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram calculados para os catalisadores na sua forma óxida, pela equação de *Debye-Scherrer*, utilizando a difração do plano principal, situado a $33,2^\circ$, são mostradas na tabela 4.2. Os catalisadores 5 e 10% Fe/Nb₂O₅ tiveram resultados aproximados para o tamanho de partícula, diferenciando do resultado obtido para o catalisador com teor de 20% de Fe, o qual obteve-se um crescimento no tamanho da partícula de hematita presente.

Tabela 4.2 – Tamanho da partícula de hematita presente nos catalisadores em sua fase óxida.

| Catalisadores | *TAMANHO DE PARTÍCULA (nm) | |
|---|--------------------------------|--|
| | Fe ₂ O ₃ | |
| Mistura física 5% Fe/Nb ₂ O ₅ óxida | 44,50 | |
| 5% Fe/Nb ₂ O ₅ óxida | 25,72 | |
| 10% Fe/Nb ₂ O ₅ óxida | 25,17 | |
| 20% Fe/Nb ₂ O ₅ óxida | 29,89 | |

* Tamanho de partícula calculado a partir das equações 3.6.

Verifica-se claramente que as bandas dos espectros de infravermelho dos catalisadores não são resultantes da adição simples das bandas dos óxidos mássicos presentes, principalmente aquelas situadas abaixo de 700 cm⁻¹. Isto demonstra a grande interação que o óxido de ferro tem com o suporte levando a deslocamentos e mudanças de intensidade das bandas existentes. Estas modificações são muito nítidas seja nos catalisadores com 10 e 20%Fe (bandas mais intensas do que no Nb₂O₅) ou no catalisador 5%Fe (bandas menos intensas), visto na figura 4.4.

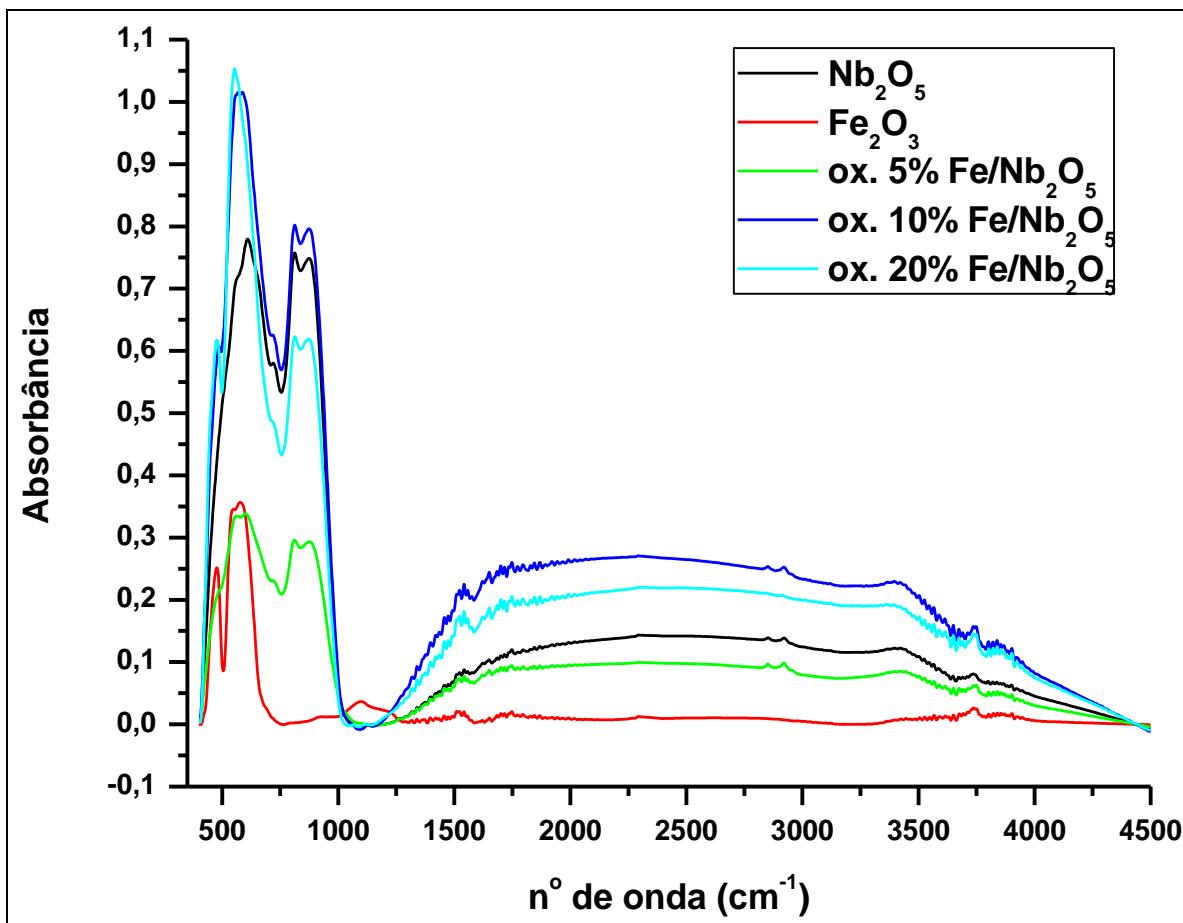


Figura 4.4 – Perfil infravermelho dos catalisadores em sua fase óxida.

Os espectros de Uv-Vis dos catalisadores calcinados e de uma mistura física entre $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (5% Fe mássico) são mostrados na figura 4.5. Tais espectros foram obtidos usando o Nb_2O_5 como “background”.

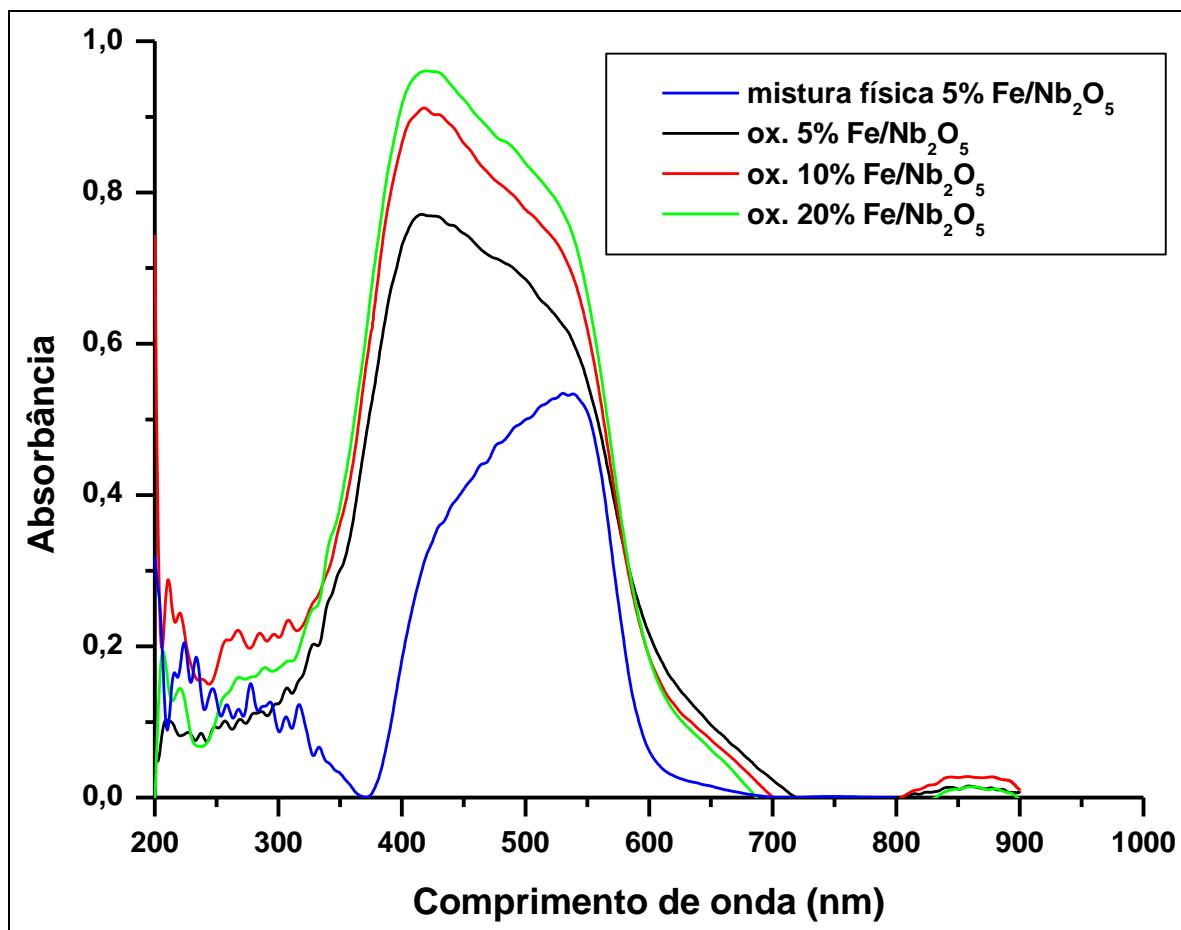


Figura 4.5 – Espectro Uv-Vis dos catalisadores em sua fase óxida.

O espectro da mistura física apresentou uma larga assimetria com pico principal em torno de 540 nm e um ombro em torno de 430 nm. Em geral, transições $t_1 \rightarrow t_2$ e $t_1 \rightarrow e$, próprias de íons Fe^{3+} , são esperadas também para aglomerados de espécies Fe_xO_y , tal como no óxido contendo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Espectro semelhante também foi observado por KUMAR *et al.* (2004), para este mesmo óxido mássico.

Todavia, o espectro do catalisador 5%Fe/ Nb_2O_5 , é bastante diferente daquele da mistura física com mesmo teor de ferro. A mesma faixa de espectro é observada (350-650 nm); porém, mais acentuado em torno de 425 nm e um ombro em torno de 530 nm. Este resultado demonstra que, espécies Fe_2O_3 estão dispersas no suporte, pois menor comprimento de onda significa um número menor de unidades do óxido no “cluster”. Além disso, os íons Fe^{3+} podem estar fortemente interagidos com o suporte formando espécies Fe_xO_y .

O aumento do teor de ferro para 10%, catalisador 10%Fe/Nb₂O₅, faz com que a banda a 425 nm fique mais intensa e com o ombro a 530 nm, menos acentuado. Nota-se também, que a mesma faixa de espectro é observada, assim como para o espectro do catalisador 20%Fe/Nb₂O₅. Contudo, para este último catalisador, é observado um alargamento do pico, na mesma faixa. Isto pode ser devido ao crescimento das partículas Fe_xO_y, especialmente Fe₂O₃, na superfície.

Para verificarmos o efeito da redução ou ativação do catalisador para a SFT, analisou-se num primeiro momento, a evolução do espectro Uv-Vis dos catalisadores após a redução a 400 °C, num processo semelhante àquele antes da reação. Comparando-se a fase óxida versus a fase reduzida a 400 °C (figura 4.6), pôde-se verificar que na fase reduzida, a faixa de comprimento de onda anterior se alarga, deslocando-se para comprimentos maiores, além de diminuir a intensidade drasticamente. Por outro lado, verifica-se o favorecimento de bandas intensas e deslocadas em torno de 220, 230, 270, 280 e ombro a 300 nm.

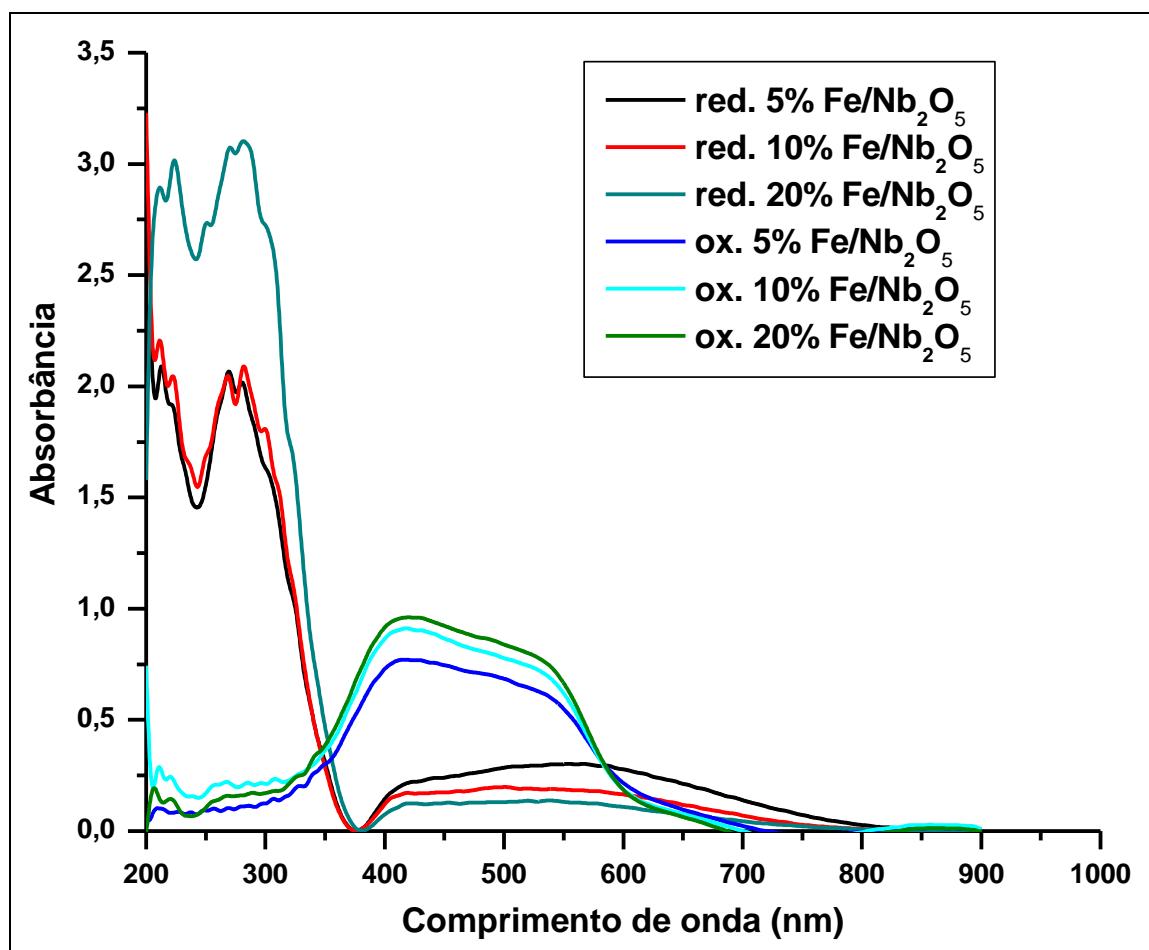


Figura 4.6 – Espectro Uv-Vis dos catalisadores reduzidos a 400 °C. .

De acordo com KUMAR *et al.* (2004), a princípio, duas transições de transferência de carga (TC) ligante para metal, $t_1 \rightarrow t_2$ e $t_1 \rightarrow e$, são previstas para o íons Fe³⁺. Para sítios

isolados de Fe^{3+} , bandas abaixo de 300 nm são observadas, onde a posição particular dependerá do número de ligantes. Assim, íons Fe^{3+} tetraedricamente coordenados isomorficamente em óxidos mistos de Fe e SiO_2 , levam ao aparecimento de bandas de TC a 215 e 241 nm. Enquanto que bandas de TC de sítios Fe^{3+} isolados octaédricamente coordenados em Al_2O_3 são detectados a 278 nm. Os autores atribuíram as bandas observadas a 228 e 250 nm, à bandas de Fe^{3+} com coordenação média entre 4 e 6. Logo, este resultado de Uv-Vis obtido demonstra que durante o processo de redução, as espécies de Fe^{3+} em Fe_xO_y , antes e “clusters”, são segregadas e incorporadas octaédricamente a espécies óxidas de nióbio na superfície. Esta interação pode fomentar a redução do próprio Nb.

Devido a este interessante resultado, fez-se um estudo posterior a fim de analisar a evolução das espécies de ferro em todos os catalisadores para outras temperaturas de redução. Verifica-se pela figura 4.7 que, esta transformação observada foi mais intensa com catalisador de menor teor de ferro e a temperatura de redução mais elevada. Todavia, devido ao provável processo de re-oxidação da superfície dos catalisadores, não puderam ser obtidos. É conveniente que se faça no futuro, análises “*in-situ*” ou uma passivação branda após a redução

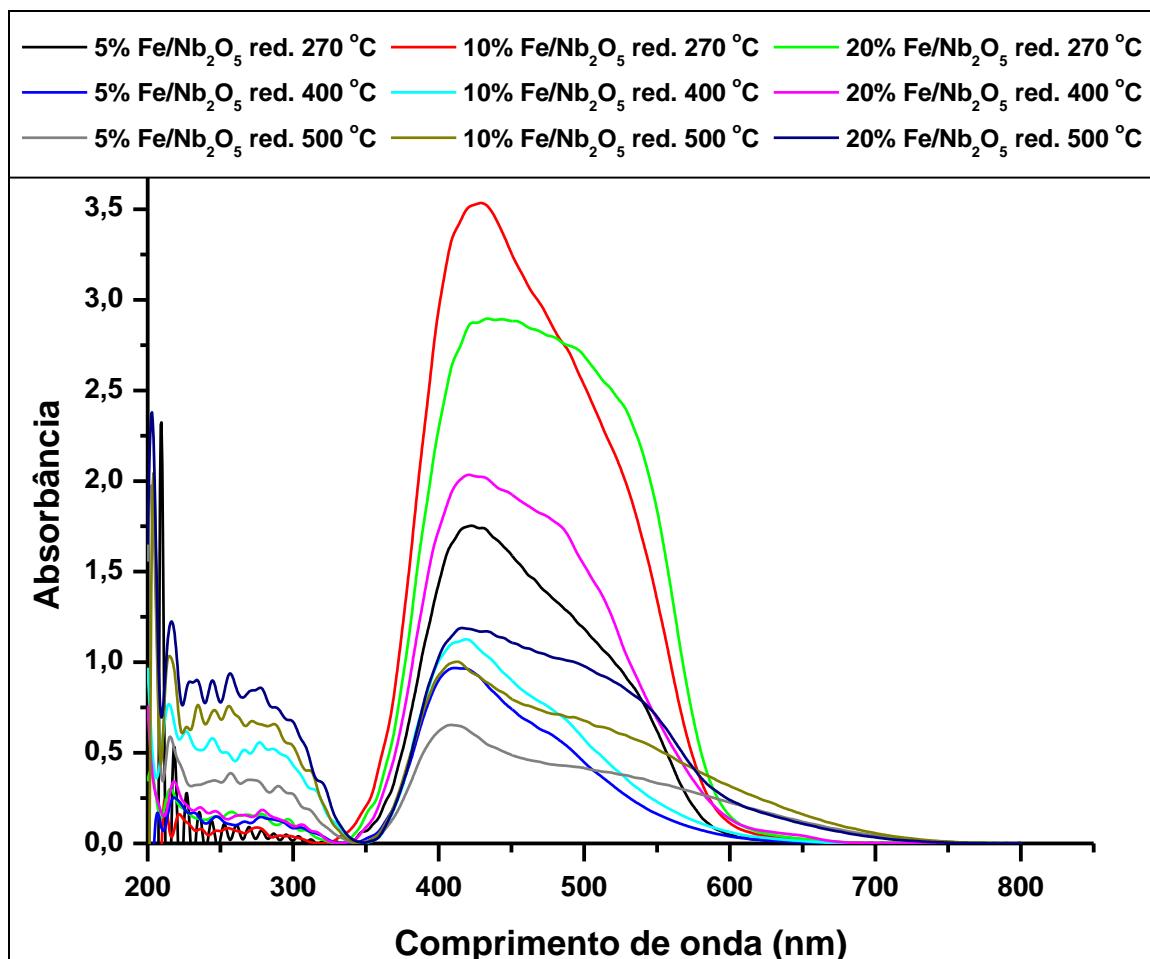


Figura 4.7 – Espectro Uv-Vis dos catalisadores na fase reduzida.

Essa evolução do processo de redução dos catalisadores estudados, observada nos espectros Uv-Vis dos catalisadores, após a redução, é corroborado após análise de difração de raios-x dos catalisadores reduzidos a diferentes temperaturas. As bandas observadas nos espectros das amostras restantes provavelmente de interações entre espécies Fe_xO_y com o Nb_2O_5 , sofrem uma diminuição contínua com a temperatura de redução, sendo mais intensa em teor de ferro e temperaturas de redução maiores.

Esta evolução das espécies com a temperatura de redução foi observada mediante DRX, vide figuras 4.8 e 4.9. Observa-se que, à medida que a temperatura de redução aumenta, a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ representada principalmente pelo pico $2\theta = 33,2^\circ$, vai diminuindo de intensidade e se deslocando para ângulos menores. Em contrapartida, picos desconhecidos, numa faixa entre $30 < 2\theta < 32$ ($2\theta = 30,3^\circ$ e $2\theta = 31,5^\circ$) são formados, cujas intensidades aumentam drasticamente com a temperatura de redução e com teor de ferro. Todavia, estes picos novos são mais intensos no catalisador 10%Fe do que no catalisador 20%Fe.

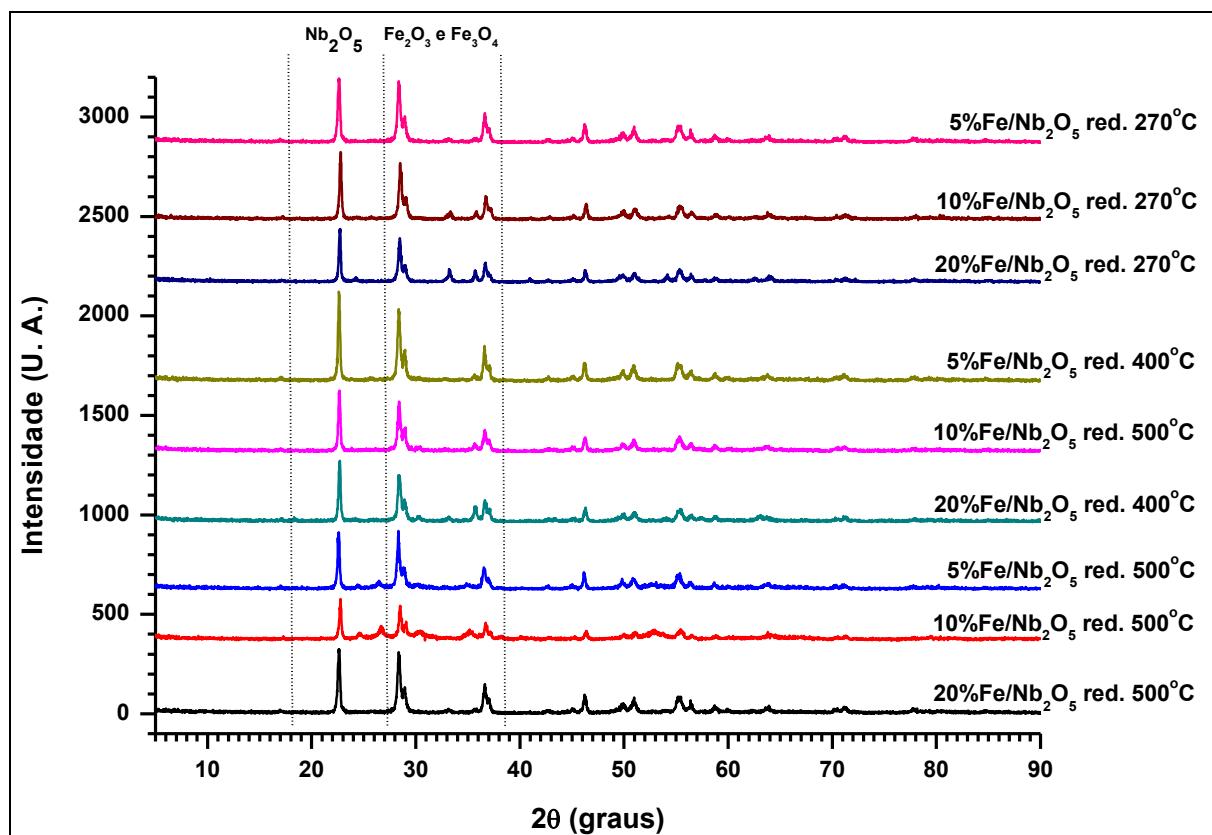


Figura 4.8 – Difratogramas de raios-x completos dos catalisadores em sua fase reduzida.

Observa-se ainda o aparecimento de picos em torno de $2\theta = 30,1^\circ$; $35,1^\circ$; $37,1^\circ$; $43,1^\circ$; e $62,6^\circ$; principalmente, no catalisador 20%Fe, após redução a 500°C ... isto se deve à formação de espécies Fe_3O_4 . Traços de FeO ($2\theta = 42,1^\circ$) também podem ser observados para o mesmo catalisador após redução a 500°C .

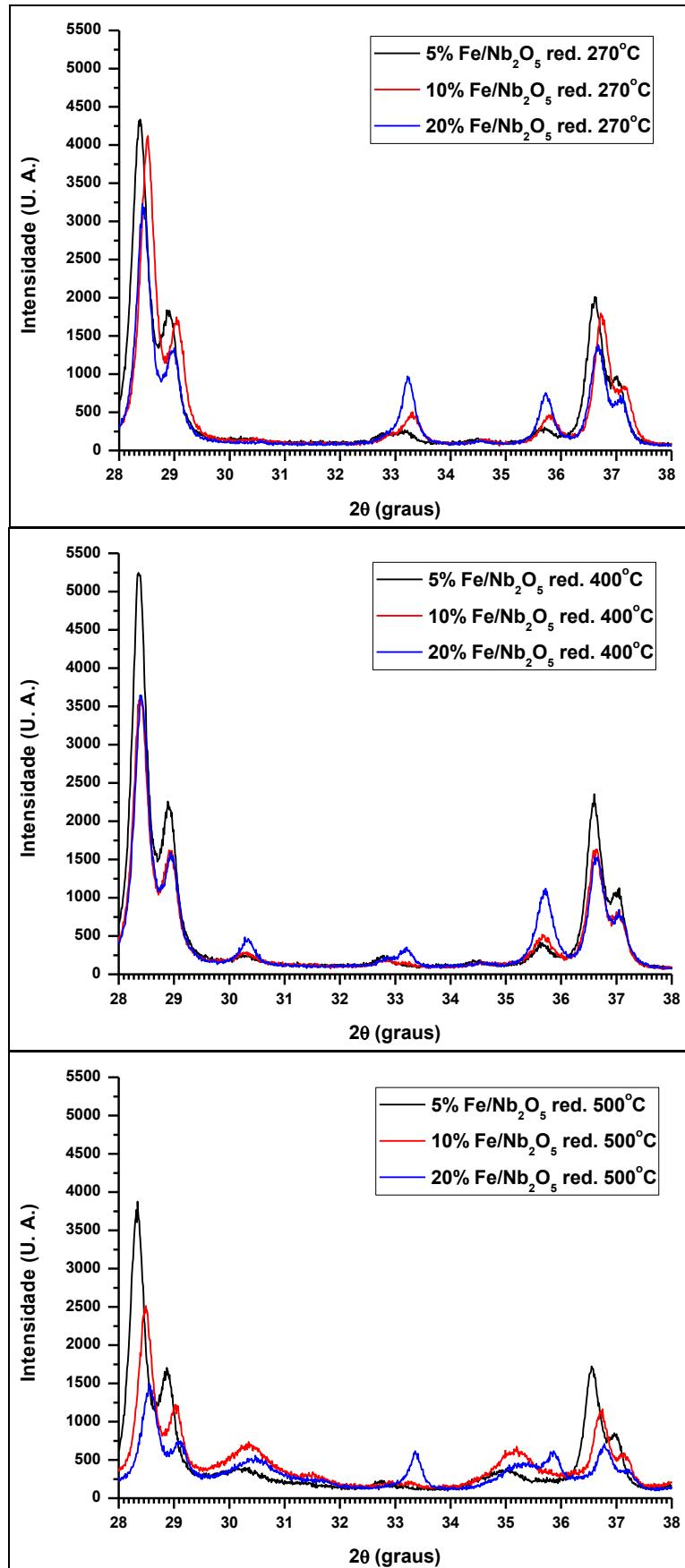


Figura 4.9 – Difratogramas de raios-x da faixa 28-38° dos catalisadores em sua fase reduzida.

Os tamanhos dos cristalitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, também foram calculados para os catalisadores na sua forma reduzida, pela equação de *Debye-Scherrer*, utilizando a difração do plano principal, situado a $33,2^\circ$, bem como a possível dispersão dos sítios metálicos, são mostradas na tabela 4.3. Observou-se que, à medida que se aumentou tanto a temperatura de redução, como também o teor de ferro, houve também um crescimento gradativo no tamanho de partícula.

Tabela 4.3 – Tamanho de partícula dos catalisadores na fase reduzida, e provável dispersão.

| Catalisadores | *TAMANHO DE PARTÍCULA (nm) | **Dispersão dos sítios metálicos de Fe (%) |
|--|--------------------------------|--|
| | Fe ₂ O ₃ | Fe ^o |
| 5%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 270°C | 24,05 | 18,76 |
| 10%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 270°C | 24,32 | 18,97 |
| 20%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 270°C | 31,80 | 24,80 |
| 5%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 400°C | 28,52 | 22,25 |
| 10%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 400°C | 24,04 | 18,75 |
| 20%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 400°C | 26,33 | 20,54 |
| 5%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 500°C | 33,41 | 26,06 |
| 10%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 500°C | 29,96 | 23,37 |
| 20%Fe/Nb ₂ O ₅ reduzido 500°C | 31,65 | 24,68 |

* Tamanho de partícula calculado a partir das equações 3.6 e 3.7;

** dispersão dos sítios metálicos de Fe, calculada a partir da equação 3.9.

CAGNOLI *et al.* (2007), estudaram a evolução das espécies de ferro com a temperatura de redução em catalisador 5%Fe/Nb₂O₅. Os autores verificaram através de espectroscopia Mössbauer, a presença de α -Fe₂O₃ (64% do ferro presente). O restante do ferro estaria em espécies Fe difundidas na rede do Nb₂O₅, genericamente representadas por Fe_(1-x/3)Nb_(1+x/3)O₄ ($0 \leq x \leq 1$), e, levando-se em conta que a amostra foi preparada em atmosfera oxidante, o valor de “X” deverá ser zero. Assim, espécies Fe³⁺Nb⁵⁺O₃, até Fe²⁺Nb⁵⁺O₆ estariam representadas. Após a redução do catalisador a 500 °C, espécies de Fe° e Fe²⁺, na forma de FeNb₂O₆, são verificadas por espectroscopia Mössbauer. A última, provavelmente formada pela migração do Fe³⁺ para Nb₂O₅, durante o processo de redução.

O estudo sobre as características do catalisador Fe/Nb₂O₅, seguiu-se para a última etapa de caracterização, RSTP – Reação superficial à Temperatura Programada, a fim de observarmos/provarmos a existência do efeito SMSI nestes catalisadores. Primeiramente avaliou-se a influência da temperatura de redução, utilizando o catalisador com teor de 5% de Fe, observando-se os consumos de H₂ e CO durante a RSTP (figuras 4.10 e 4.11).

Verificou-se que, com o aumento da temperatura de redução, ocorreu a queda no consumo da carga reacional H₂/CO = 2, bem como a diminuição no sinal de formação dos produtos obtidos durante a caracterização. Sendo corroborado pelas figuras 4.12, 4.13. 4.14, 4.15 e 4.16, as quais mostram nestas condições a formação de CO₂, CH₄, H₂O, C₂H₄, C₂H₆.

O aumento da temperatura de redução, também causou um alargamento no pico de consumo ou formação, diminuindo sua intensidade, deslocando-se para temperaturas maiores. Esta queda na atividade indica a presença do efeito SMSI (efeito de interação suporte-metal), o qual de acordo com CAGNOLI *et al.* (2007), leva a um bloqueio e diluição da superfície ativa, modificando a atividade e o comportamento seletivo do sistema Fe/Nb₂O₅ em reação SFT.

Tais resultados são mais conclusivos quando verificamos o crescimento do tamanho de partícula, observando-se o decréscimo na dispersão dos sítios ativos de Fe devido ao aumento na temperatura de redução, vide tabela 4.3.

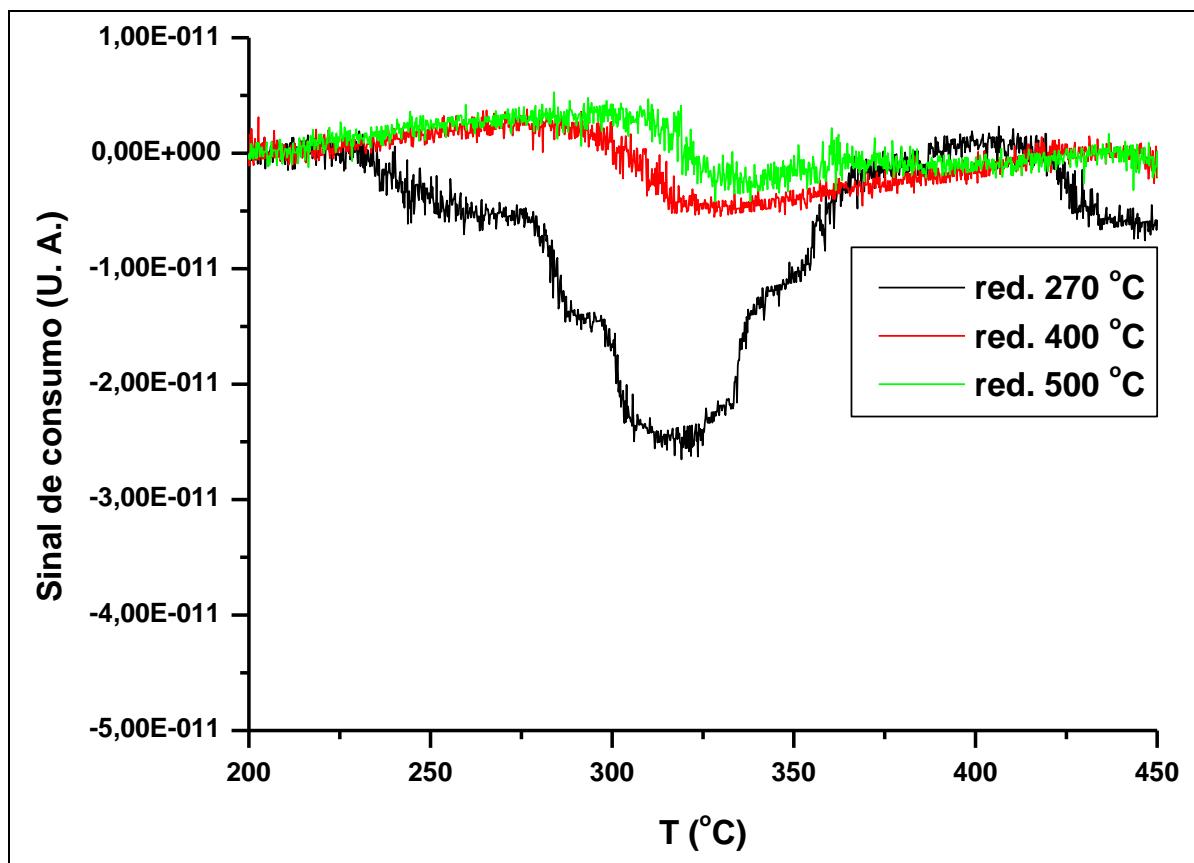


Figura 4.10 – RSTP do consumo de H_2 , acompanhando $m/z = 2$, comparando a temperatura de redução.

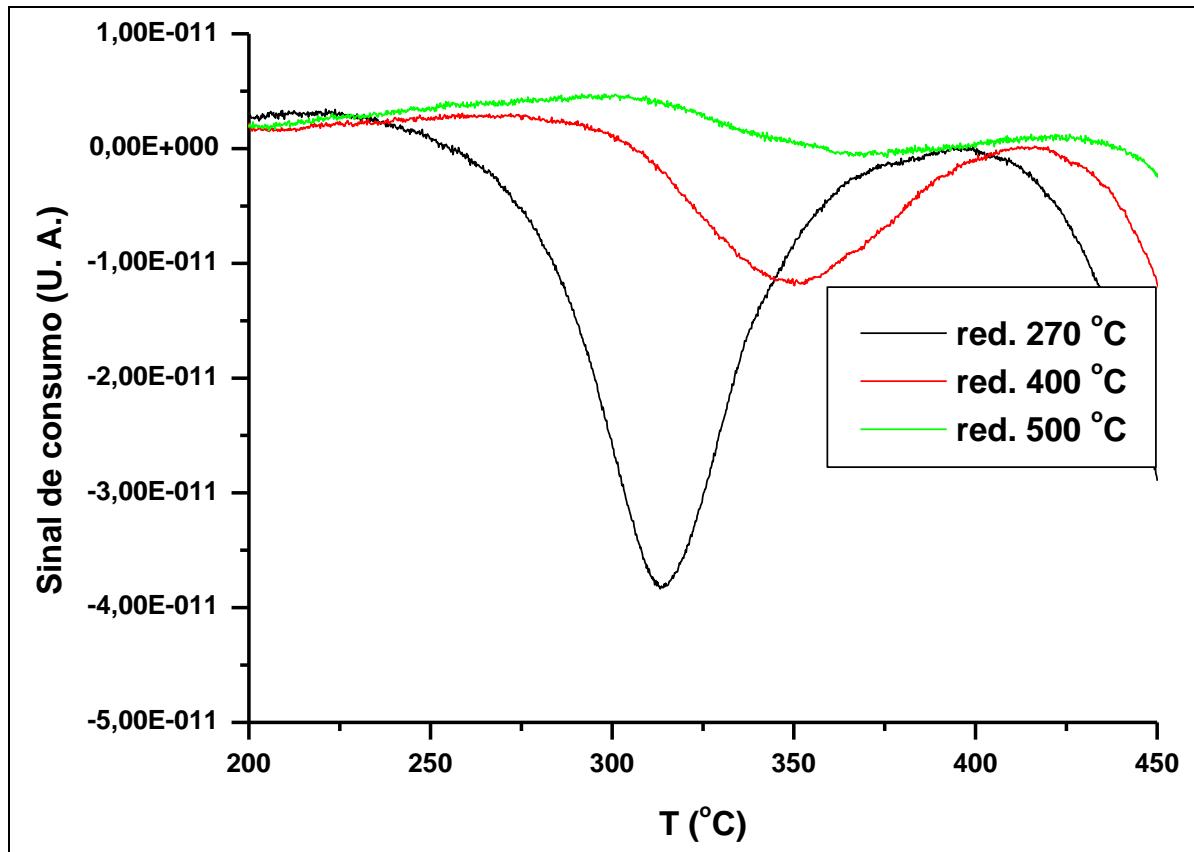


Figura 4.11 – RSTP do consumo de CO , acompanhando $m/z = 28$, comparando a temperatura de redução.

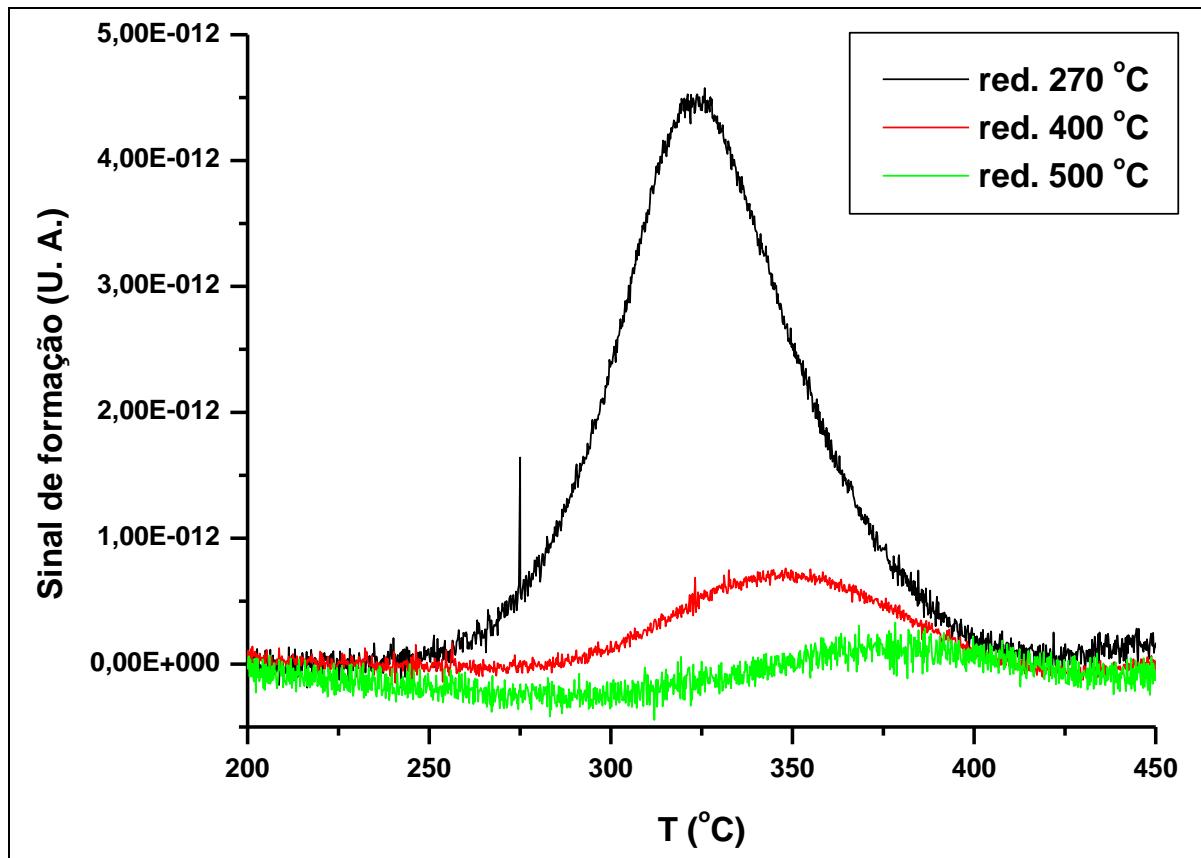


Figura 4.12 – RSTP da formação de CH_4 , acompanhando m/z = 15, comparando a temperatura de redução.

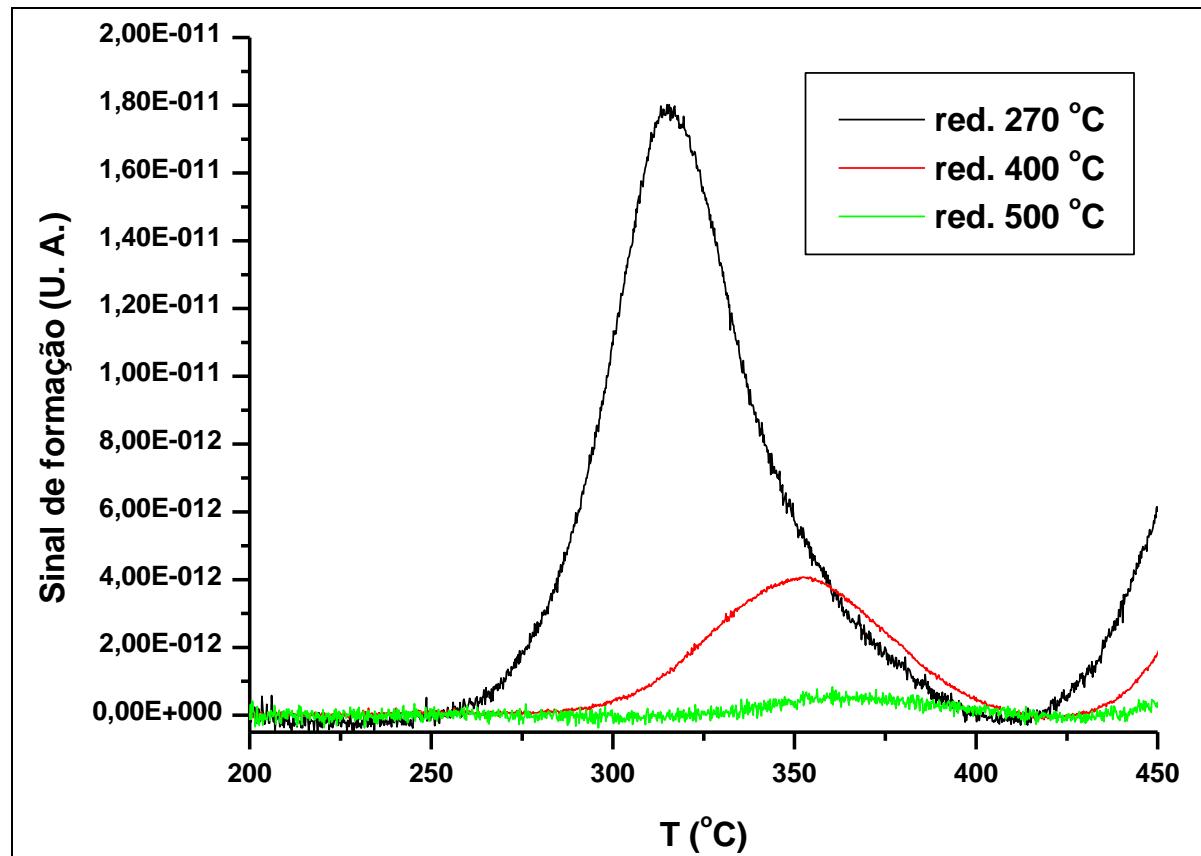


Figura 4.13 – RSTP da formação de CO_2 , acompanhando m/z = 44, comparando a temperatura de redução.

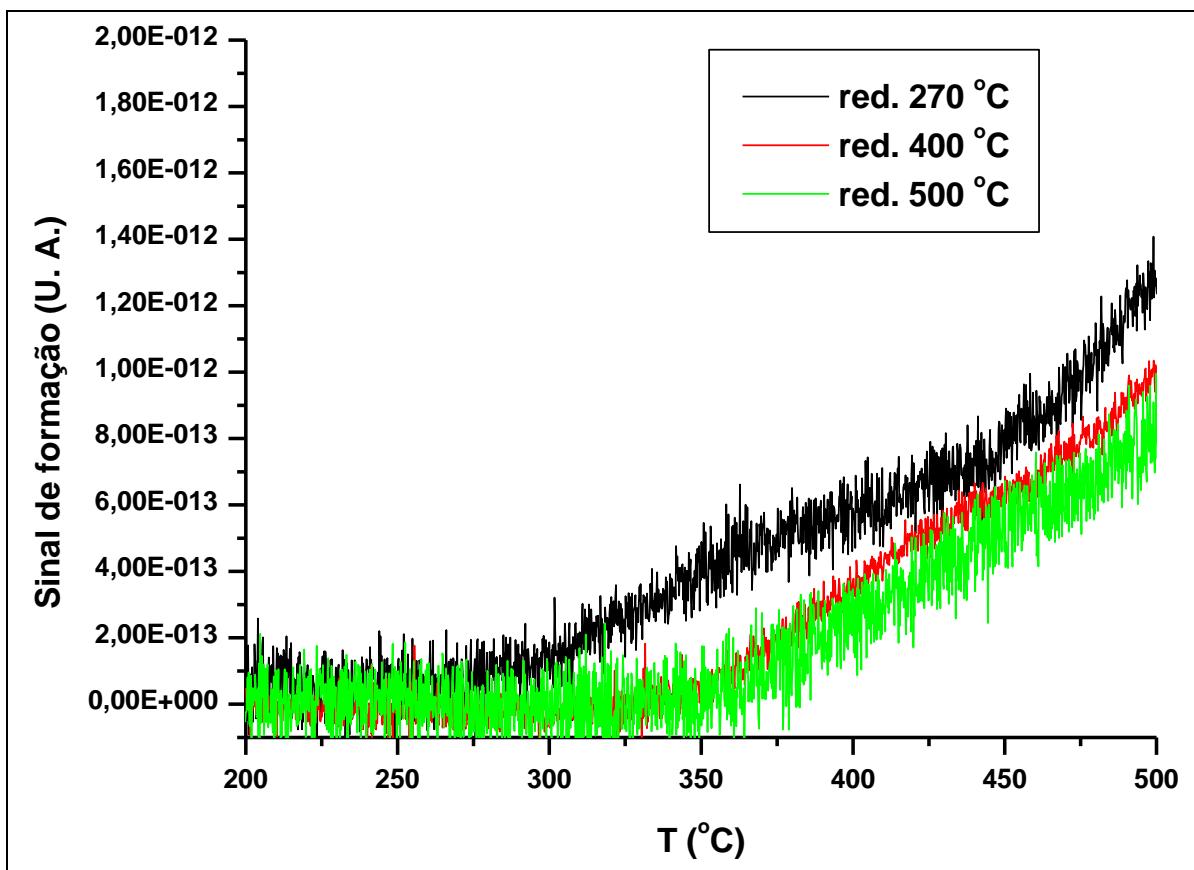


Figura 4.14 – RSTP da formação de H_2O , acompanhando $m/z = 17$, comparando a temperatura de redução.

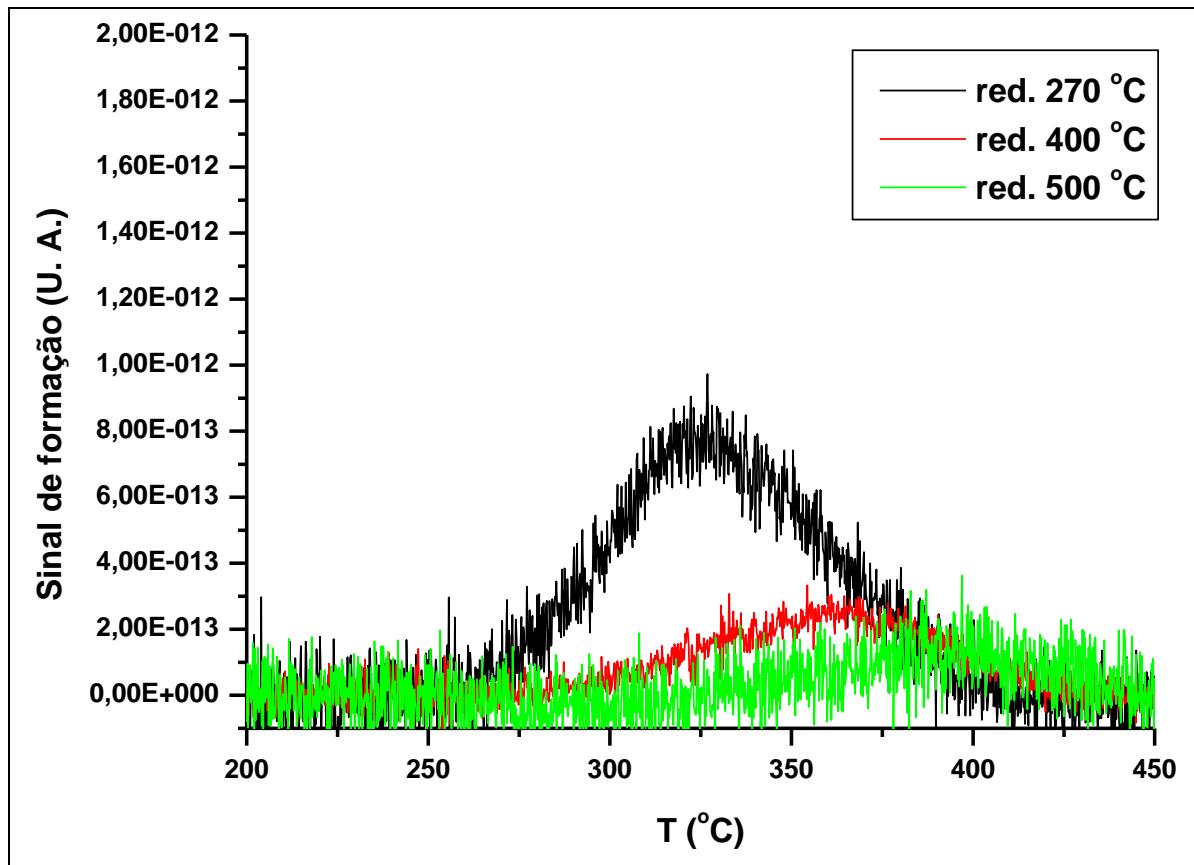


Figura 4.15 – RSTP da formação de C_2H_4 , acompanhando $m/z = 26$, comparando a temperatura de redução.

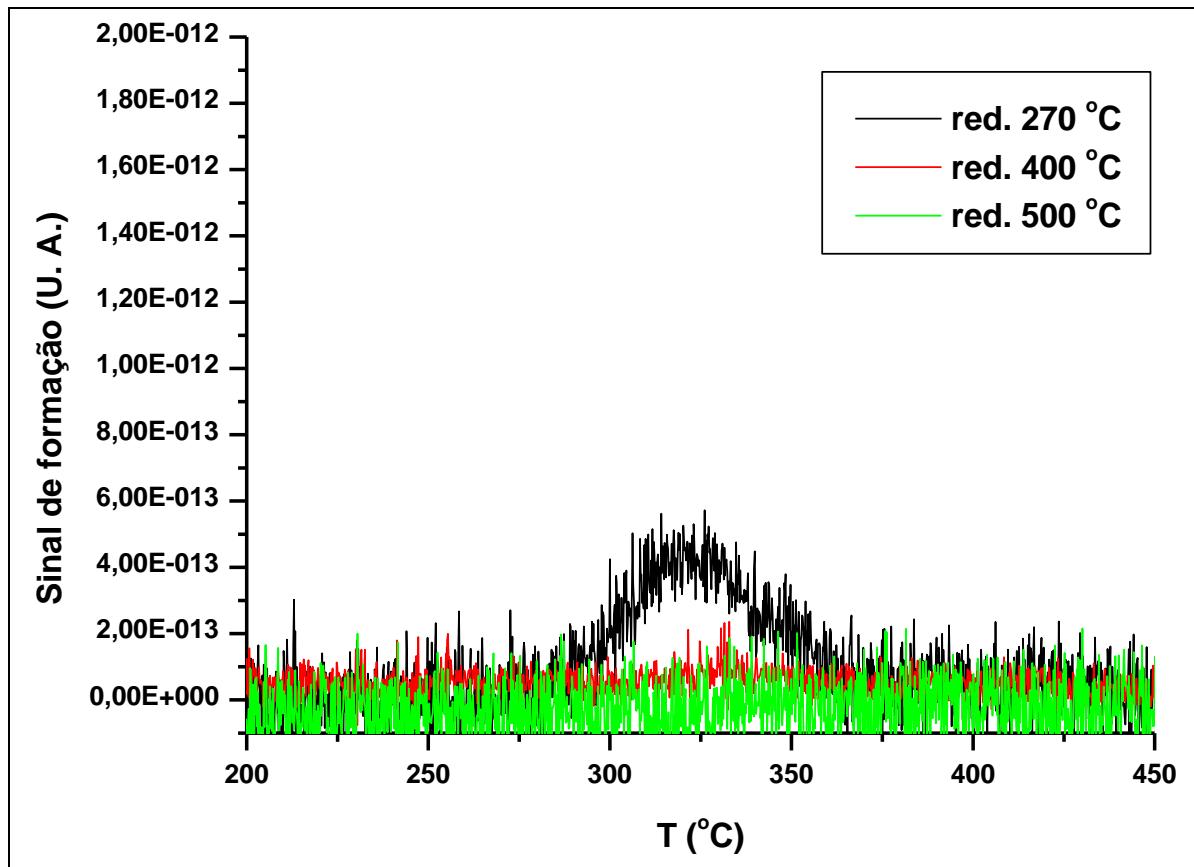
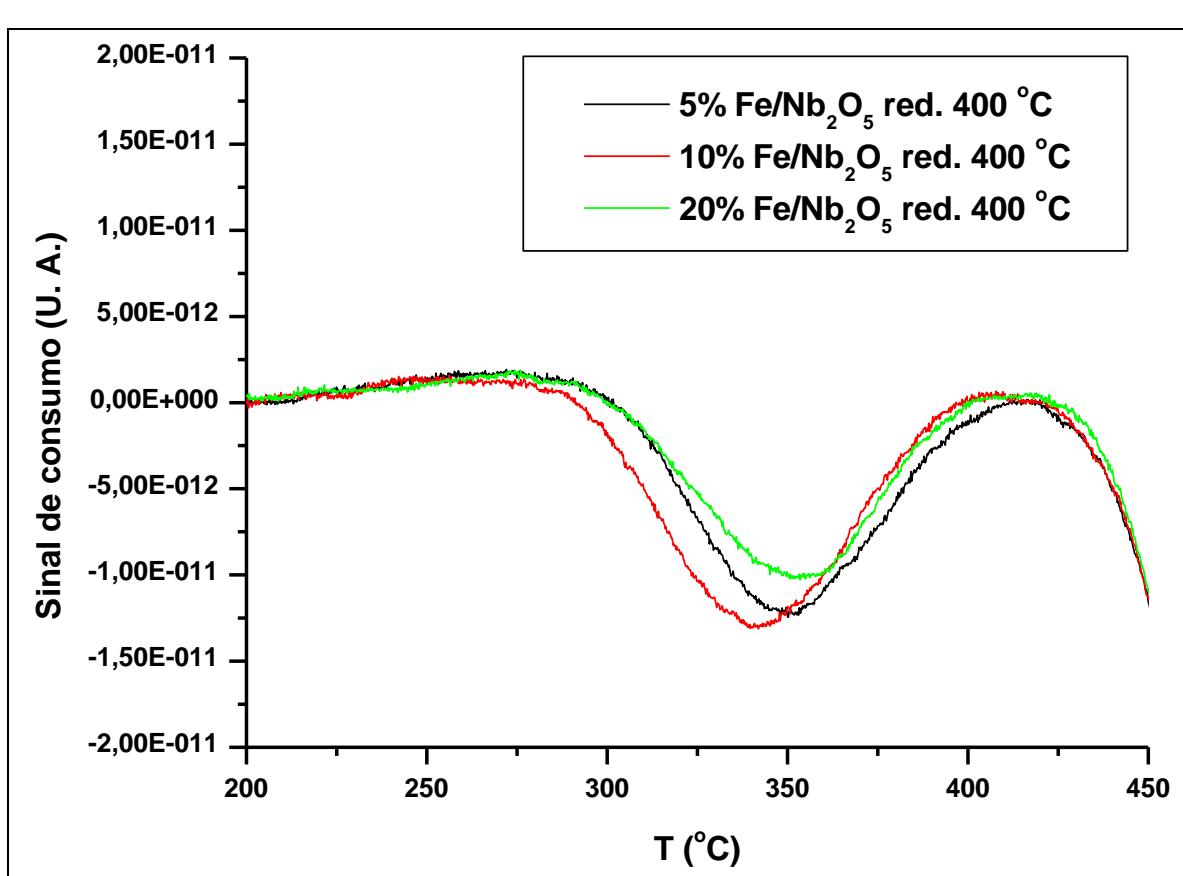
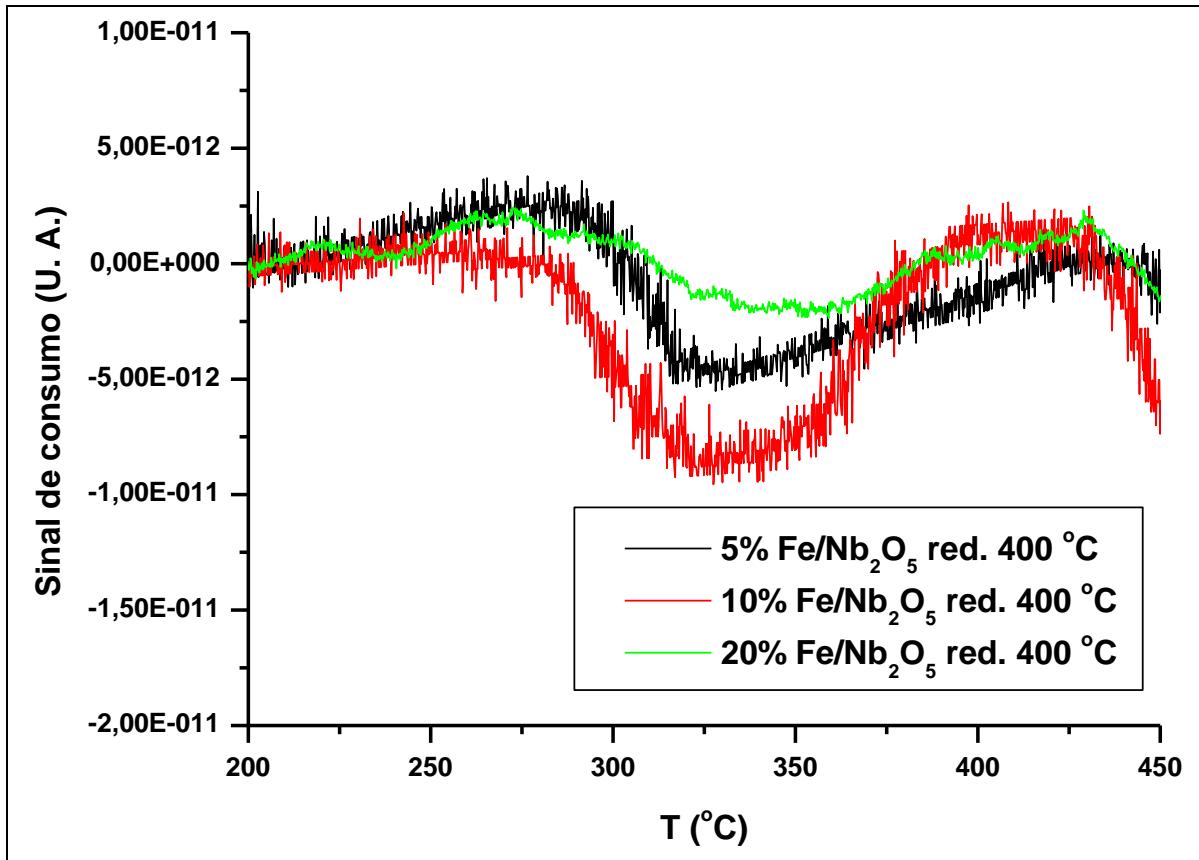


Figura 4.16 – RSTP da formação de C_2H_6 , acompanhando $m/z = 30$, comparando a temperatura de redução.

Avaliando a influência do teor de Fe nos catalisadores com a seguinte técnica de caracterização, pôde-se observar que, o efeito SMSI é atenuado à medida que diminui o teor de Fe no catalisador, bem como, em detrimento da diminuição no tamanho de partícula de Fe_2O_3 .

Neste caso, o tamanho de partícula influenciou a favor desta interação do metal com o suporte, visto que à medida que se aumentou o teor de Fe nos catalisadores, houve um declínio na atividade catalítica, efeito observado pela queda no consumo de H_2 e CO (figuras 4.17 e 4.18) e pela diminuição na intensidade dos picos que identificam a formação de CO_2 , CH_4 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6 (figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23).

Os perfis de consumo e formação dos catalisadores com teores de 5 e 10% de $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram equivalentes, diferenciando pelo pequeno deslocamento ocorrido nos picos para o catalisador 5%. O catalisador com teor de 20% obteve picos de consumo e formação com menor intensidade e maior deslocamento para temperaturas maiores, evidenciando a maior interação do metal com o suporte (efeito SMSI).



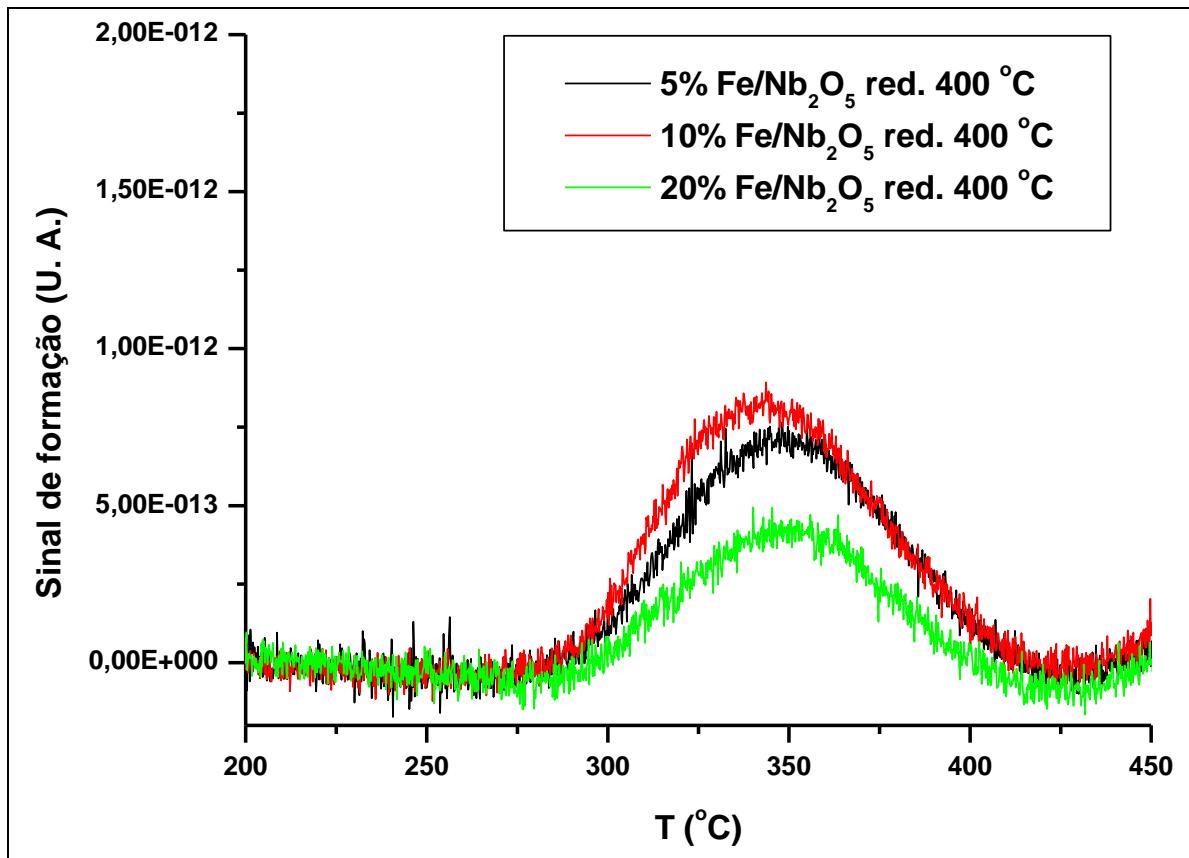


Figura 4.19 – RSTP da formação de CH_4 , acompanhando m/z = 15, comparando o teor de ferro.

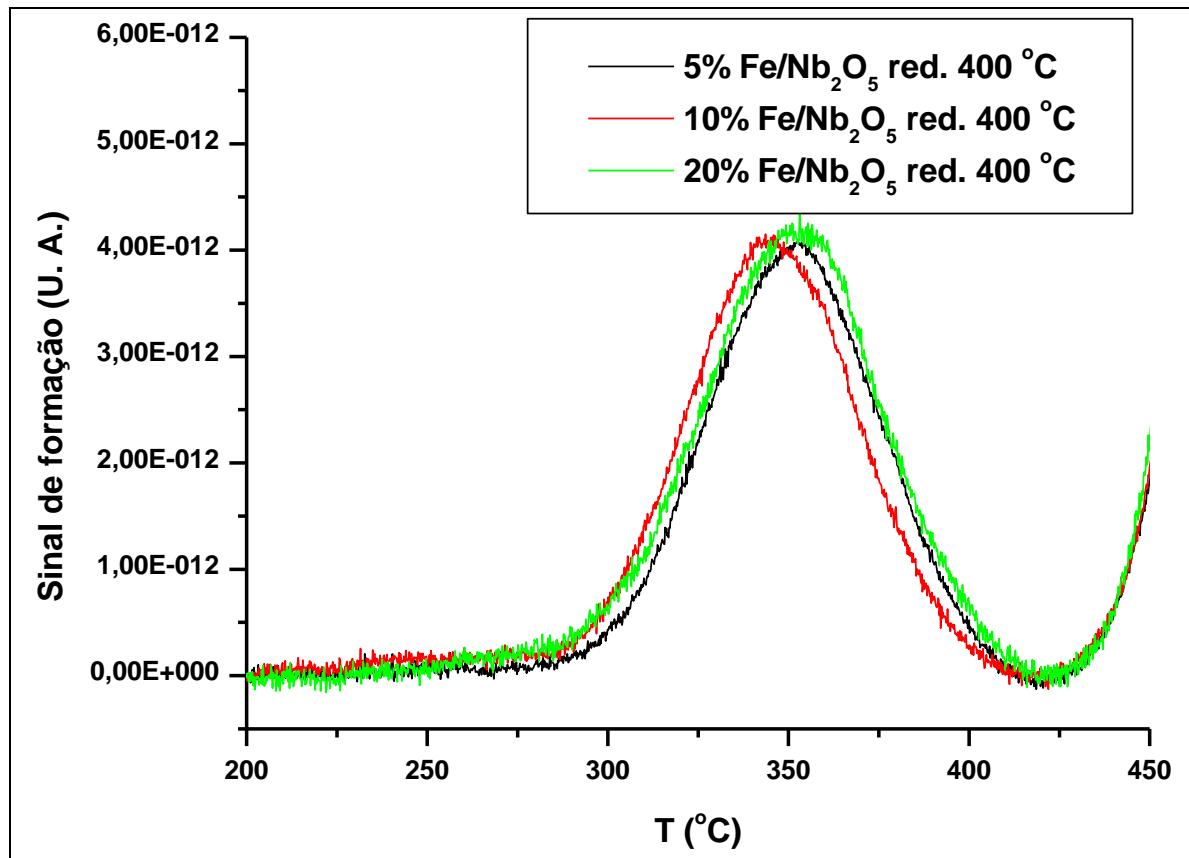


Figura 4.20 – RSTP da formação de CO_2 , acompanhando m/z = 44, comparando o teor de ferro.

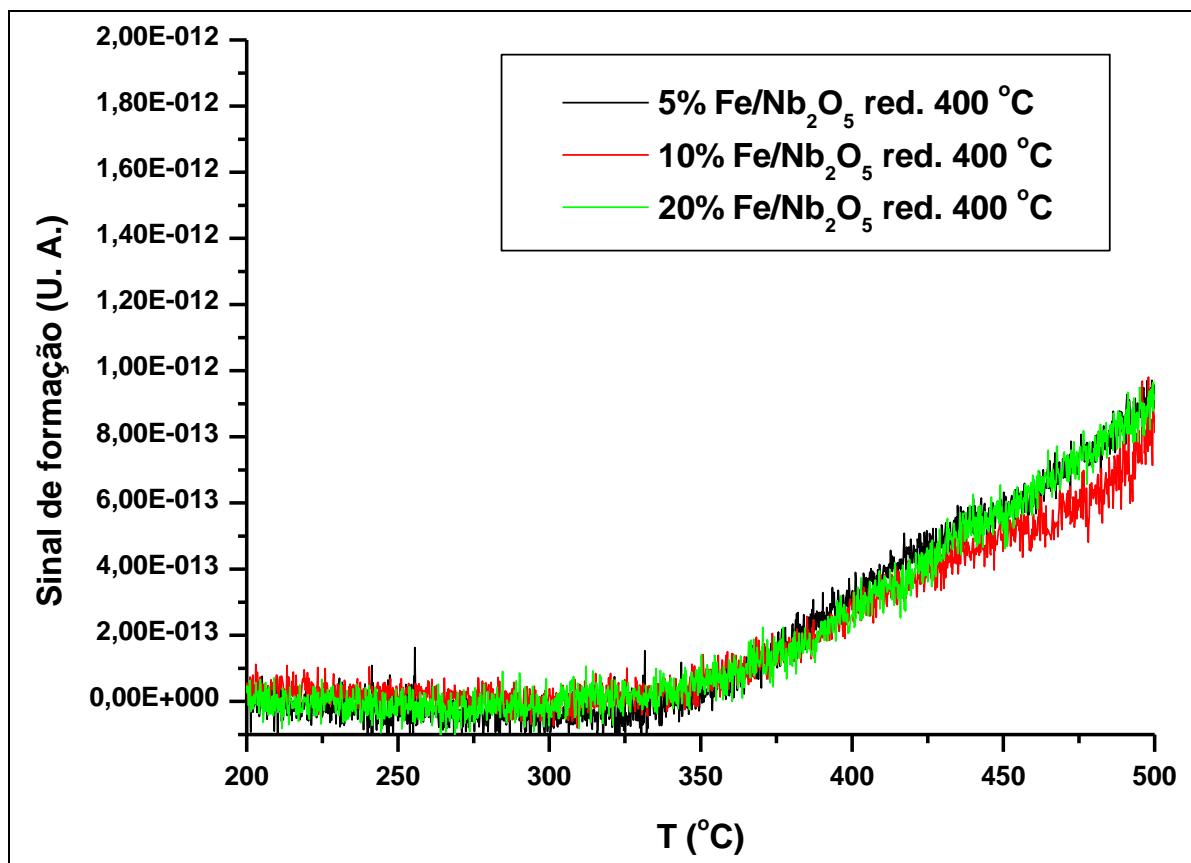


Figura 4.21 – RSTP da formação de H_2O , acompanhando m/z = 17, comparando o teor de ferro.

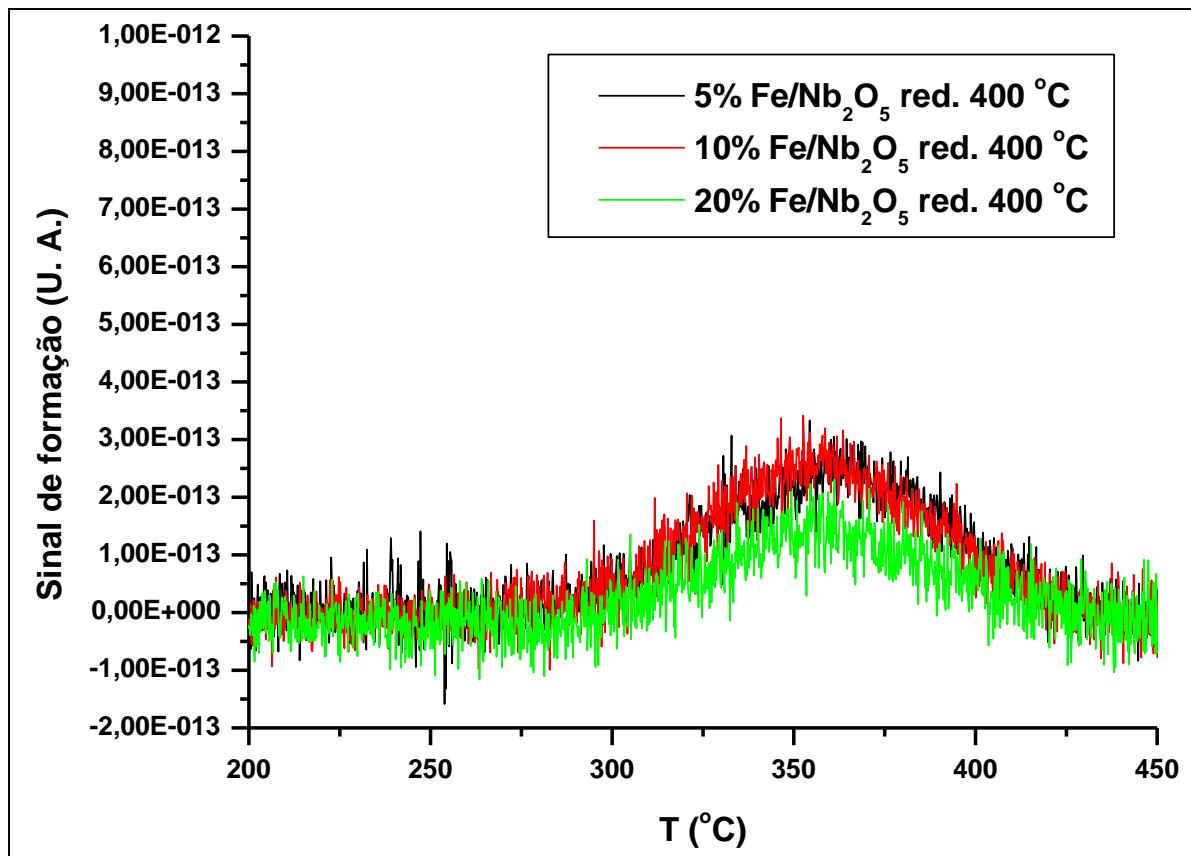


Figura 4.22 – RSTP da formação de C_2H_4 , acompanhando m/z = 26, comparando o teor de ferro.

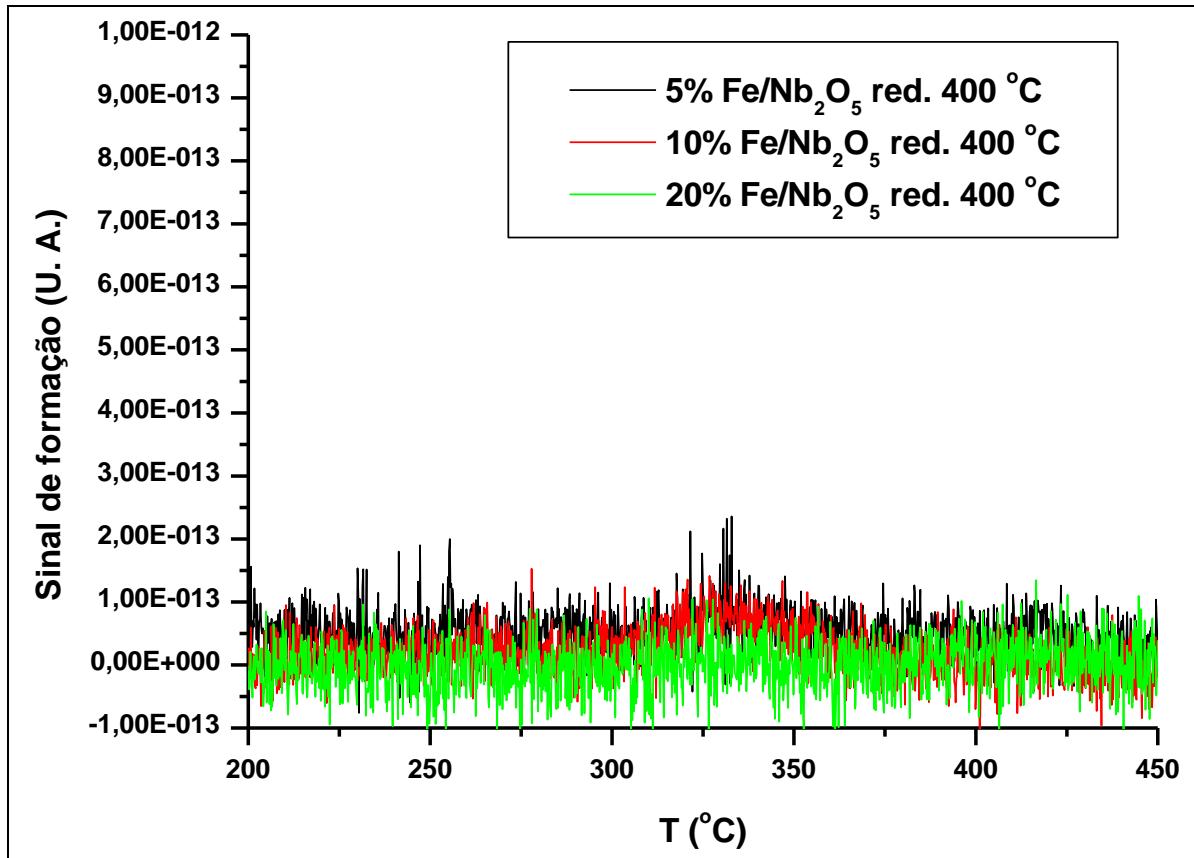


Figura 4.23 – RSTP da formação de C_2H_6 , acompanhando $m/z = 30$, comparando o teor de ferro.

Entende-se que, a diminuição do consumo de CO verificado nos perfis de RSTP é, provavelmente, devido à desativação e a formação de coque, como descrito por MENDES *et al.* (2005), estudando catalisadores Co/ Nb_2O_5 . A técnica RSTP apoiada pelos resultados das outras técnicas de caracterização demonstrou um comportamento transitório dos catalisadores Fe/ Nb_2O_5 em diferentes teores mássicos de Fe, indicando um processo dinâmico sequencial de desativação e ativação dos catalisadores.

4.2. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram desenvolvidos e realizados analisando os seguintes fatores que influenciam na atividade catalítica e seletividade do catalisador Fe/ Nb_2O_5 , seguindo a seguinte ordem para discussão dos resultados: temperatura de redução, teor de ferro presente nos catalisadores, e, GHSV e temperatura reacional.

4.2.1. Influência da temperatura de redução

Com o aumento da temperatura de redução, esperava-se a queda na conversão de CO (X_{CO}), consequentemente também na atividade catalítica, a qual continuou constante, visto na figura 4.24 e tabela 4.4, efeito contrário aos resultados obtidos por CAGNOLI *et al.* (2007).

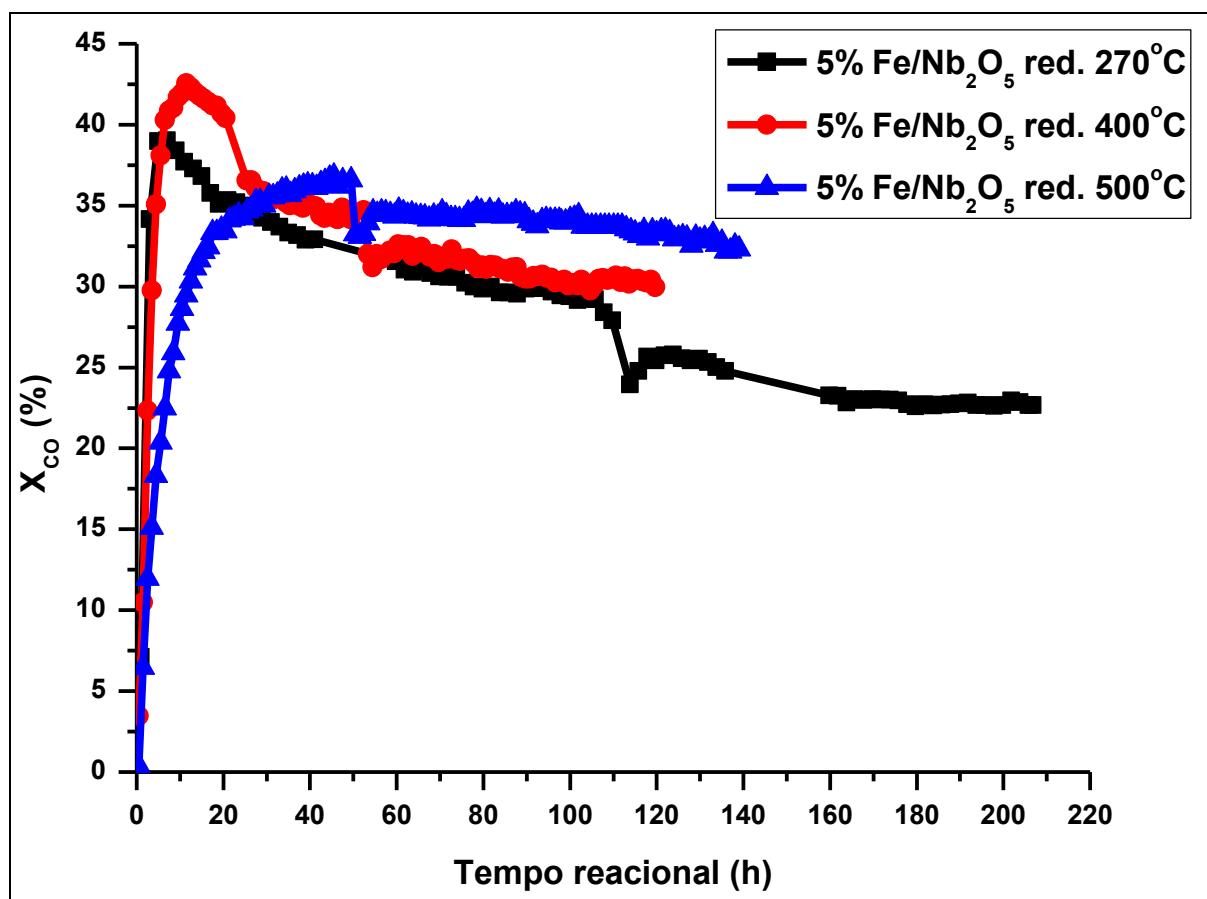


Figura 4.24 – Conversão de CO ao longo do tempo reacional / influência da temperatura de redução.

A estabilização da reação no seu estado pseudo-estacionário, ocorreu na seguinte ordem: red. 500 °C → red. 400 °C → red. 270 °C, indicando que com o aumento da temperatura de redução, também proporcionou uma maior redutibilidade para as fases Fe₃O₄ (magnetita) e Fe°, no catalisador 5%Fe/Nb₂O₅, sendo verificada a presença destes por DRX (figura 4.9).

A maior presença de partículas de magnetita com a elevação da temperatura de redução, o que favoreceu no crescimento da seletividade para CO₂, evidenciando que também ocorre a reação de WGS (deslocamento gás d' água) para produção de H₂.

Tabela 4.4 – Influência da temperatura de redução: resultados para a fase estacionária (cat. 5% Fe/Nb₂O₅, red. com H₂ por 24h, T_{reacão} = 270 °C, P = 20 bar, GHSV = 35,39 min⁻¹).

| T _{redução} (°C) | - r _{CO} (mol _{CO} /g _{Fe.h}) | X _{CO} (%) | SELETIVIDADES (%) | | | | | | | | *α |
|------------------------------|--|------------------------|-------------------|-----------------|---|--|--|---|--|------------------|------|
| | | | CH ₄ | CO ₂ | C ₂ -C ₄ (alcanos) | C ₂ -C ₄ (olefinas) | C ₁ -C ₆ (oxigenados) | C ₅ -C ₁₁ (gasolina) | C ₁₂ -C ₁₉ (diesel) | C ₂₀₊ | |
| 270 | 7,5E-02 | 23,6 | 16,3 | 7,2 | 18,7 | 5,6 | 4,4 | 18,1 | 2,2 | 27,5 | 0,66 |
| 400 | 11,1E-02 | 31,1 | 12,7 | 8,9 | 21,9 | 5,8 | 1,2 | 27,6 | 3,3 | 18,6 | 0,66 |
| 500 | 12,2E-02 | 33,8 | 12,8 | 10,2 | 22,2 | 6,5 | 3,7 | 30,3 | 2,2 | 12,1 | 0,62 |

*probabilidade de crescimento da cadeia hidrocarbonada, calculada a partir da eq. 2.5, e sua respectiva distribuição ASF se encontram no Apêndice A.

Com a elevação da temperatura de redução houve uma tendência do crescimento da produção de CH₄, C₂-C₄ (alcanos e olefinas). Tratando-se das frações de interesse, gasolina, diesel e ceras, observa-se uma ascensão destas, na faixa de temperatura de 270 a 400 °C, 47,8 e 49,5% respectivamente, o que não ocorre no intervalo de 400 a 500 °C, havendo uma queda na seletividade de 4,9% dentro desta faixa.

Os resultados obtidos neste estudo foram melhores do que os reportados por CAGNOLI *et al.* (2007), tanto na atividade catalítica, bem como na produção de gasolina, diesel e C₂₀₊. Isto pode ser atribuído à diferença nas condições de preparação dos catalisadores, principalmente com relação à calcinação, haja visto que utilizamos o ar atmosférico (O₂ com cerca de 21%, e N₂ com 78%, sendo o restante os gases nobres e CO₂), enquanto os autores utilizaram N₂ puro. O oxigênio presente no ar atmosférico está levando a uma oxidação de parte da amostra.

Outro fator preponderante para este resultado pode ser devido à questão da formação da água durante a reação. CAGNOLI *et al.* (2007), salientam que a água formada causa uma drástica redução no efeito SMSI durante a SFT. Seria necessário num trabalho futuro, fazer uma análise de DRX dos catalisadores após uma reação, a fim de identificar e quantificar o tamanho da partícula formada dos carbetas metálicos presentes na superfície destes, pois os mesmos também agem como sítios ativos durante a SFT, e podem estar interferindo na atividade catalítica.

4.2.2. Influência do teor de ferro presente nos catalisadores

Na figura 4.25 e tabela 4.5 avaliou-se os atalosadores 10 e 20% Fe/Nb₂O₅ com isoconverções de CO em torno de 15%, a 225 °C de temperatura reacional. Observou-se uma maior atividade e seletividade para CH₄, C₂-C₄ (alcanos) e oxigenados para o catalisador de maior teor de Fe, .com o catalisador de 10% de teor de Fe se destacando pela melhor produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Os resultados dos testes catalíticos apontam que o catalisador com menor quantidade do suporte, e consequentemente maior teor de Fe consegue-se uma atividade catalítica mais elevada em relação ao catalisador de menor teor. Os catalisadores de teor mais elevado produzem mais oxigenados e alcanos lineares.

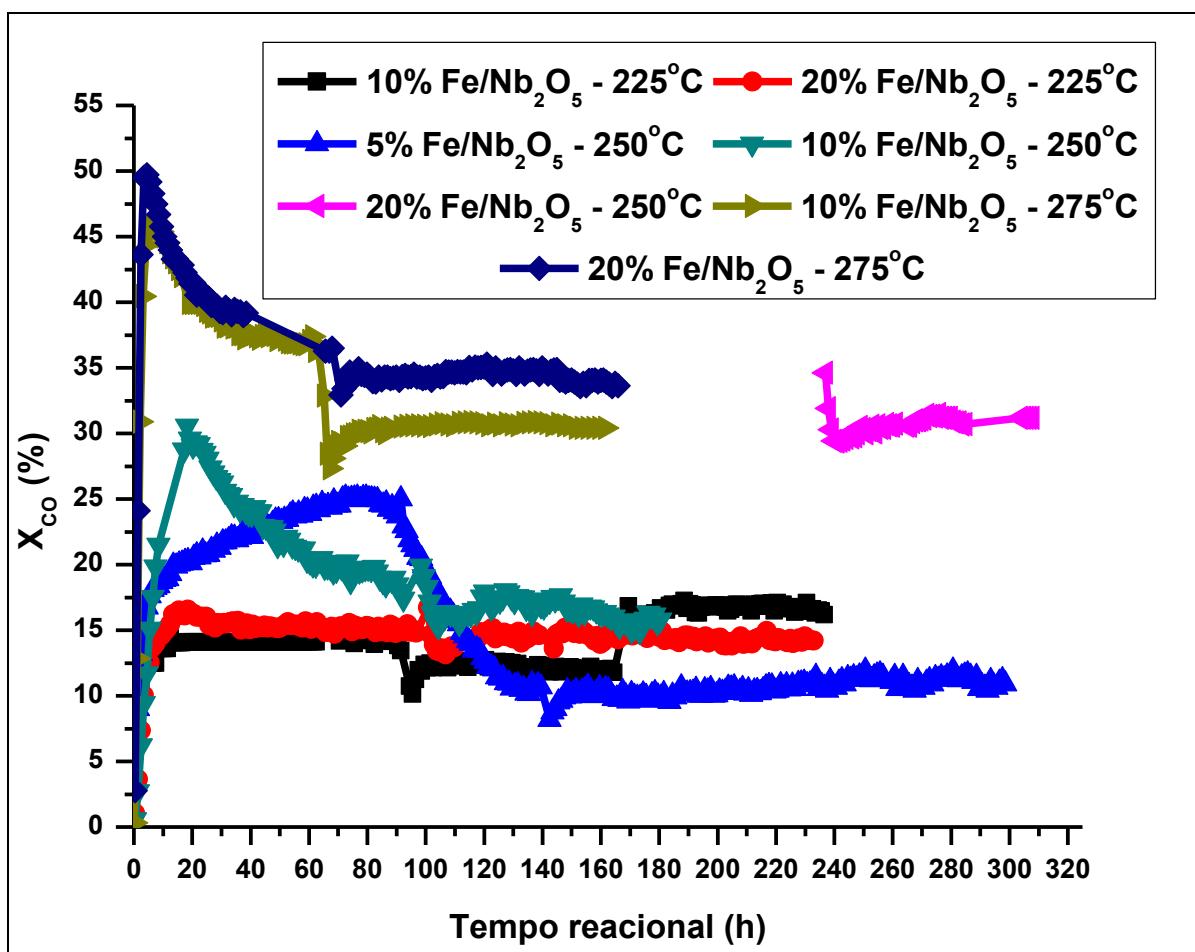


Figura 4.25 – Conversão de CO ao longo do tempo reacional / influência do teor de Fe.

Na temperatura reacional de 250 °C, confrontando os resultados obtidos para os catalisadores com teores 10 e 20% de Fe, tabela 4.5, percebeu-se que apesar da atividade catalítica e seletividade para CH₄, C₂-C₄ (alcanos) e oxigenados serem maiores para o catalisador de maior teor de Fe, os melhores resultados foram obtidos pelo catalisador com

10% de Fe, produzindo mais da fração C₅₊ (gasolina, diesel e ceras) em torno de 60,4-63,5% em duas corridas, contra 39,8% do outro catalisador.

Confrontando os catalisadores de 5 e 10% de Fe, também a 250 °C de temperatura reacional, obtendo resultados com conversões de CO equivalentes, em torno de 10%. E, como era de se esperar obteve-se com ambos os catalisadores atividade e seletividades com valores iguais ou bem próximos, diferindo somente em particular nas seletividades individuais para gasolina e diesel tendendo a ser mais elevadas quando se utilizou o catalisador com teor de 5% de Fe.

Tabela 4.5 – Resultados de testes catalíticos / influência do teor de Fe.

| Teor de Fe (%) | T _{reação} (°C) | GHSV (min ⁻¹) | - r _{CO} (mol _{CO} /g _{Fe} .h) | X _{CO} (%) | SELETIVIDADES (%) | | | | | | | | *α |
|----------------|--------------------------|---------------------------|---|---------------------|-------------------|-----------------|--|---|---|--|---|------------------|------|
| | | | | | CH ₄ | CO ₂ | C ₂ -C ₄ (alcanos) | C ₂ -C ₄ (olefinas) | C ₁ -C ₆ (oxigenados) | C ₅ -C ₁₁ (gasolina) | C ₁₂ -C ₁₉ (diesel) | C ₂₀₊ | |
| 10 | 225 | 20,83 | 2,1E-02 | 16,6 | 6,2 | 3,4 | 5,8 | 6,9 | 3,5 | 13,7 | 3,5 | 57,0 | 0,74 |
| 20 | | 56,72 | 3,5E-02 | 14,4 | 9,8 | 3,7 | 16,6 | 4,2 | 6,5 | 24,1 | 3,4 | 31,7 | 0,65 |
| 5 | 250 | 54,16 | 5,4E-02 | 10,5 | 6,4 | 4,9 | 8,4 | 4,5 | 1,2 | 22,8 | 7,4 | 44,4 | 0,77 |
| 10 | | 87,39 | 5,3E-02 | 9,5 | 6,5 | 5,6 | 6,6 | 3,8 | 1,1 | 19,9 | 4,7 | 51,8 | 0,72 |
| 10 | | 10,99 | 1,6E-02 | 22,2 | 9,3 | 6,8 | 14,0 | 6,6 | 2,9 | 16,9 | 2,1 | 41,4 | 0,65 |
| 10 | | 22,02 | 2,1E-02 | 16,6 | 9,8 | 4,8 | 11,9 | 7,1 | 2,9 | 17,5 | 3,4 | 42,6 | 0,72 |
| 20 | | 56,72 | 6,8E-02 | 30,6 | 12,5 | 13,8 | 25,1 | 3,7 | 5,1 | 21,7 | 2,5 | 15,6 | 0,65 |
| 10 | 275 | 35,25 | 6,3E-02 | 30,2 | 11,0 | 10,1 | 17,3 | 6,2 | 3,4 | 27,6 | 2,7 | 21,7 | 0,67 |
| 20 | | 35,52 | 4,1E-02 | 34,4 | 10,0 | 13,8 | 16,8 | 7,2 | 1,9 | 35,5 | 3,9 | 10,9 | 0,62 |

*probabilidade de crescimento da cadeia hidrocarboníca, calculada a partir da eq. 2.5, e sua respectiva distribuição ASF se encontram no Apêndice B.

Os resultados obtidos com os catalisadores de 10 e 20% de Fe, a 275 °C de temperatura reacional e GHSV equivalente, alcançando conversões de CO equivalentes, na faixa de 30-34%. Neste caso, com mesma velocidade espacial verificou-se uma maior atividade para o catalisador de menor (10% de Fe) e maior seletividade para a faixa do diesel.

Ambos os catalisadores obtiveram resultados equivalentes para a fração desejada C₅₊ (gasolina, diesel e ceras) em torno 50%, sendo que o catalisador de maior teor (20% de Fe) conseguiu uma considerável ascensão para a gasolina.

Os resultados destes testes catalíticos somente vieram a ratificar os resultados obtidos por RSTP (figuras), o qual verificou-se uma maior atividade para os catalisadores com teores de 5-10% Fe/Nb₂O₅, em relação ao catalisador 20% Fe/Nb₂O₅, o qual verificou-se uma maior interação do metal ativo com o suporte.

4.2.3. Influência do GHSV e da temperatura reacional

Continuando os trabalhos, partimos para a etapa a qual se estudou a influência tanto do GHSV, bem como da temperatura reacional. Nesta fase do estudo, optou-se pela utilização do catalisador 10%Fe/Nb₂O₅, devido ser o catalisador base do trabalho, e também pelo fato de termos vários testes já realizados com este.

A SFT é uma reação de longa duração, portanto ao verificarmos que o teor de Fe, quando comparamos testes realizados para diferentes teores, onde se utiliza em cada catalisador a mesma massa de ferro, observamos pouca diferença na produção das seletividades na faixa de interesse, gasolina e diesel.

As condições de ativação utilizadas foram a redução a 400 °C sob fluxo volumétrico de H₂ por 24 h. Variou-se a velocidade espacial horária gasosa (GHSV), temperatura reacional de 225, 250 e 275 °C, e 20 bar.

A estabilidade dos testes catalíticos está apresentada na figura 4.26, com as seletividades destacadas na tabela 4.6. Verificou-se que, com relação a estabilização da reação, pode-se afirmar que, a temperaturas mais baixas a reação atinge o estado pseudo-estacionário mais rapidamente.

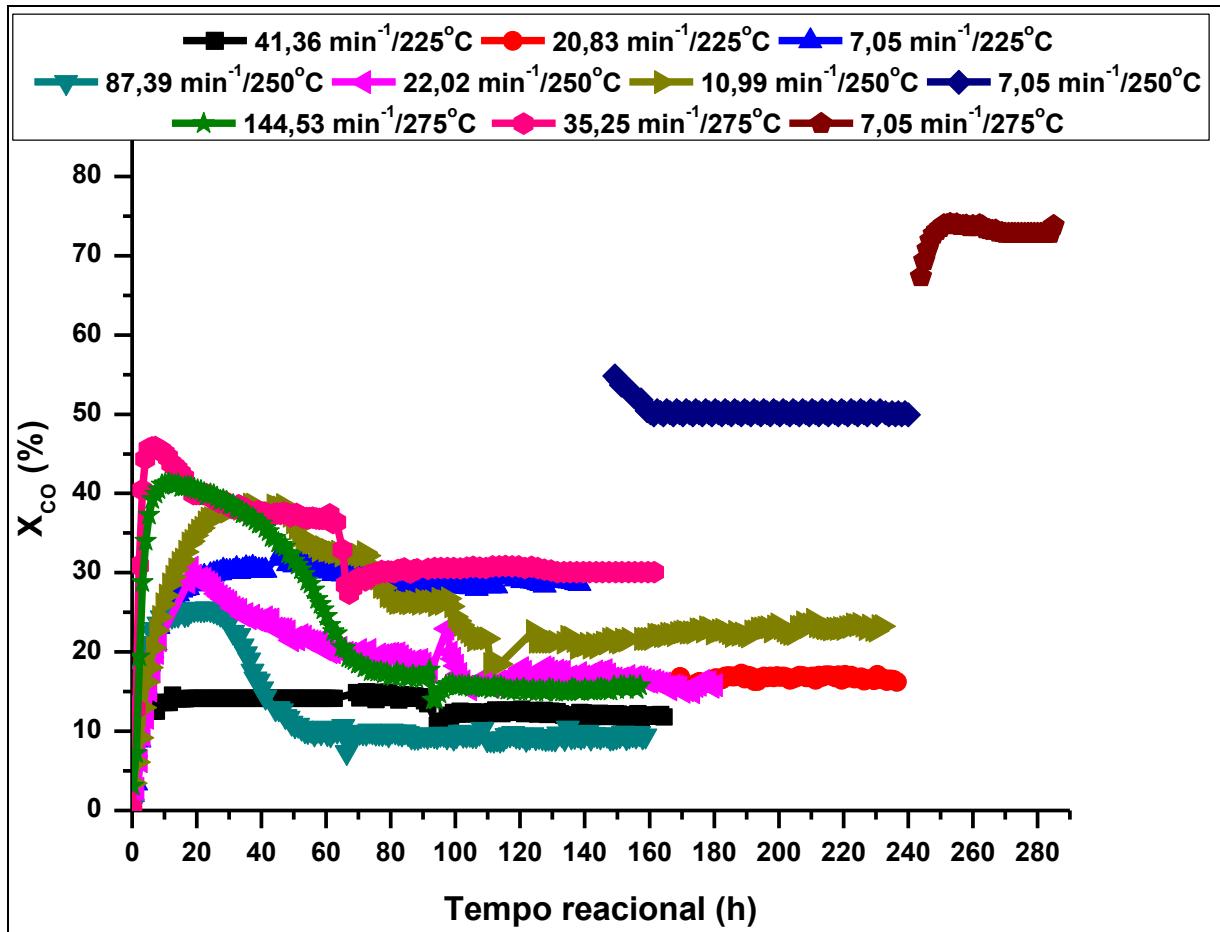


Figura 4.26 – Conversão de CO em função do tempo reacional, variando-se a $T_{reacional}$ e GHSV.

Observou-se a demora na estabilização de reações na faixa de 250-275 °C, indicando um processo de desativação seguido de um processo de ativação, o que pode ser explicado pelo efeito SMSI e não pela formação de coque. Ou seja, ocorre a recuperação de sítios ativos na superfície, que podem ser atribuídas à destruição do efeito SMSI na presença de água durante a reação.

Para os testes catalíticos descritos na tabela 4.6, a seletividade para CH₄ no inicio de cada reação não difere do atingido na fase estacionária, e a velocidade espacial aparentemente também não causa grande influência nesta, porém a distribuição dos hidrocarbonetos de maior peso molecular é bastante afetada pelo GHSV.

Tabela 4.6 – Influência do GHSV e da T_{reação}: resultados para a fase estacionária (cat. 10% Fe/Nb₂O₅, T_{redução} = 400 °C, P = 20 bar).

| T _{reação} (°C) | GHSV (min ⁻¹) | - r _{CO} (mol _{CO} /g _{Fe} .h) | X _{CO} (%) | SELETIVIDADES (%) | | | | | | | | *α |
|-----------------------------|------------------------------|--|------------------------|-------------------|-----------------|---|--|--|---|--|------------------|-------------|
| | | | | CH ₄ | CO ₂ | C ₂ -C ₄ (alcanos) | C ₂ -C ₄ (olefinas) | C ₁ -C ₆ (oxigenados) | C ₅ -C ₁₁ (gasolina) | C ₁₂ -C ₁₉ (diesel) | C ₂₀₊ | |
| 225 | 7,05 | 1,2E-02 | 29,3 | 7,0 | 7,0 | 10,8 | 9,6 | 3,0 | 20,7 | 1,2 | 40,7 | 0,64 |
| 225 | 20,83 | 2,1E-02 | 16,6 | 6,2 | 3,4 | 5,8 | 6,9 | 3,5 | 13,7 | 3,5 | 57,0 | 0,74 |
| 225 | 41,36 | 3,1E-02 | 12,1 | 5,5 | 2,7 | 6,4 | 5,9 | 3,1 | 17,9 | 4,6 | 53,9 | 0,75 |
| 250 | 7,05 | 2,1E-02 | 50,2 | 9,4 | 16,7 | 19,1 | 8,2 | 4,4 | 32,5 | 3,7 | 6,0 | 0,71 |
| 250 | 10,99 | 1,6E-02 | 22,2 | 9,3 | 6,8 | 14,0 | 6,6 | 2,9 | 16,9 | 2,1 | 41,4 | 0,65 |
| 250 | 22,02 | 2,1E-02 | 16,5 | 9,8 | 4,8 | 11,9 | 7,1 | 2,9 | 17,5 | 3,4 | 42,6 | 0,71 |
| 250 | 87,39 | 5,3E-02 | 9,5 | 6,5 | 5,6 | 6,6 | 3,8 | 1,1 | 19,9 | 4,7 | 51,8 | 0,72 |
| 275 | 7,05 | 3,0E-02 | 73,2 | 11,4 | 27,3 | 24,9 | 3,8 | 1,1 | 26,8 | 4,0 | 0,7 | 0,75 |
| 275 | 35,25 | 6,3E-02 | 30,2 | 11,0 | 10,1 | 17,3 | 6,2 | 3,4 | 27,6 | 2,7 | 21,7 | 0,67 |
| 275 | 144,53 | 14,4E-02 | 15,3 | 7,1 | 13,4 | 9,0 | 6,4 | 2,7 | 24,9 | 5,6 | 30,9 | 0,74 |

*probabilidade de crescimento da cadeia hidrocarbonada, calculada a partir da eq. 2.5, e sua respectiva distribuição ASF se encontram no Apêndice C.

Observou-se, pelos resultados de isoconversões de CO destacados com sombreamento cinza que, a produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do diesel, tal como a atividade catalítica e a probabilidade de crescimento da cadeia (α) elevam-se à medida que se aumenta a temperatura de reação e o GHSV conjuntamente.

Constatou-se que, à medida que se eleva o GHSV, em ambas as temperaturas estudadas, ocorre um substancial aumento na seletividade para gasolina, diesel e C₂₀₊, bem como a queda para as frações gasosas CO₂, C₂-C₄ (alcanos) e C₂-C₄ (olefinas).

Na figura 4.27, nota-se que a conversão de CO, cresce exponencialmente em função do GHSV.

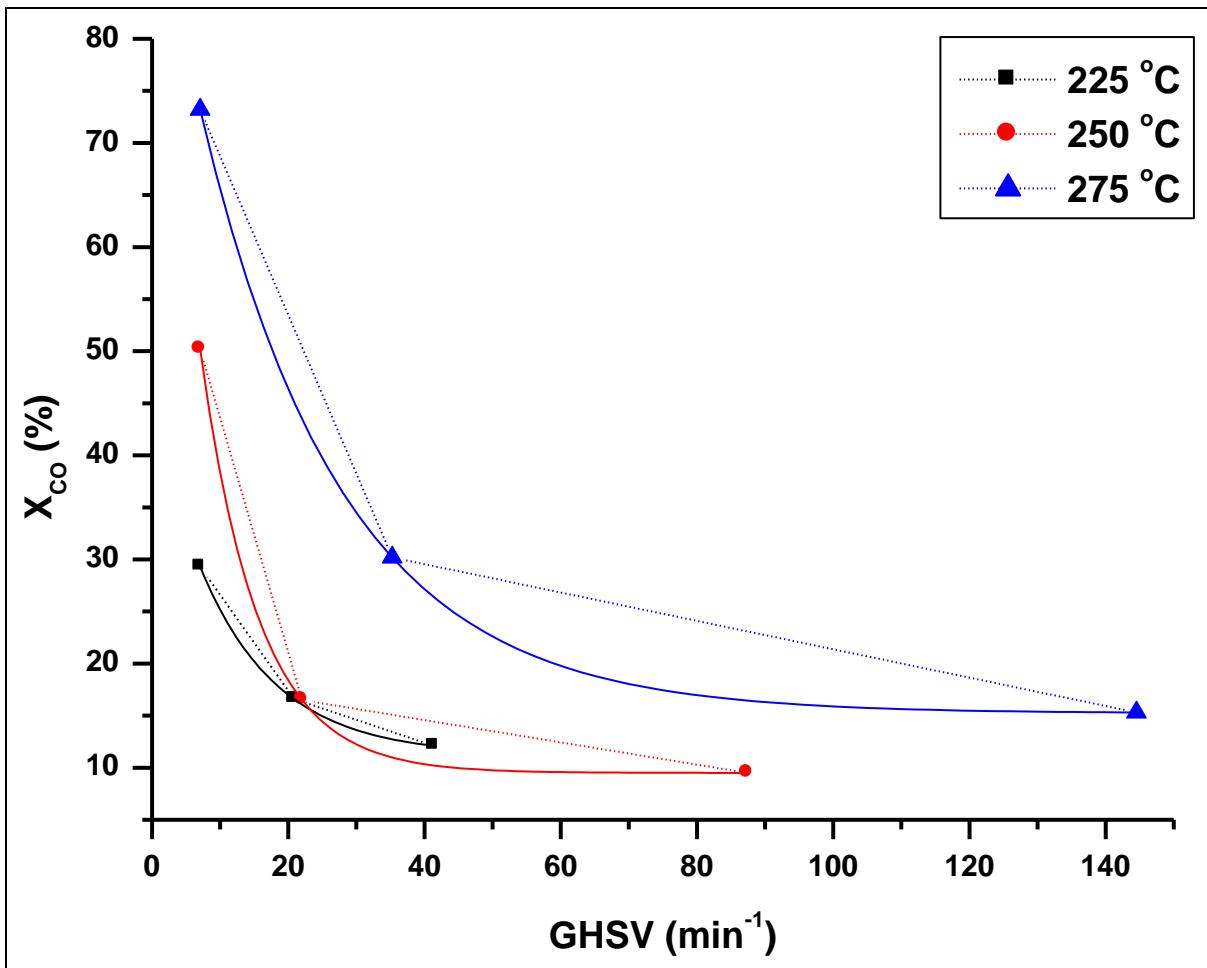


Figura 4.27 – Conversão de CO em função do GHSV

Houve um gradativo crescimento para a seletividade para CO₂, o qual pode ser devido a maior presença de sítios de magnetita no catalisador. Alguns trabalhos indicam que a magnetita e ferro metálico são os sítios ativos mais eficazes do que os carbonetos de ferro para a reação WGS. Quando um catalisador de ferro é utilizado, a água é adsorvida na superfície deste, a qual contém uma vacância de oxigênio, e isso resulta na formação de hidrogênio. Este processo é seguido pela etapa de redução pelo CO, que remove o oxigênio na forma de CO₂, regenerando a vacância de oxigênio.

Devido ao H₂ proveniente da reação paralela WGS, ocorre a hidrogenação/quebra das cadeias maiores de hidrocarbonetos em frações menores, provocando o crescimento das seletividades para hidrocarbonetos na faixa da gasolina e diesel, com a elevação da temperatura de reação, sendo verificado comparando-se as isoconversões de CO, as quais estão sombreadas em cor cinza na tabela 4.6.

Observou-se, através da figura 4.28 que, a altas temperaturas e baixo GHSV, tem-se maior conversão de CO e uma considerável alta para as seletividades na faixa da gasolina e diesel.

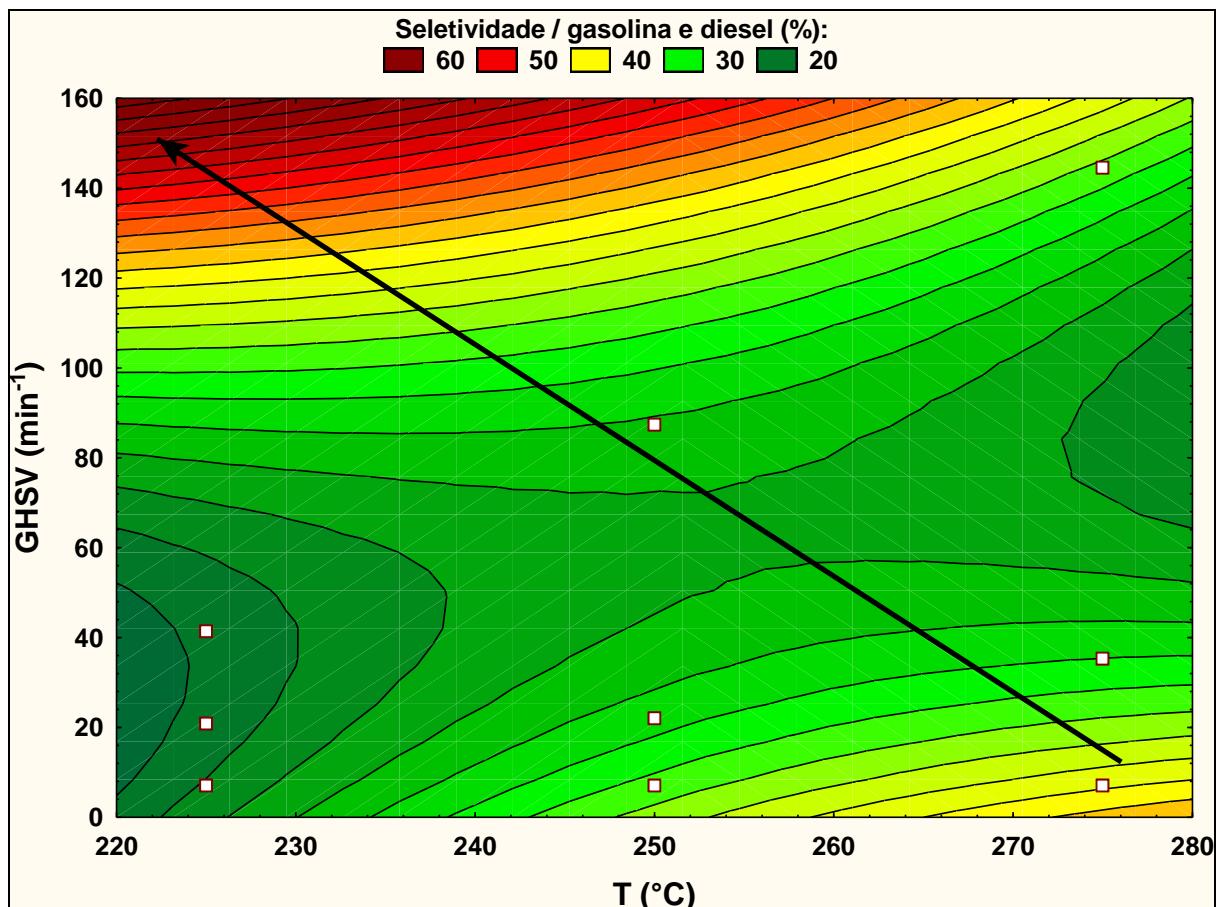


Figura 4.28 – Crescimento das seletividades de gasolina e diesel mediante as condições reacionais utilizadas.

Ressalta-se que obtivemos um único valor de α (ASF) para cada teste realizado dentro de uma faixa razoável de hidrocarbonetos produzidos, sendo apresentados nos Apêndices. O desvio causado pela incorporação do metano ao cálculo deste também já foi observado, e é devido às várias rotas de formação, conforme estudos de JACOBS e VAN WOUWE (1982).

A probabilidade de crescimento da cadeia (α) obtida para os testes catalíticos realizados atingiram valores na faixa de 0,6-0,77. Correlacionando este resultado com a figura 2.10, a qual mostra a distribuição clássica das seletividades da SFT como função de α , pode-se observar a distribuição teórica das seletividades desejadas dos testes catalíticos realizados neste trabalho, de acordo com a tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Comparação das seletividades a partir do valor de α .

| SELETIVIDADE (%) para α numa faixa de 0,62 – 0,77 | | |
|--|-------------------------------|--|
| Fração de hidrocarbonetos | Resultados do trabalho | Resultados teóricos baseados na figura 2.10 |
| C ₅ -C ₁₁ (gasolina) | $\approx 30,3\% - 17,9\%$ | $\approx 26\% - 48\%$ |
| C ₁₂ -C ₁₉ (diesel) | $\approx 3,9\% - 7,4\%$ | $\approx 5\% - 15\%$ |
| C ₂₀₊ | $\approx 12,1\% - 53,9\%$ | $\approx 0\% - 2\%$ |

A diferença encontrada pela comparação de resultados feita através da tabela 4.7 demonstra que o catalisador Fe/Nb₂O₅ independente do valor de alfa obtido, está privilegiando a produção das frações hidrocarbonínicas desejadas pela SFT, em relação à seletividade dos demais produtos.

O crescimento das frações para diesel e C₂₀₊ é devido à influência da velocidade GHSV do gás reacional (H₂/CO = 2) ao longo do leito catalítico ou da temperatura reacional, vide figura 4.29, podendo ocorrer readsorções de moléculas menores, ocasionando na alta produção desta faixa de hidrocarbonetos com a elevação da probabilidade de crescimento da cadeia.

Analisando um pouco mais a figura 4.29, podemos observar que, na realidade, a variável GHSV influencia de forma mais alentada no crescimento da cadeia hidrocarbonada. Tal evidência é corroborada pelo fato das isoconversões de CO nas temperaturas de 225, 250 e 275 °C, destacadas em sombreamento cinza na tabela 4.6, terem obtido $\alpha \approx 0,7$.

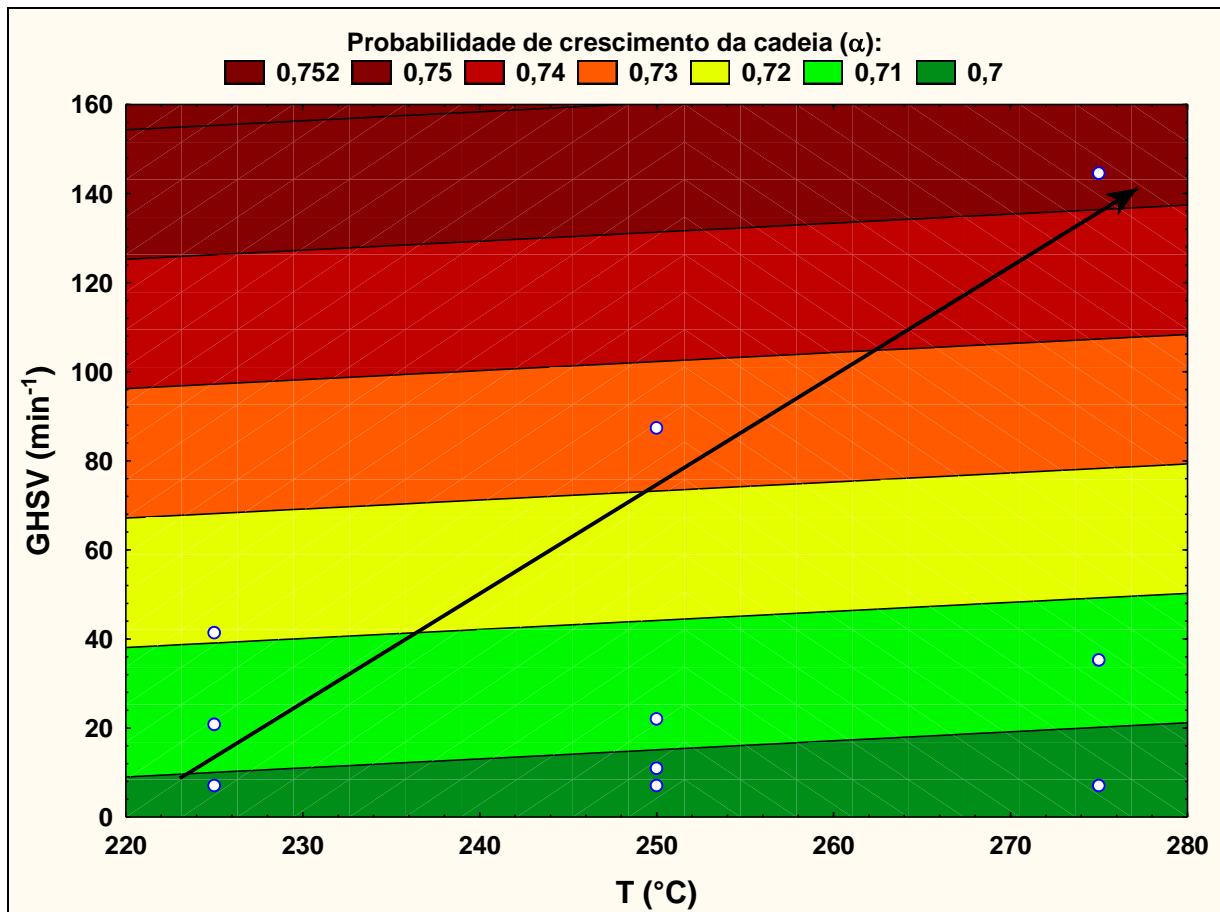


Figura 4.29 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante as condições reacionais.

WAYLER SILVA DOS SANTOS, fevereiro/2012

Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na Síntese de Fischer-Tropsch

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Durante a etapa de caracterização dos catalisadores utilizados neste trabalho, foram observadas três regiões de redução distintas, a primeira região atribuiu-se à redução de partículas Fe_2O_3 a Fe_3O_4 ou a espécies Fe^{3+} a Fe^{2+} . A segunda e terceira regiões podem ser relacionadas com o processo de redução de partículas de Fe_3O_4 a Fe° , podendo este ser dividido em duas etapas ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{\circ}$). Observando-se que as espécies de Fe estão fortemente interagidas com o suporte, como demonstrou os resultados de RTP, DRX, Uv-Vis e FTIR, as regiões 2 e 3 estão provavelmente relacionadas com a redução de espécies $\text{Fe}_{(1-x/3)}\text{Nb}_{(1+x/3)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), formadas com a difusão das espécies de Fe para rede do suporte. De fato, verifica-se que as bandas de Uv-Vis, dos catalisadores calcinados, entre 350 e 800 nm, características de espécies Fe_xO_y interagidas com o suporte, dão lugar a bandas de transferência de carga, ligante para metal, $t_1 \rightarrow t_2$ e $t_1 \rightarrow e$, após redução a 400 °C.

Contudo, na avaliação das condições ideais de ativação para os catalisadores $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, com a variação da temperatura de redução, pôde-se verificar a existência do efeito SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*), através da caracterização por Reação Superficial a Temperatura Programada, evidenciando a existência deste, o qual acontece em catalisadores que utilizam óxidos redutíveis, tal como a nióbia.

No entanto, através dos testes catalíticos realizados com o catalisador 5% $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, os resultados obtidos demonstraram o contrário, houve o crescimento na atividade, mesmo que tênue, principalmente para reduções na faixa 400-500 °C. Tal resultado demonstra que os sítios caracterizados após a redução são modificados, levando provavelmente a novas espécies de Fe, seja na forma de magnetita (identificado por DRX) ou carbetas de ferro, bem como outras interagidas com o suporte.

Quanto menor o teor de Fe no catalisador maior será o grau de redução, visto na análise por Redução a Temperatura Programada, bem como menor será o efeito SMSI visualizado através de Reação Superficial a Temperatura Programada. Na confrontação de testes catalíticos realizados com diferentes teores de Fe nos catalisadores, conclui-se que a utilização de catalisadores (5-10% de Fe) de menor teor, comparativamente, tem resultados melhores para a produção de seletividades na faixa de maior interesse, gasolina, diesel e ceras. Salienta-se que a atividade não difere muito entre os catalisadores estudados neste trabalho

em condições reacionais equivalentes, sendo o tamanho da partícula e dispersão dos sítios catalíticos, fatores que também interferem na atividade catalítica.

Notou-se que, com a elevação da temperatura de reação comparando-se as isoconversões, há um decréscimo para seletividades de oxigenados e C₂₀₊, favorecendo o aumento na produção das demais seletividades, e uma considerável ascensão para gasolina e diesel.

De um modo geral, a maximização das frações de gasolina e diesel, se faz em maiores temperaturas e menores GHSV, sendo que os melhores resultados quando se trata da seletividade para C₅₊ (gasolina, diesel e C₂₀₊) foram obtidos com os catalisadores 5 e 10% Fe/Nb₂O₅. Com maiores GHSV e baixas temperaturas reacionais, se obtém uma menor conversão de CO, mas consegue-se elevar consideravelmente as seletividades para as frações de maior peso molecular.

Verificou-se que, o crescimento das seletividades para hidrocarbonetos na faixa da gasolina e diesel, com a elevação da temperatura de reação, é devido à maior presença de H₂ proveniente da reação de deslocamento gás d'água (*water-gas-shift* – WGS), a qual ocorre paralelamente a outras reações na SFT, onde este H₂ estaria promovendo a hidrogenação/quebra das cadeias maiores de hidrocarbonetos em frações menores.

A probabilidade de crescimento da cadeia hidrocarbonada dentro dos testes catalíticos realizados atingiu uma faixa em torno de 0,6 a 0,8. Ressalta-se que, o desvio causado pela incorporação do metano e a queda da seletividade para eteno, isto devido às várias rotas de formação e participação destes no crescimento da cadeia foi levado em consideração, delineando o modelo ASF a partir de C₃.

A desativação dos catalisadores Fe/Nb₂O₅ não ficou tão evidente durante os testes catalíticos apontando para uma minimização do efeito SMSI durante a reação, atribuindo-se também a influência da água formada ao longo da mesma, a qual de acordo com a literatura reduz drasticamente este efeito. Mesmo com reações de duração acima de 100 h, o catalisador demonstrou ser bem estável, quando ativado nas temperaturas de 400 e 500 °C, evidenciando certa resistência ao processo de sinterização dos sítios ativos formados, o que pode ocasionar na redução da atividade catalítica.

Portanto, a utilização destes catalisadores é altamente viável para a SFT, bem como para a reação de deslocamento gás d'água para a produção de H₂, haja visto, a geodisponibilidade tanto de nióbia como de minério de ferro, existentes em nosso país, o que diminuiria bastante o custo de produção deste.

O transporte de produtos gasosos é bem mais oneroso, devido aos gastos na construção de gasodutos, implicando na rentabilidade do investimento em processos que venham converter tais matérias-primas, em substâncias líquidas. Tal fator evidencia o custo-benefício, tanto econômico, bem como ambiental, da utilização do processo SFT na obtenção de combustíveis líquidos. Contudo, precisa-se de mais estudos em relação a este catalisador, principalmente numa reação acoplada, utilizando o gás de síntese proveniente da biomassa, resíduos industriais ou gás natural.

5.2. Sugestões

Para a continuidade dos trabalhos com os catalisadores Fe/Nb₂O₅, sugere-se:

- Desenvolvimento das próximas pesquisas com os catalisadores Fe/Nb₂O₅, mas num sistema acoplado;
- Pesquisar sobre a influência da adição de metais alcalinos ou nobres, avaliando o aspecto de promoção do catalisador, no que tange a atividade catalítica e produção de seletividades;
- Através dos resultados de maximização de gasolina e diesel obtidos neste trabalho recomendam-se condições reacionais de temperaturas acima de 250 °C e pressão fixa em 20 bar, podendo diminuir a pressão à medida que se eleva a temperatura de reação a fim de verificar a influência desta no resultado dos testes catalíticos;
- Fazer um estudo cinético, sugerindo-se a utilização dos catalisadores 5 ou 10% Fe/Nb₂O₅, com redução a 400 °C, os quais obtiveram melhores resultados para a produção das seletividades (gasolina, diesel e C₂₀₊) de maior interesse na SFT;
- Avaliar os catalisadores, por meio de caracterizações UV-Vis, DRX, dentre outras, após um tratamento ou reação com o gás de síntese, a fim de verificar a presença dos carbetas metálicos formados na superfície dos catalisadores.

WAYLER SILVA DOS SANTOS, fevereiro/2012
Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na Síntese de Fischer-Tropsch

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHÓN, V. R.; LAGE, P. L. C.; DE SOUZA, C. D. D.; MENDES, F. M.; SCHMAL, M. Kinetic rates of the Fischer Tropsch synthesis on a Co/Nb₂O₅ catalyst, **J. Natural Gas Chem.**, v. 15, n. 4, p. 307-312, 2006.
- ARANDA, D. A. G. **Influência da interação Pt-Sn e do estado SMSI na superfície metálica de catalisadores de Platina Suportados**, 1995. 176 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.
- ANDERSON, R. B. **The Fischer-Tropsch synthesis**. New York: Academic Press, 1984.
- ANDERSON, R.B.; EMMET, P.H. **Hydrogenation of CO and CO₂**. In: _____. *Catalysis*. New York: Rheinhold, 1956. v. 4, p. 2-19.
- ANDERSON, J. R.; PRATT, K. C. **Introduction to Characterization and Testing of Catalysts**. Sydney: Academic Press, 1985, p. 65.
- BORDIGA, S; BUZZONI, R.; GEOBALDO, F.; LAMBERTI, C.; GIAMELLO, E.; ZECCHINA, A.; LEOFANTI, G.; PETRINI, G.; TOZZOLA, G.; VLAIC, G. Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods, **J. Catal.**, v. 158, p. 486, 1996.
- BARTHOLOMEW, C. H. Recent technological developments in fischer-tropsch catalysis, **Catalysis Letters**, v. 7, n. 1-4, p. 303-316, 1990.
- CAGNOLI, M. V.; ALVAREZ, GALLEGOS, N. G.; BENGOA, J. F.; DUARTE DE SOUZA, C. D.; SCHMAL, M.; MARCHETTI, S. G. Mössbauer and XPS spectroscopies studies of SMSI effect on Fe/Nb₂O₅ catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis, **Appl. Catal. A: General**, v. 326, p. 113-119, 2007.

CAGNOLI, M. V.; GALLEGOS, N. G.; ALVAREZ, A. M.; BENGOA, J. F.; YERAMIAN, A. A.; SCHMAL, M.; MARCHETTI, S. G. Catalytic CO hydrogenation on potassic Fe/zeolite LTL, **Appl. Catal.**, v. 230, p. 169-176, 2002.

CASTRO, G. P. **Avaliação do catalisador 10%Co/ Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch em Reator de Leito de Lama Agitado**, 2004. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2004.

CIOBICA, I. M.; KRAMER, G. J.; GE, Q.; NEUROCK, M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanisms for chain growth in Fischer–Tropsch synthesis over Ru(0001), **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 2, p. 136–144, 2002.

DAS, C.K.; DAS, N.S.; CHOUDHURY, D.P.; RAVICHANDRAN, G.; CHAKRABARTY, D.K. Hydrogenation of carbon monoxide on unsupported Fe-Mn-K catalysts for the synthesis of lower alkenes: promoter effect of manganese, **Applied Catalysis A**, v. 111, n. 2, p. 119-132, 1994.

DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs, **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 157-166, 2001

DLAMINI, H.; MOTJOPE, T.; JOORST, G.; TER STEGE, G.; MDLELENI, M. Changes in physico-chemical properties of iron-based Fischer–Tropsch catalyst induced by SiO₂ addition, **Catal. Lett.**, v. 78, p. 201, 2002.

DONEDA, M. **Redução do Fe₂O₃ com H₂: caracterização dos materiais obtidos em diferentes condições experimentais**. Relatório-resumo. Rio de Janeiro: PUC, 2010.

DRY, M. E. Catalytic aspects of industrial Fischer-Tropsch Synthesis, **J. Mol. Catal.**, v. 17, p. 133-144, 1982.

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process, **Appl. Catal. A**, v. 138, n. 2, p. 319-344, 1996.

DUFOUR, A.; GIRODS, P.; MASSON, E.; ROGAUME, Y.; ZOULALIAN, A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 34, p. 1726–1734, 2009.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanço Energético Nacional 2010:** Ano base 2009 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE, 2010.

FLORY, P. J. Molecular size distribution in linear condensation polymers, **J. Americ. Chem. Soc.**, v. 58, n.10, p. 1877-1885, 1936.

GAO, X.; CHEN, Y.; XIA, Y. Reduction of supported iron oxide studied by TPR combined with Mössbauer spectroscopy and X-ray differaction, **J. Chem. Soc. Faraday Trans**, v. 89, p.1 1079-1084, 1993

GUPTA, C. K.; SURI, A. K. (1994). **Extractive Metallurgy of Niobium**, CRC Press, ISBN 0849360714.

IGLESIAS, E; REYES, S. C.; MADON, R. J. Transport-Enhanced Alpha-Olefin Readsorption Pathways in Ru-Catalyzed Hydrocarbon Synthesis, **J. Catal.**, v. 129, p. 238-256, 1991.

JACOBS, PETER A.; VAN WOUWE, DIRK. Selective synthesis of hydrocarbons via heterogeneous Fischer-Tropsch chemistry, **J. Mol. Catal.**, v. 17, p. 145-60, 1982.

JAGER, B.; ESPINOZA, R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis, **Catal. Today**, v. 23, p. 17-28, 1995.

JIN, Y.; DATYE, A. K. Phase transformations in iron Fischer–Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction, **J. Catal.**, v. 196, n.1, p. 8-17, 2000.

KOCK, A. J. H. M.; FORTUIN, H. M.; GEUS, J.W. The reduction behavior of supported iron catalysts in hydrogen or carbon monoxide atmospheres, **J. Catal.**, v. 96, p. 261-275, 1985.

KO, E. I.; WEISSMAN, J.G. Structures of Niobium Pentoxide and their Implications on Chemical Behavior, **Catal. Today**, v. 8, p. 27-36, 1990.

KOENIG, L.; GAUBE, J. Fischer-Tropsch-synthese-neuere ntersuchungen und Entwicklungen, **Chemie Ingenieur Technik**, v. 55, n. 1, p. 14-22, 1983.

KUMAR, M. S.; SCHWIDDER, M.; GRÜNERT, W.; BRÜCKNER, A. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach, **J. Catal.**, v. 227, p. 384–397, 2004.

KUNIMORI, K.; ABE, H.; YAMAGUCHI, E.; MATSUI, S.; UCHIJIMA, T. Strong metal-support interactions in niobium oxide-supported and titanium dioxide-supported metal catalysts: their effects on carbon monoxide hydrogenation. **VIII Int. Cong. Catal.**, Berlin, 1984, v. 5, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, p. 251.

LEMAITRE, J. C., Temperature-programmed methods, In: DELANNAY, F. (Ed.), **Characterization of heterogeneous catalysts**, New York: Marcel Dekker, 1984, p. 29.

MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A. C.; NORONHA, F. B.; SCHMAL, M. TPSR of CO hydrogenation on Co/Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts, **Catal. Today**, v. 101, p. 45-50, 2005.

MONTEIRO, Ana Paula de. **Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado**, 2005. Dissertação de Mestrado em Química. Salvador: UFBA/IQ, 2005.

NETO, N. A. **Desenvolvimento Sustentável**. 2005. Disponível em: <http://www.nagibanderaos.com.br/Desenvolvimento_Sustentavel.html>. Acesso em: 22 set. 2011.

NOWAK, I; ZIOLEK, M. Niobum Compounds: Preparation, Characterization and Application in Heterogeneous Catalysis, **Chem. Review**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

PICHLER, H.; SCHULZ, H.; ELSTNER, M. Gesetznassigkeiten bei der synthese von kohlenwasserstoffen aus kohlenoxid und wasserstoff, **Brennstoff-Chemie**, v. 48, n. 3, p. 78, 1967.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂, **Chemie Ingenieur Technik**, v. 42, p. 1162-1174, 1970.

PINEAU, A.; KANARI, N.; GABALLAH, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part I: Low temperature reduction of hematite, **Thermochim. Acta**, v. 447, p. 89, 2006.

RAUPP, G. B.; DELGASS, W. N. Mössbauer investigation of supported Fe and FeNi catalysts: I. Effect of pretreatment on particle size, **J. Catal.**, v. 58, 3 ed., p. 337-347, 1979.

SARUP, B.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Studies of the fischer-tropsch synthesis on a cobalt catalyst i. evaluation of product distribution parameters from experimental data, **Can. J. Chem. Eng.**, v. 66, 5 ed., p. 831-842, 1988.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Pratice**. Mcgraw-Hill Book Company. New York, p.187, 1980.

SILVA, R. R. C. M.; SCHMAL, M.; FRETY, R.; DALMON, J. A. Effect of the support on the fischer–tropsch synthesis with Co/Nb₂O₅ catalysts, **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 89, p. 3975, 1993.

SILVA, Antonio Osimar Sousa da - **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólicas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**, 2004. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em

Engenharia Química / Programa de Recursos Humanos N° 14 da Agência Nacional do Petróleo – UFRN, 2004.

SIMONETTI, D. A; RASS-HANSEN, J.; KUNKES, E. L.; SOARES, R. R.; DUMESIC, J. A. Coupling of glycerol processing with Fischer–Tropsch synthesis for production of liquid fuels, **Green Chem.**, v. 9, n. 10, p.1029-1144, 2007.

SMIT, E.; WECKHUYSEN, B. M. The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviourw, **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, 2758–2781, 2008.

SNEL, R. Deviations of Fischer-Tropsch products from an Anderson-Schulz-Flory distribution, **Catalysis Letters**, v. 1, p. 327-330, 1988.

SOARES, R. R.; FRYDMAN, A.; SCHMAL, M. Effect of preparation method on 5% Co/Nb₂O₅ in Fischer-Tropsch Syntesis (FTS), **Catal. Today**, v. 16, p. 361, 1993.

SOUZA, Vitor Hugo Bezerra de. **Estudo Tecnológico e Modelagem Reacional para Processo Fischer-Tropsch com Gás Natural**, 2008. Monografia. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

SUO, H.; WANG, S.; ZHANG, C.; XU, J.; WU, B.; YONG, Y.; XIANG, H.; LI, Y. Chemical and structural effects of silica in iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, **J. Cat.**, v. 286, p. 111-123, 2012.

SWADDLE. T.W. **Inorganic Chemistry: An Industrial and Environmental Perspective**. San Diego: Academic Press, 1997, p. 482.

TIERNAN, M. J.; BARNES, P. A.; PARKES, G. M. B. Reduction of iron oxide catalysts: the investigation of kinetic parameters using rate perturbation and linear heating thermoanalytical techniques, **J. Phys. Chem. B**, v. 105. p. 220-228, 2001.

VAN DER LAAN, G. P. **Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis**, 1999. 251 f. Thesis of Doctorate, University of Groningen, 1999.

VANNICE, M. A. Catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂-CO mixtures over group-8 metals .1. specific activities and product distributions of supported metals, **J. Catal.**, v. 37, p. 449-461, 1975.

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

WELLS, A. F. Structural Inorganic Chemistry, **Clarendon Press**, Oxford, 4. ed., p. 456-457, 1975.

WOJCIECHOWSKI, BW: The kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 30, 4. ed., p. 629-702, 1988.

ZHANG, C. H.; WAN, H. J.; YANG, Y.; XIANG, H. W.; LI, Y. W. Study on the iron–silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer–Tropsch synthesis catalyst, **Catalysis Communications**, v. 7, n. 9, p. 733-738, 2006.

ZHANG, J; GUO, X.; CAO, W. Effect of Several Anions on Fe-Based Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis, **J. Nat. Gas Chem.**, v. 16, p. 377-381, 2007.

ZHUA, J., ZHANGA, D.; KING, K.D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses, **Fuel**, 2001. v. 80, n. 7, p. 899-905, 2001.

WAYLER SILVA DOS SANTOS, 2012

Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na Síntese de Fischer-Tropsch

APÊNDICES

**APÊNDICE A – Distribuição ASF / Influência da temperatura de redução
(testes realizados com o catalisador 5%Fe/Nb₂O₅).**

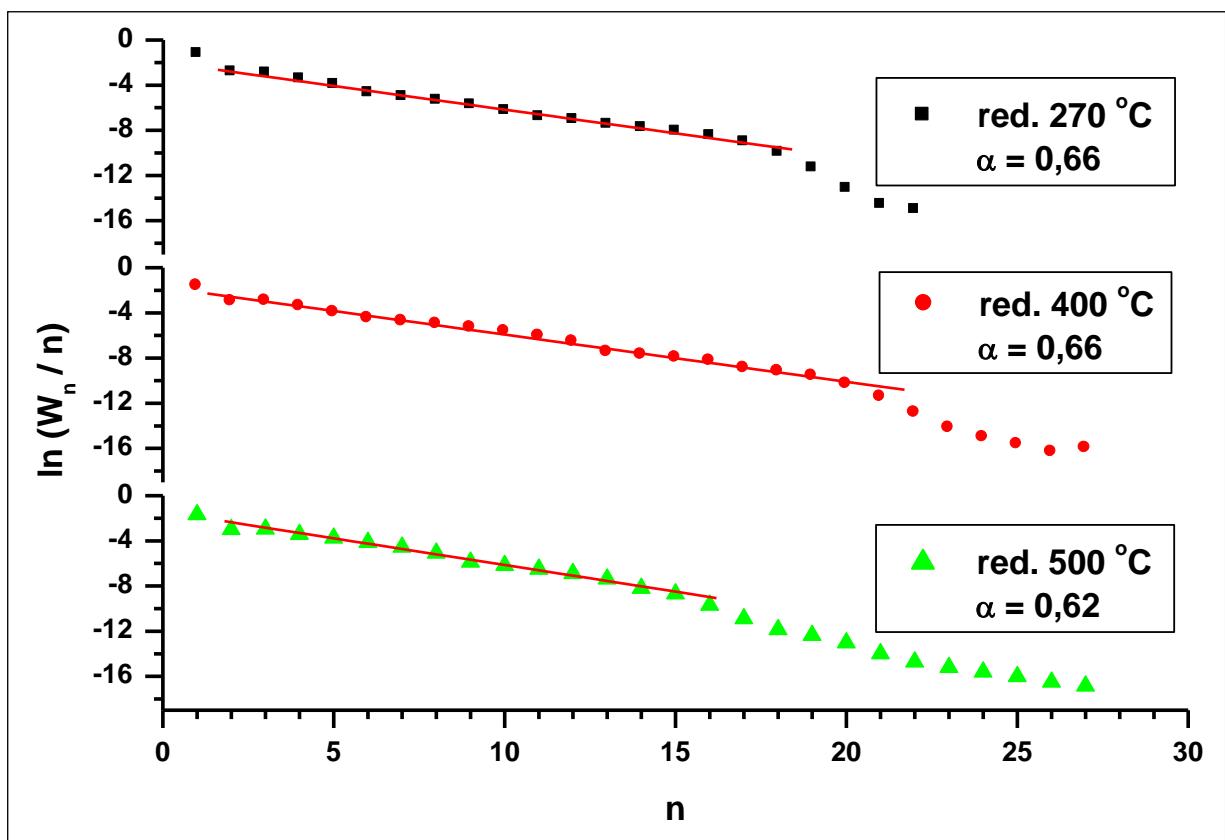


Figura A.1 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação da $T_{\text{redução}}$, com $\text{GHSV} = 35,39 \text{ min}^{-1}$.

APÊNDICE B – Distribuição ASF / Influência do teor de ferro presente nos catalisadores.

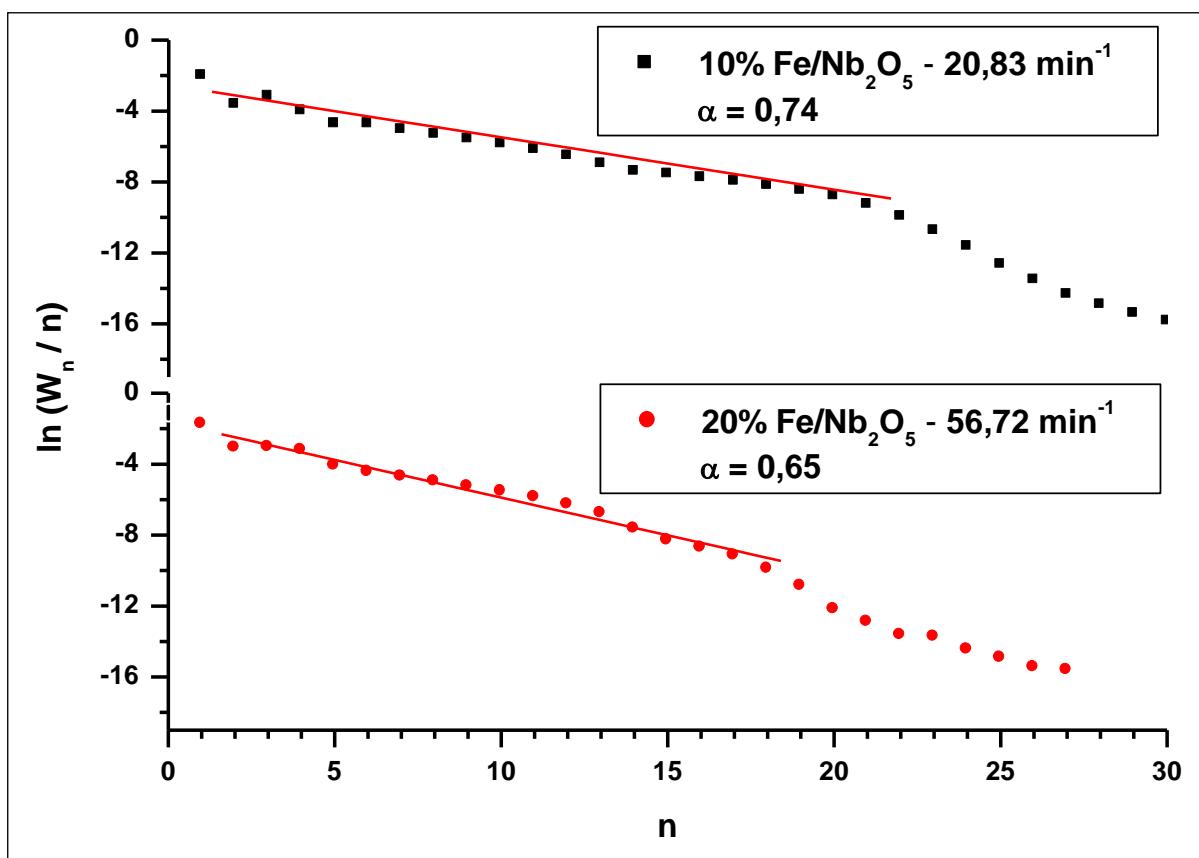


Figura B.1 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do teor de Fe, com $T_{reacional} = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$.

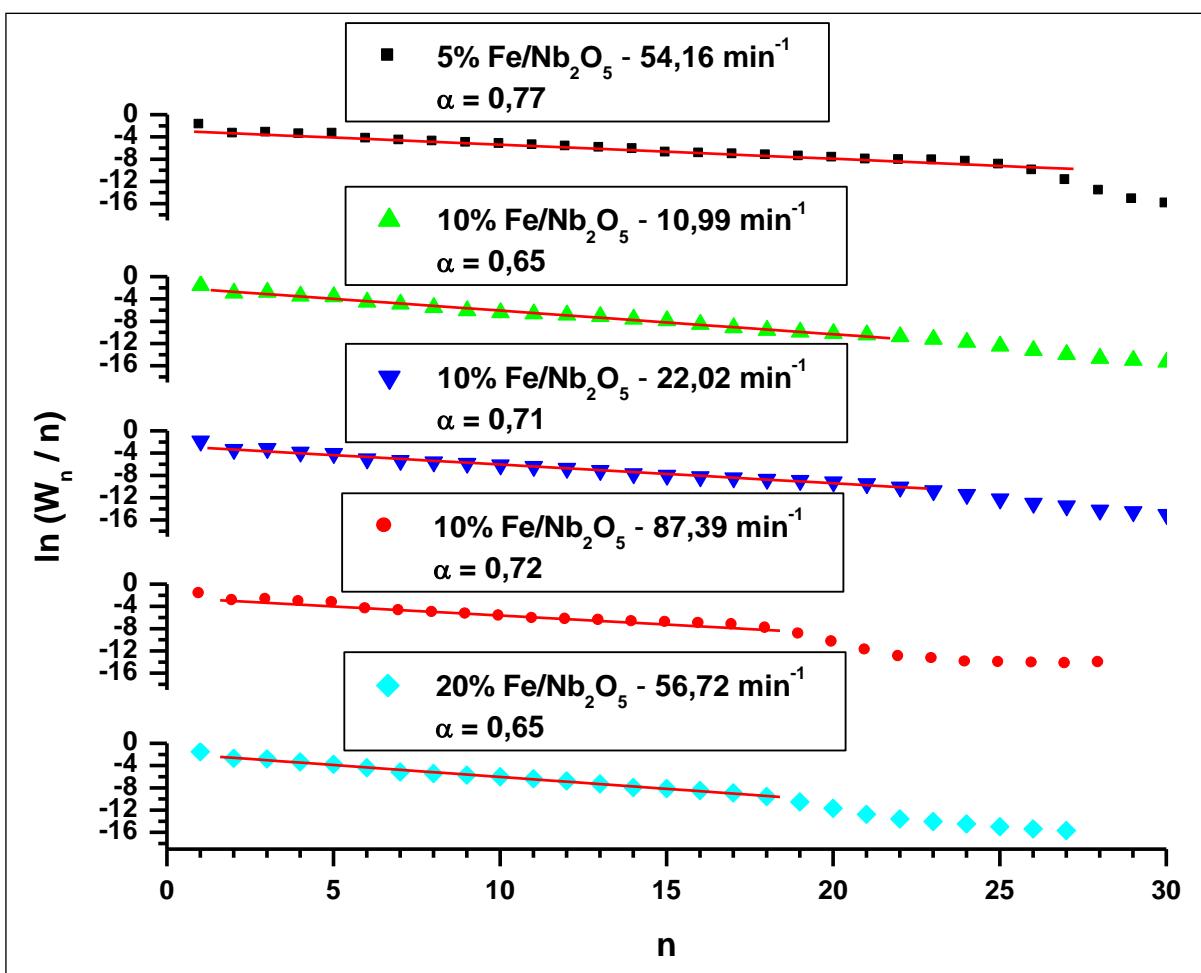


Figura B.2 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do teor de Fe, com $T_{\text{reacional}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

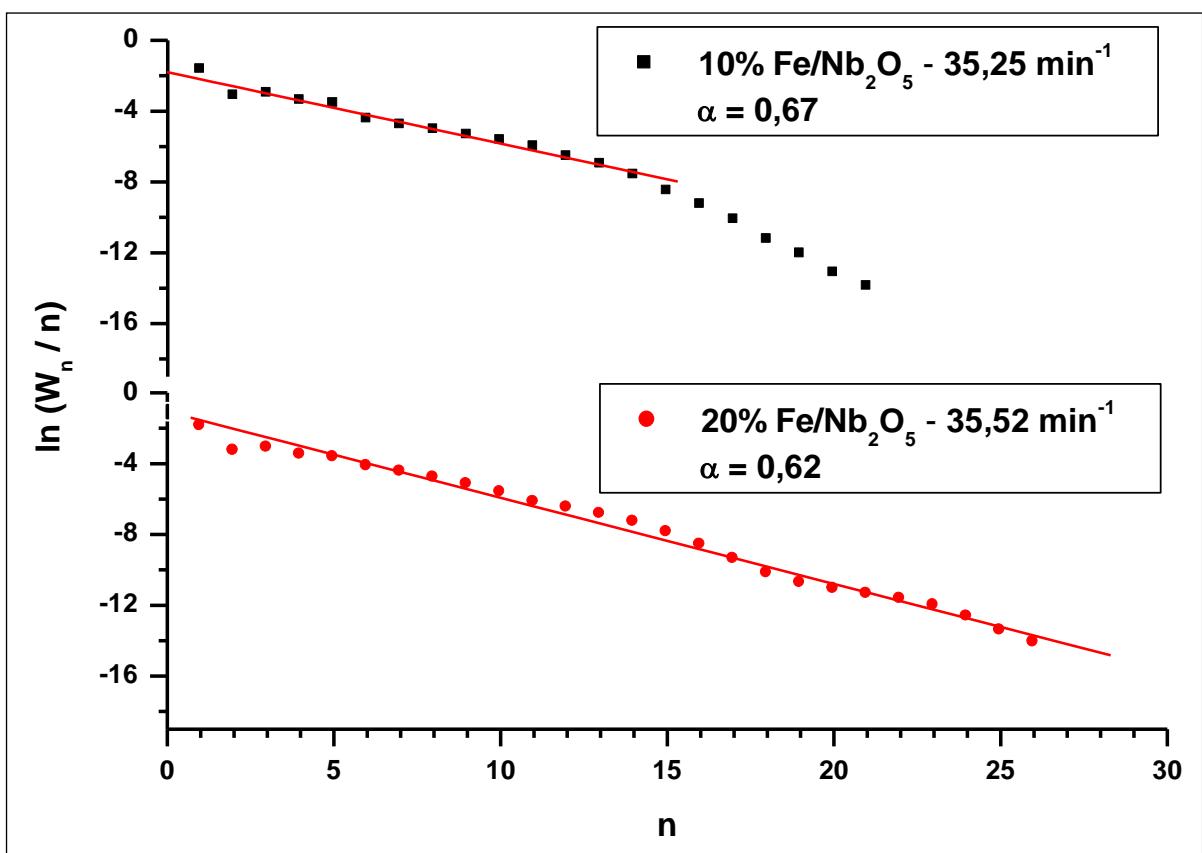


Figura B.3 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do teor de Fe, com $T_{\text{reacional}} = 275 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

APÊNDICE C – Distribuição ASF / Influência do GHSV e da temperatura reacional (testes realizados com o catalisador 10%Fe/Nb₂O₅).

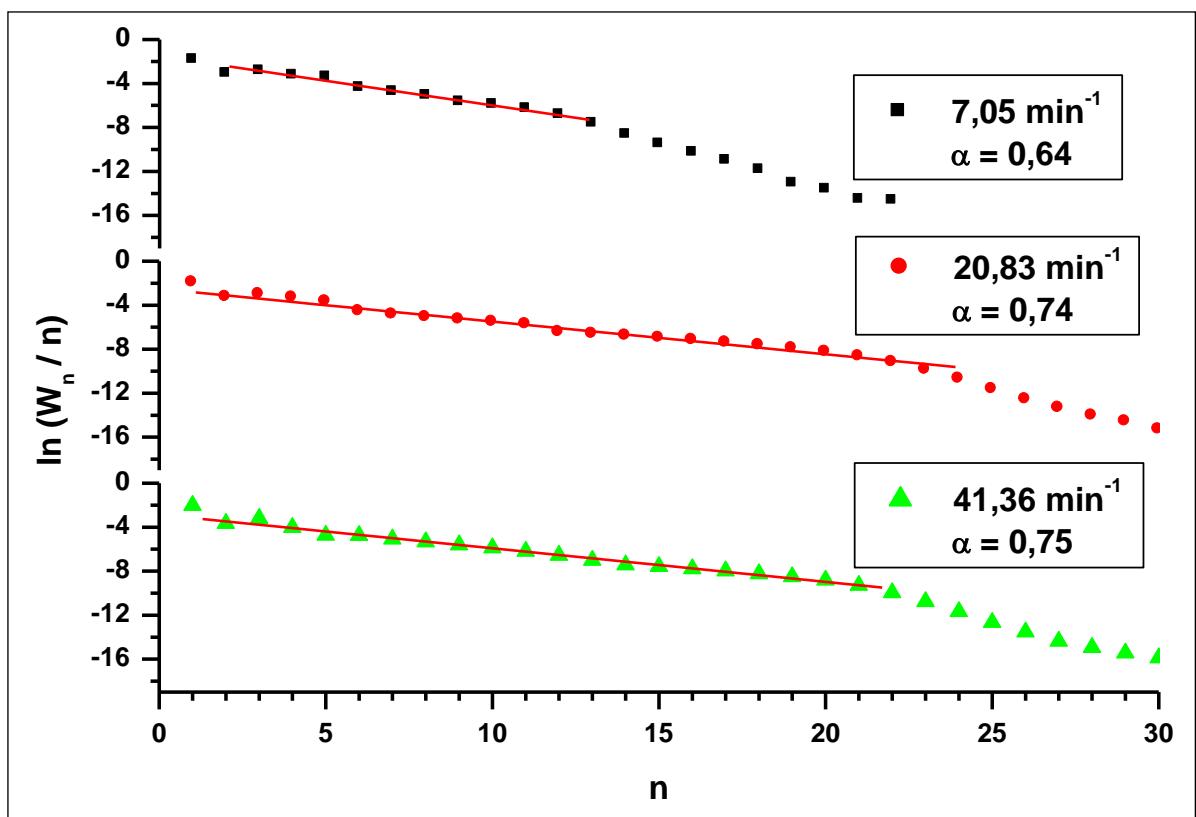


Figura C.1 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do GHSV, com $T_{\text{reacional}} = 225 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

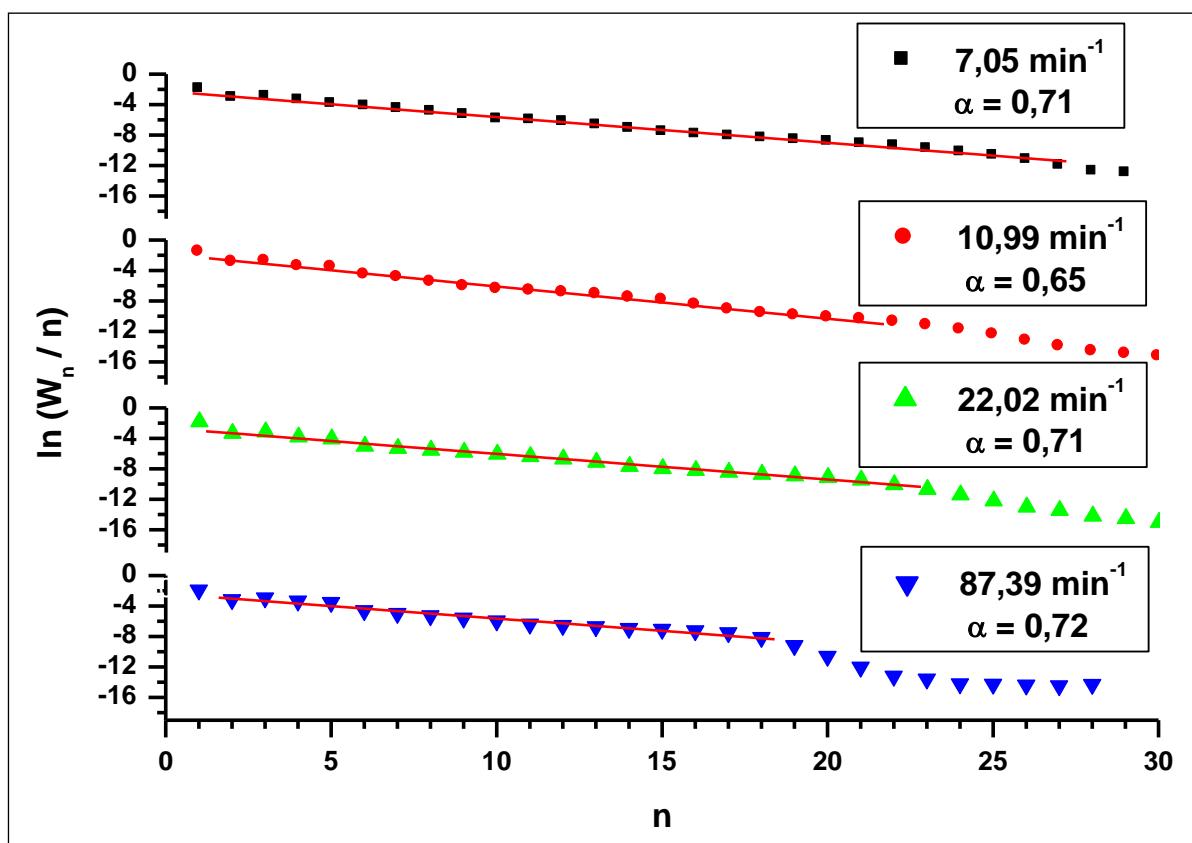


Figura C.2 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do GHSV, com $T_{\text{reacional}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

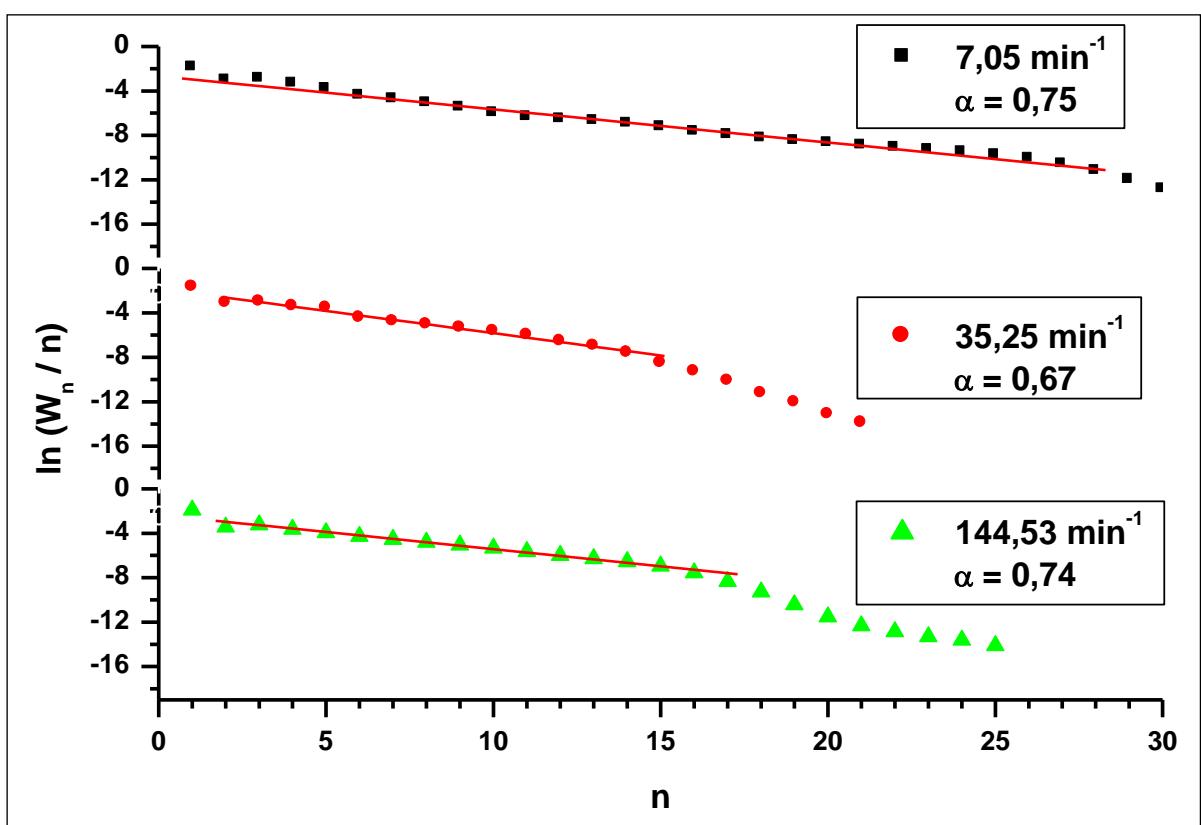


Figura C.3 – Crescimento da probabilidade de crescimento da cadeia (α) mediante a variação do GHSV, com $T_{\text{reacional}} = 275 \text{ }^{\circ}\text{C}$.