



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



**INVESTIGAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO SUPORTADO EM  
ÓXIDO DE NIÓBIO DOPADOS COM POTÁSSIO E/OU COBRE NA REAÇÃO  
DE FISCHER-TROPSCH**

**ULISSES ALBERTO RODRIGUES DA SILVA**

UBERLÂNDIA – MG

2019



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



**INVESTIGAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO SUPORTADO EM  
ÓXIDO DE NIÓBIO DOPADOS COM POTÁSSIO E/OU COBRE NA REAÇÃO  
DE FISCHER-TROPSCH**

**ULISSES ALBERTO RODRIGUES DA SILVA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para a obtenção do título de doutor em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis. Área de Concentração: Produtos e coprodutos.

UBERLÂNDIA – MG

2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 Silva, Ulisses Alberto Rodrigues da, 1982-  
2019 Investigação De Catalisadores De Ferro Suportado Em Óxido de  
Nióbio Dopados Com Potássio e/ou Cobre Na Reação De Fischer-  
Tropsch [recurso eletrônico] / Ulisses Alberto Rodrigues da Silva. -  
2019.

Orientador: Ricardo Reis Soares.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-  
graduação em Biocombustíveis.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.2418>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. I. Reis Soares, Ricardo , 1965-, (Orient.). II.  
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em  
Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662.756

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

|                                    |   |                 |          |                       |         |
|------------------------------------|---|-----------------|----------|-----------------------|---------|
| Programa de Pós-Graduação em:      | Biocombustíveis   |                 |          |                       |         |
| Defesa de:                         | Tese de Doutorado, 10, PPBIC  |                 |          |                       |         |
| Data:                              | 28 de agosto de 2019  | Hora de início: | 08h15min | Hora de encerramento: | [11:45] |
| Matrícula do Discente:             | 11423PGB001   |                 |          |                       |         |
| Nome do Discente:                  | Ulisses Alberto Rodrigues da Silva  |                 |          |                       |         |
| Título do Trabalho:                | INVESTIGAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO SUPORTADO EM ÓXIDO DE NIÓBIO DOPADOS COM POTÁSSIO E/OU COBRE NA REAÇÃO DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH |                 |          |                       |         |
| Área de concentração:              | Biocombustíveis   |                 |          |                       |         |
| Linha de pesquisa:                 | Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão de biomassas a biocombustíveis   |                 |          |                       |         |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | BioValue - H2020  |                 |          |                       |         |

Reuniu-se no Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta: Professores Doutores: Cesário Francisco das Virgens, da(o) Universidade do Estado da Bahia; Meiry Gláucia Freire Rodrigues, da(o) Universidade Federal de Campina Grande; Vinicius Rossa, da(o) Universidade Federal de Uberlândia; e Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende, da(o) Universidade Federal de Uberlândia, bem como o Ricardo Reis Soares orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Ricardo Reis Soares, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

[A]provado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/08/2019, às 11:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Rossa, Usuário Externo**, em 28/08/2019, às 11:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende, Usuário Externo**, em 28/08/2019, às 11:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Usuário Externo**, em 28/08/2019, às 12:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **CESÁRIO FRANCISCO DAS VIRGENS, Usuário Externo**, em 28/08/2019, às 12:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1470452** e o código CRC **93B2591E**.

## DEDICATÓRIA

*...não deuo esquecer se quer um segundo da minha Vouó-Mami dona Rita, mulher a frente do seu tempo, que fez com seus filhos voassem mais alto, e por ter me coberto sempre de amor e carinho. Obrigado Senhor, porque tu me destes mais três super mães (minhas tias): Norma, Neura e Simone, as quais sempre me apoiaram com muito amor e carinho se privando de tantas coisas no afã de me fazer vencer na vida de forma íntegra. Ede, meu tio-pai-irmão, meu exemplo e espelho! Simplesmente Tio Ede o meu Herói. Ao meus filhos sobrinhos ou sobrinhas filhos Maria Rita, João Neto, Sofia Silva e Fernanda Borges por tanto amor e carinho a mim oferecido e por terem me apoiado e entendido a minha ausência nesse longo período. E a minha branca, minha companheira, minha periquitinha que esteve sempre ao meu lado nessa dura caminhada, suportando muitas vezes as ausências e impedimentos. Eu os AMO!*

## AGRADECIMENTOS

A DEUS por permitir que da Cidade de Coração de Maria, Feira de Santana-Ba especificamente criado no Tomba tenha conseguido chegar tão longe;

Aos meus tios Jocélio Santos e Edvaldo Conceição pelo apoio dado desde antes da própria graduação até o presente momento;

Aos mestres pelos conselhos, ensinamentos e compreensão

Ao meu orientador prof. Dr. Ricardo Reis pela oportunidade, pelos ensinamentos e amizade

Ao meu mentor prof. Dr. Cesário Francisco pelos ensinamentos companheirismo e atenção que sempre teve para comigo, um dos principais responsáveis por minha escalada

Aos meus amigos do grupo de pesquisa em particular, Eduardo Piola, Fábio Marinho, Carlos Petersen, Marco Aurélio, Camilo Brandão, Franciel Bezerra, Kallyu, Natacha Kare, Vinicius Rossa e Hiago Ribeiro pelo companheiro na longa jornada e por ter me ajudado a suportar essa dura e longa jornada, com muita paciência e alegria mesmo nos momentos de muitas vicissitudes.

Aos meus grandes amigos, que se tornaram uma extensão de minha família, Humberto Belo e sua esposa Telma Muniz, muito obrigado vovô Humberto impagável o que vocês fizeram por mim.

A Cleusiomar Silva e família, sobretudo a Diego Filho e Samara Cristina Silva minha companheira nessa jornada, os quais me ajudaram a ter forças em momentos tão difíceis, transformando-os em momentos de alegria e superação.

Aos meus grandes amigos, os professores Mário Rubson, Leonardo Cardoso e Sônia Mara pelo companheirismo e pela força dada em momentos tão difíceis que se tornaram suportáveis e divertidos por conta da doce presença de vocês

Aos meus grandes amigos desde os tempos de UEFS Hildeberto de Moura ou simplesmente “Grande”, grande na acepção da palavra, um grande pai, amigo e conselheiro, exemplo de retidão e caráter. Obrigador pelo apoio que sempre me deu! Agradeço também ao seu filho, um irmão que a vida me concedeu Pedro Victor Almeida (Pedro Picanha) obrigado pela amizade, carinho e apoio sobretudo nos momentos de vicissitude. Tenham Certeza que devo muita a vocês mais essa etapa vencida.

A Dona Jandira Theodoro, que tornou-se a minha Mainha aqui em Uberlândia a quem sempre me tratou com tanto carinho, obrigado pelas orações e pelo amor que sempre derramou sobre mim.

Aos funcionários e técnicos do IQ-UFU e FEQ-UFU sobre tudo ao meu amigo Ulysses Guilherme;

A CAPES pela bolsa concedida durante o doutorado;

A todos os amigos da UFU e do Tomba que tornaram minha jornada mais alegre e suave.

*Os átomos de Ulisses*

*Certo dia fui apresentada aos átomos de Ulisses.*

*Pelo próprio!*

*À primeira vista, só confusão.*

*Depois, constatação.*

*O primeiro átomo: vazios, isolamento...*

*Assim como ele!*

*carência, privação...*

*O segundo átomo: já na presença do outro, transformação...*

*Assim como ele!*

*Misturado a outrem, adeus solidão.*

*O terceiro átomo: intensidade, exuberância...*

*Assim como ele!*

*Força, pujança.*

*O quarto átomo: luminescência, fulgor...*

*Assim como ele!*

*Resplandecente, intenso...*

*Embora, muitas vezes, sem saber o brilho que tem!*

*Sônia Mara Ferreira*

## RESUMO

No presente trabalho foram gerados catalisadores de ferro suportado em óxido de nióbio promovidos com potássio e/ou cobre, tendo como principal objetivo avaliar o efeito textural, estrutural e eletrônico do potássio e do cobre nos catalisadores na produção de combustível líquido através da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). As caracterizações dos materiais foram realizadas empregando as técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta visível (DRS- Uv/vis), Temperatura programada de redução (TPR-H<sub>2</sub>), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Análise de área superficial específica (BET). Dentre os sólidos gerados pode-se verificar que, a presença dos promotores potássio e cobre melhoraram a atividade dos catalisadores, bem como modificaram a seletividade dos produtos formados, seja para produção de hidrocarbonetos leves e/ou hidrocarbonetos pesados.

Desse modo os catalisadores promovidos com potássio tiveram uma maior seletividade para a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular, enquanto os catalisadores promovidos com cobre direcionaram para a formação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, demonstrando que os promotores foram eficientes no que diz respeito a formação de catalisadores com propriedades estruturais, texturais e eletrônicas distintas.

Por fim os catalisadores apresentaram seletividade dentro do desejado para SFT em detrimento dos demais produtos, haja visto que privilegiaram a formação de cadeias hidrocarbônicas na faixa da gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) e do diesel (C<sub>12</sub>-C<sub>19</sub>), tendo um relativo destaque para a formação destes combustíveis os catalisadores 10FeNb5Cu e 10FeNb1K respectivamente.

**Palavras-Chave:** Fischer-Tropsch, óxido de ferro, óxido de nióbio, potássio, cobre.

## ABSTRACT

In this study, iron catalysts supported with niobium oxide were created and promoted with potassium and/or copper, with the main goal of measuring the promoter's structural, textural and electronic effect upon these catalysts in the liquid fuel production by the Fischer-Tropsch Synthesis (FTS).

All catalysts were characterized by X-ray Diffraction Powder (XRD), UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS-Uv/vis), H<sub>2</sub> Temperature Programmed Reduction (H<sub>2</sub>-TPR), BET Surface Area and Scanning Electron Microscope (MeV) techniques.

The catalysts activity was improved by the presence of the promoters, modifying their products selectivity. This way we can select the catalysts in accordance with the mostly desired product formation, whether they are light or heavy hydrocarbons.

Catalysts promoted with potassium showed a higher selectivity for developing heavy hydrocarbons whereas the copper catalysts caused the formation of light hydrocarbons. The promoters displayed a high efficiency in developing catalysts with distinct structural, textural and electronic properties, allowing focus on the production of hydrocarbons with different molecular weights by only selecting the catalysts with the proper promoters.

Finally, the 10FeNb5Cu and 10FeNb1K catalysts showed a selectivity within the desired range for the FTS, favouring the formation of gasoline (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) and diesel (C<sub>12</sub>-C<sub>19</sub>) carbon chains, respectively.

**Keywords:** Fischer-Tropsch - iron oxide, niobium, potassium, copper, promoters.

## SIMBOLOGIAS

T, TT - As duas fases cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que se formam em temperaturas baixas

GN- Gás natural

STF- Síntese de Fischer-Tropsch

FT- Fischer-Tropsch

EUA- Estados Unidos da América

TC- Bandas de transferência de carga

GTL-Transformação de gás em líquido

CTL- Transformação de carvão em líquido

BTL- Transformação de biomassa em líquido

$\text{C}_1$  a  $\text{C}_n$  – Refere-se ao número de carbonos presentes na molécula de hidrocarboneto

WGS - Water gas shift

ASF - Modelo de Distribuição Anderson-Schulz-Flory

SMSI - Strong Metal Support Interaction

ZSM-5- Zeólita

GHSV- Velocidade espacial horária gasosa

Nióbia – Óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

10FeNb – Catalisador com 10 % de ferro suportado em óxido de nióbio

10FeNb1Cu – Catalisador com 10 % de ferro suportado em óxido de nióbio promovido com 1 % de Cobre

10FeNb3Cu - Catalisador com 10 % de ferro suportado em óxido de nióbio promovido com 3 % de Cobre

10FeNb5Cu - Catalisador com 10 % de ferro suportado em óxido de nióbio promovido com 5 % de Cobre

10FeNb1K- Catalisador com 10 % de ferro suportado em óxido de nióbio promovido com 1 % de potássio

10FeNb3K- Catalisador com 10 % de ferro suportado em óxido de nióbio promovido com 3 % de potássio

10FeNb5K- Catalisador com 10 % de ferro suportado em óxido de nióbio promovido com 5 % de potássio

Fe5NbAl-MF- Mistura Física de 10 % de ferro, 5 % de óxido de nióbio e óxido de alumínio como suporte

Fe10NbAl-MF- Mistura Física de 10 % de ferro, 10 % de óxido de nióbio e óxido de alumínio como suporte

Fe20NbAl-MF- Mistura Física de 10 % de ferro, 5 % de óxido de nióbio e óxido de alumínio como suporte

Fe5NbAl- Catalisador contendo 10 % de ferro, 5 % de óxido de nióbio e óxido de alumínio como suporte

Fe10NbAl Catalisador contendo 10 % de ferro, 10 % de óxido de nióbio e óxido de alumínio como suporte

Fe20NbAl Catalisador contendo 10 % de ferro, 5 % de óxido de nióbio e óxido de alumínio como suporte

10FeAl – Catalisador contendo 10 % de ferro suportado em óxido de alumínio



## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 1</b> Tamanho do cristalito de óxido de ferro III calculados pela equação de Sherrer.....  | 76  |
| <b>Tabela 2</b> Conversão média de CO e taxa média dos catalisadores 10FeAl, 10FeNb, Fe5NbAl e Fe10NbAl respectivamente.....   | 76  |
| <b>Tabela 3.</b> Análises texturais do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e dos catalisadores (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K = potássio e Cu = Cobre e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual dos promotores). ..... | 84  |
| <b>Tabela 4</b> Dados quantitativos do TPR após a síntese. ....  | 95  |
| <b>Tabela 5.</b> Tabela com os resultados dos testes catalíticos .....   | 100 |
| <b>Tabela 6</b> Comparação das seletividades através da probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ). .....   | 101 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Modelo de Distribuição Anderson-Schulz-Flory adaptada.....   | 25 |
| <b>Figura 2</b> Esquema da reação de crescimento da cadeia carbônica - Modelo clássico de ASF com uma terminação constante para todos produtos.....   | 26 |
| <b>Figura 3.</b> Diagrama de distribuição de produtos da SFT - Distribuição clássica de ASF. ....   | 27 |
| <b>Figura 4</b> Esquemas da reação de crescimento da cadeia carbônica - Múltiplas probabilidades de terminação a partir de um simples intermediário.....  | 27 |
| <b>Figura 5.</b> Diagrama de distribuição de produtos para hidrocarbonetos da SFT - Probabilidades de múltiplas terminações rendendo várias distribuições paralelas. ....   | 28 |
| <b>Figura 6.</b> Dissociação de CO e H <sub>2</sub> na superfície do metal. ....  | 28 |
| <b>Figura 7</b> Mecanismo da síntese FT na superfície do catalisador.....   | 29 |
| <b>Figura 8.</b> Mecanismo de condensação ou Hidroxidocarbeno.....  | 30 |
| <b>Figura 9.</b> Mecanismo de Inserção do CO.....   | 31 |
| <b>Figura 10</b> Mecanismo do Carbeno. ....   | 32 |
| <b>Figura 11.</b> Célula unitária da alfa alumina. As esferas em lilás correspondem aos átomos de oxigênio, enquanto as esferas em vermelho representam os átomos de alumínio nas posições octaédricas.....   | 35 |
| <b>Figura 12.</b> Célula unitária ideal da gama alumina. As esferas de cor verde representam os átomos de oxigênio, já as esferas em lilás estão representando os átomos de alumínio ocupando as posições tetraédricas e octaédricas.....   | 36 |
| <b>Figura 13.</b> Utilizações mais recentes de compostos a base de nióbio na catálise. ....   | 40 |
| <b>Figura 14.</b> Reator de Leito de Lama.....  | 46 |
| <b>Figura 15.</b> Reator de Leito Fluidizado Circulante.....  | 47 |
| <b>Figura 16.</b> Reator de Leito Fluidizado Fixo .....   | 48 |
| <b>Figura 17.</b> Reator de Leito fixo .....  | 49 |
| <b>Figura 18.</b> Representação da unidade de testes catalíticos de leito fixo.....   | 57 |
| <b>Figura 19.</b> DRX das misturas físicas FeXNbAl (as letras Nb e Al referem-se aos óxidos de nióbio e alumínio respectivamente os números (5, 10 e 20) = X estão associados ao percentual de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ). ....   | 64 |
| <b>Figura 20.</b> DRX dos catalisadores FeXNbAl (as letras Nb e Al referem-se aos óxidos de nióbio e alumínio respectivamente os números (5, 10 e 20) = X estão associados ao percentual de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ). ....  | 65 |
| <b>Figura 21.</b> UV-Vis das misturas Físicas FeXNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (as letras Nb e Al referem-se aos óxidos de nióbio e alumínio respectivamente os números (5, 10 e 20) = X estão associados ao percentual de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ). .... | 66 |
| <b>Figura 22.</b> UV-Vis dos catalisadores FeXNbAl (as letras Nb e Al referem-se aos óxidos de nióbio e alumínio respectivamente os números (5, 10 e 20) =X estão associados ao percentual de nióbio). ....   | 66 |
| <b>Figura 23.</b> DRX dos catalisadores FeXNbAl (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e quantos aos números (5, 10 e 20) = X referem-se ao percentual de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> presente em cada catalisador). ....            | 67 |
| <b>Figura 24.</b> UV-Vis dos catalisadores FeXNbAl (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e quantos aos números (5, 10 e 20) = X referem-se ao percentual de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para cada amostra). ....                    | 68 |
| <b>Figura 25.</b> DRX dos catalisadores 10FeAl calcinado a e 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.....  | 69 |
| <b>Figura 26.</b> DRX dos catalisadores Fe5NbAl calcinado a e 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.....   | 70 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 27.</b> DRX dos catalisadores Fe10NbAl calcinado a e 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.....  | 71 |
| <b>Figura 28.</b> DRX dos catalisadores 10FeNb calcinado a 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.....  | 72 |
| <b>Figura 29.</b> UV-Vis dos catalisadores 10FeAl calcinado a 300°C e reduzido a 500°C respectivamente.....   | 73 |
| <b>Figura 30.</b> UV-Vis dos catalisadores Fe5NbAl calcinado a 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.....  | 74 |
| <b>Figura 31.</b> UV-Vis dos catalisadores Fe10NbAl calcinado a 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.....   | 74 |
| <b>Figura 32.</b> UV-Vis dos catalisadores 10FeNb calcinado a 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.....   | 75 |
| <b>Figura 33.</b> Gráfico de conversão de CO dos catalisadores Fe5NbAl, Fe10NbAl, 10FeAl e 10FeNb calcinados a 300°C.....   | 77 |
| <b>Figura 34.</b> DRX dos catalisadores 10FeNb (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual de potássio para cada amostra).....  | 78 |
| <b>Figura 35.</b> DRX dos catalisadores 10FeNb (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual de cobre para cada amostra).....   | 79 |
| <b>Figura 36.</b> Micrografia obtida por MEV do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....  | 80 |
| <b>Figura 37.</b> Micrografia obtida por MEV do 10FeNb (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....  | 81 |
| <b>Figura 38. (a, b).</b> Micrografia obtida por MEV catalisadores 10FeNb1K e 10FeNb3K respectivamente (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual de potássio para cada amostra).....                  | 82 |
| <b>Figura 39. (a, b, c).</b> Micrografia obtida por MEV dos catalisadores 10FeNb1Cu, 10FeNb3Cu e 10FeNb5Cu respectivamente (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual de cobre para cada amostra)..... | 83 |
| <b>Figura 40.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K do catalisador 10FeNb.....   | 85 |
| <b>Figura 41a.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb1K.....   | 86 |
| <b>Figura 41b.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb3K.....   | 86 |
| <b>Figura 41c.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb5K.....   | 87 |
| <b>Figura 42a.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb1Cu.....  | 88 |
| <b>Figura 42b.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb3Cu.....  | 88 |
| <b>Figura 42c.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb5Cu.....  | 89 |
| <b>Figura 43.</b> Gráfico de consumo de H <sub>2</sub> versus temperatura para o padrão (CuO) utilizado na quantificação do consumo de H <sub>2</sub> nas análises de redução a temperatura programada do suporte e dos catalisadores.....                                    | 91 |
| <b>Figura 44.</b> Perfil de redução à temperatura programada do óxido de Ferro Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 92 |
| <b>Figura 45.</b> TPR do catalisador 10FeNb (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....   | 93 |
| <b>Figura 46.</b> TPR dos catalisadores promovidos com potássio (a letra Fe= 10% Ferro, K= potássio, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 refere-se ao percentual de potássio na amostra).....  | 94 |
| <b>Figura 47.</b> TPR dos catalisadores promovidos com Cu (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e quanto a números 1, 3 e 5 refere-se ao percentual de Cobre na amostra).....  | 96 |
| <b>Figura 48.</b> Conversão de CO dos catalisadores 10FeNb, 10FeNb1K, 10FeNb5K, 10FeNb1Cu e 10FeNb5Cu.....  | 99 |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 10FeNb – Catalisador com 10 % de ferro suportado em óxido de nióbio .....                              | 10 |
| LISTA DE TABELAS.....  | 13 |
| LISTA DE FIGURAS.....  | 14 |
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 18 |
| 2.1 Objetivo Geral: .....  | 20 |
| 2.2 objetivos específicos .....  | 20 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 21 |
| 3.1 Síntese de Fischer-Tropsch.....  | 21 |
| 3.1.1 Um pouco da história .....   | 21 |
| 3.1.2 A síntese de Fischer-Tropsch.....  | 23 |
| 3.1.3 Mecanismos de Fischer-tropsch.....   | 28 |
| 3.1.4 Mecanismo Hidroxicarbeno ou Condensação.....   | 30 |
| 3.1.5 Mecanismo de Inserção do CO.....   | 31 |
| 3.1.6 Mecanismo do carbeno.....  | 32 |
| 3.2 Catalisadores utilizados em SFT .....  | 33 |
| 3.2.1 Suportes .....   | 34 |
| 3.2.2 Algumas propriedades que fazem da alumina um bom suporte .....                                   | 34 |
| 3.2.3 Algumas propriedades do nióbio importantes para catálise .....                                   | 37 |
| 3.2.4 Algumas aplicações catalíticas do nióbio .....   | 39 |
| 3.2.5 Promotores.....  | 42 |
| 3.2.6 Potássio e Cobre efeito promotor e aplicações .....  | 43 |
| 3.3 Reatores mais utilizados para SFT .....  | 45 |
| 3.3.1 Reator de lama .....   | 45 |
| 3.3.2 Reatores de Leito Fluidizado .....   | 46 |
| 3.3.3 Reator de Leito Fixo.....  | 48 |
| 4 PARTE EXPERIMENTAL .....   | 51 |
| 4.1. Reagentes e gases utilizados.....   | 51 |
| 4.2 Preparação do Suporte .....  | 51 |
| 4.3 Preparação do catalisador sem promotor 10FeNb.....   | 52 |
| 4.3.1 Preparação dos catalisadores tendo o Cu como promotor (1%, 3% e 5%).....                         | 52 |
| 4.3.2 Preparação dos catalisadores tendo o K como promotor (1%, 3% e 5%).....                          | 52 |
| 4.3.3 Preparo dos catalisadores de ferro suportados em óxido de alumínio e promovidos com nióbio ..... | 53 |
| 4.3.4 Avaliação dos produtos obtidos na fase gasosa e na fase líquida .....                            | 53 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.4 Equipamentos utilizados .....   | 54  |
| 4.4.1 Unidade experimental para síntese de Fischer-Tropsch.....               | 55  |
| 4.4.2 Metodologia de Cálculos .....   | 55  |
| 4.5.1 (DRX).....  | 59  |
| 4.5.2 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Visível .....      | 60  |
| (DRS- UV-Vis) .....   | 60  |
| 4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                         | 60  |
| 4.5.4 Medida de Área Superficial Específica .....                             | 61  |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 63  |
| 5.1 RESULTADOS DE DRX, UV-Vis e WATER GAS SHIFT.....                          | 63  |
| 5.1.1 Tamanho de partículas.....  | 75  |
| 5.1.2 Testes catalíticos water gas shift.....                                 | 76  |
| 5.2 Resultados de Fischer-Tropsch- Catalisadores promovidos com K e Cu -..... | 77  |
| 5.2.1 Resultados de DRX .....   | 77  |
| 5.2.2 Microscopia de Varredura Eletrônica.....                                | 79  |
| 5.2.3 Propriedades Texturais .....  | 83  |
| 5.2.4 Isotermas de adsorção .....   | 85  |
| 5.2.5 Temperatura Programada de Redução TPR-H <sub>2</sub> .....              | 89  |
| 5.3 Testes Catalíticos.....   | 98  |
| 5.3.1 Ativação e condição reacional.....                                      | 98  |
| 5.3.2 Testes catalíticos .....  | 98  |
| 6 CONCLUSÕES.....   | 102 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                                      | 105 |

## 1 INTRODUÇÃO

O gás natural e gás de xisto (*shale gas*) tem se mostrado como uma alternativa para a substituição do petróleo, atendendo tanto as necessidades energéticas quanto as ambientais, devido a inexistência ou pouca quantidade de enxofre nestas matérias primas.

A descoberta de novas reservas mundiais de gás natural e principalmente de *shale gas* cresceram a uma taxa maior que as de petróleo. Atualmente, as reservas mundiais de gás natural e *shale gas* excedem 7.299 trilhões de pés cúbicos, isso de acordo com a agência norte-americana de energia (U.S. Energy Information Administration - EIA) que analisou 137 formações de *shale gas* em 41 países, dentre os quais Brasil e EUA. Esses números correspondem a um aumento de 10% em relação a estimativa desta agência em 2010 (EIA 2013).<sup>1</sup>

A maior parte destas reservas de gás natural estão localizadas em regiões remotas de difícil acesso, inviabilizando o transporte para os grandes centros consumidores. Contudo, a exploração do *shale gas* apresenta uma vantagem competitiva, uma vez que a interiorização das reservas permitiria a redução dos gastos com transporte em certas regiões, visto que os custos de transporte de gás natural (GN) são bastante acentuados com as distâncias percorridas, podendo ser de 3 a 5 vezes superior ao custo do transporte de óleo cru, em base energética.<sup>2</sup> Além disso, este tipo de exploração pode reduzir a dependência em importações de GN em alguns países, sobretudo europeus.

A forma de transformação destas duas matérias-primas de origem fóssil não renovável em combustíveis líquidos transportáveis, como a gasolina, querosene de aviação e diesel, acontece mediante a realização de dois processos químicos consecutivos: a conversão em gás de síntese (mistura gasosa composta predominantemente por CO e H<sub>2</sub>) seguido da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Neste último, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos (*syncrude*) usando o processo de SFT propriamente dito, e por fim, o *syncrude* é convertido por hidrocrackeamento em gasolina, diesel ou querosene. No caso da formação de gás de síntese oriundo do gás natural, processos de reforma ou oxidação são empregados, enquanto que na pirólise ou gaseificação são utilizados quando a matéria prima é o *shale gas*.

Uma das mais promissoras opções para a produção de biocombustíveis capaz de atender à crescente demanda por energia, em conformidade com as sempre mais estritas

regulamentações ambientais, consiste na conversão termoquímica da biomassa seguida da Síntese de Fischer-Tropsch, para produção de biocombustíveis líquidos, em especial o diesel e a gasolina.<sup>3</sup>

Os catalisadores mais comuns para a SFT são metais os Co, Ru e Fe. Alguns catalisadores de níquel são também citados para a produção de hidrocarbonetos de elevado peso molecular. Catalisadores de ferro são os mais comumente utilizados, em função de seu baixo custo e alta disponibilidade. **Erro! Indicador não definido.** Os mesmos tendem a formar olefinas de baixo peso molecular (distribuição de produtos na faixa da gasolina automotiva) a temperaturas mais altas (em torno de 340°C), e para a formação de ceras parafínicas de mais alto peso molecular (distribuição de produtos na faixa do diesel) a temperaturas mais baixas (em torno de 230°C).<sup>3,4</sup>

No que diz respeito ao uso de promotores, os metais alcalinos mais utilizados são os do primeiro grupo da tabela periódica, dentre eles o potássio tem se destacado por apresentar menor custo benefício em relação aos outros metais do grupo. Aparentemente, o potássio aumenta a adsorção de monóxido de carbono e consequentemente diminui a quantidade relativa de hidrogênio adsorvido, diminuindo assim a hidrogenação de alcenos secundários. Uma possível explicação é que o potássio doa elétron para ferro facilitando a dissociação do CO.

Já o cobre pode facilitar a redução a baixa temperatura e melhorar a formação da fase ativa para a SFT. O Cu é frequentemente utilizado para melhorar o desempenho do catalisador e compensar desvantagens dos promotores estruturais para os catalisadores a base de Fe. Embora a função do cobre na facilitação da redução do catalisador tenha sido amplamente aceita, sua influência na distribuição do produto FT ainda não foi bem abordada. Desse modo, se faz necessário o desenvolvimento de mais pesquisas no sentido de elucidar o real efeito do cobre na promoção de catalisadores de ferro.

Tendo em vista as propriedades físico-químicas e a disponibilidade tanto do pentóxido de nióbio quanto do óxido de ferro, o presente trabalho se propõe a investigar catalisadores de ferro suportado em óxido de nióbio promovidos com potássio e/ou cobre para reação de Fischer-Tropsch visando a produção de combustíveis líquidos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral:

Avaliar o desempenho de catalisadores de ferro suportado em óxido de nióbio dopados com potássio e/ou cobre com diferentes proporcionalidades para produção de hidrocarbonetos líquidos através da reação de Fischer-Tropsch.

### 2.2 objetivos específicos

- Preparar catalisadores de ferro suportados em óxido de nióbio com diferentes proporcionalidades de cobre e/ou potássio;
- Investigar a interação do tipo metal (K e/ou Cu) com o suporte;
- Gerar catalisadores com diferentes propriedades texturais, estruturais e eletrônicas;
- Observar o efeito dos promotores na formação dos combustíveis líquidos;
- Melhorar as atividades dos catalisadores na reação de Fischer-Tropsch por meio do emprego dos promotores;
- Gerar catalisadores com seletividades distintas para reação de Fischer-Tropsch.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Síntese de Fischer-Tropsch

##### 3.1.1 Um pouco da história

Na Primeira Guerra Mundial os países aliados possuíam grandes reservas petrolíferas o que atendia as suas necessidades de guerra, uma vez que eles se tornavam cada vez mais mecanizados. Entretanto, a Alemanha tinha poucas reservas petrolíferas, em função disso, havia a necessidade de desenvolver uma nova forma energética independente do petróleo e que utilizasse sua fonte abundante de carvão para que o país não fosse prejudicado durante a guerra.<sup>5</sup>

Neste sentido, diversas pesquisas foram desenvolvidas nos primeiros anos do século XX e então Friedrich Bergius conseguiu através da hidrogenação direta do carvão a obtenção de líquidos que poderiam ser utilizados como combustível. As pesquisas não pararam por aí, e então dois pesquisadores, Franz Fischer alemão e Hanz Tropsch nascido na República Checa, trabalhando no Instituto Kaiser Wilhelm, desenvolveram na década de 1920 um processo que permitia converter metano em diesel de alta qualidade, lubrificantes e ceras.<sup>6</sup>,

Eles criaram em 1922 o chamado processo Synthol, no qual uma mistura de CO e H<sub>2</sub> foi convertida em compostos oxigenados alifáticos, na presença de placas de Fe alcalinizado e altas pressões. Após um ano aproximadamente, em 1923, os mesmos cientistas conduziram o Processo Synthol em condições mais brandas (pressão de 7 bar), o que possibilitou a obtenção de hidrocarbonetos com peso molecular mais elevado, através da utilização de catalisadores de ferro suportado em óxido de zinco e também por meio de catalisadores de cobalto disperso em cromo.<sup>7</sup> Estes pesquisadores descobriram então um nova rota de síntese que viria a ser chamada de reação de Fischer-Tropsch (FT).<sup>5</sup>

A reação de Fischer-Tropsch foi descoberta há mais de 90 anos, como um processo alternativo para converter gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (H<sub>2</sub>/CO), em hidrocarbonetos de tamanhos de cadeia variado e água. A idealização da reação de polimerização entre monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) foi bem sucedida no que diz respeito a catálise heterogênea, na qual é utilizado catalisadores sólidos como, ferro, cobalto e algumas poucas vezes o rutênio devido ao seu alto custo<sup>8</sup>.

No período reacional são produzidos hidrocarbonetos parafínicos, bem como olefínicos, sendo estes gasosos, líquidos e sólidos, dependendo apenas do tamanho da cadeia do hidrocarboneto, demonstrando assim que é preciso o desenvolvimento de estudos mais específicos e/ou apurados para que se tenha a possibilidade de trabalhar com as condições ideais de obtenção dos produtos desejados.<sup>8,9,10</sup>

A produção de combustíveis líquidos através do gás de síntese é muito importante, não somente por causa da atual conjuntura socioeconômica, mas também no que se refere a melhoria no custo do transporte de alguns materiais, uma vez que transportar gases é mais oneroso e complicado que o transporte de líquidos. De 1925 a 1945 as pesquisas voltadas para a síntese de Fischer-Tropsch foram além dos aspectos econômicos, isto porque o desenvolvimento de novas tecnologias para o processamento do carvão se tornou então o foco de novas iniciativas, fontes de pesquisas e criação de plantas industriais sobretudo na Alemanha.<sup>8,11</sup>

Sendo assim, nos anos 40 do século XX, houve na Alemanha, um aumento considerável no que diz respeito a utilização do processo de Fischer-Tropsch, já que os combustíveis que alimentavam os motores das máquinas de guerra dos nazistas eram derivados dessa tecnologia. É importante dizer que o aumento da utilização dessa tecnologia foi tamanho que em 1944 a Alemanha chegou a produzir 44 mil barris por dia.<sup>12</sup>

Já nos anos 50, houve uma mudança no cenário mundial, pois foram descobertas novas reservas de petróleo em lugares como Arábia Saudita e Alasca, o descobrimento dessas novas jazidas de petróleo fizeram com que a síntese de FT fosse abandonada, uma vez que a produção de combustível a base de carvão se tornou pouco competitiva frente a produção de combustível derivado do petróleo, a exceção foi a África do Sul que contando com carvão nacional extremamente barato e a sua política de estado particular continuou a produzir combustível utilizando essa tecnologia.<sup>8</sup>

Ao fim dos anos 60 e início da década de 70 devido a crise do petróleo, aconteceu uma nova onda de interesse pela tecnologia de FT, tanto nos EUA, quanto na União Europeia que investiram em pesquisas na área de catálise, cinética, mecanismos de reação e desativação de catalisadores.<sup>8,12</sup>

Na década de noventa o mundo assistiu a volta do processo Fischer-Tropsch ao centro das atenções da indústria de petróleo e gás natural no mundo. Porém, grandes modificações no que se refere as suas aplicações abriu espaço para o processo de renovação da tecnologia GTL, sendo o enorme aumento de reservas de gás, o

desenvolvimento de novos nichos mercadológicos e a nova legislação ambiental, as principais alavancas para os novos interesses das empresas nessa tecnologia.<sup>5, 11, 12</sup>

Atualmente, verifica-se o desenvolvimento e/ou construção de plantas de GTL, refletindo a busca por processos cada vez mais eficientes e de melhor relação custo/benefício. É válido salientar que de acordo com a literatura aberta espera-se que até 2020 pelo menos 10 plantas de grande porte estarão em operação produzindo 2,5% do consumo mundial de diesel.<sup>5</sup>

Por fim, mesmo com as novas descobertas de reservas de petróleo, a produção de combustível por meio da reação de Fischer-Tropsch ainda é um importante processo do ponto de vista científico e tecnológico. Além disso, representa uma opção atrativa para produção e transporte de combustíveis e insumos petroquímicos limpos, já que os combustíveis e insumos químicos produzidos por esse processo são de alta qualidade, graças à baixa aromaticidade e à ausência de enxofre, evitando danos ao homem e ao meio ambiente atendendo desse modo, as novas e mais severas leis ambientais.<sup>13, 14</sup>

### 3.1.2 A síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch nada mais é do que uma série de reações que culminam na produção de uma mistura de hidrocarbonetos (alcanos e alcenos dos mais variados pesos moleculares na gama de C<sub>1</sub> a C<sub>100</sub>) e trata-se de um processo complexo, em que uma série de reações distintas combinam-se em um único mecanismo.<sup>15</sup>

Vale salientar que, algumas reações de equilíbrio entre monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e carbono, tal como a reação de deslocamento de gás-água (WGS) e o equilíbrio de Boudouard, também estão presentes.<sup>16,17,18</sup>

Muitos pesquisadores já reconhecem a síntese como reação de polimerização, onde as espécies metálicas são formadas pela dissociação de moléculas de monóxido de carbono adsorvidas e adição progressiva de moléculas de hidrogênio. Essas espécies podem hidrogenar, finalizando assim a cadeia e terminando a polimerização, ou iniciar a propagação da cadeia, ocorrendo via adição sequencial de grupos CH<sub>2</sub> (conforme Equação 1) enquanto a cadeia alquílica permanece quimiosorvida à superfície do metal.

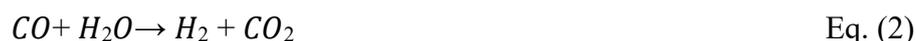
A terminação da cadeia pode ocorrer a qualquer instante durante o processo de propagação para produzir  $\alpha$ -olefinas ou n-parafinas.<sup>19</sup>

A síntese FT é altamente exotérmica, podemos expressá-la através da Equação 1.<sup>20,21</sup>

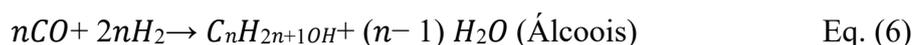
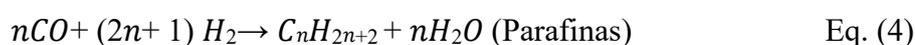
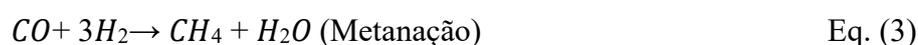


O radical  $-[CH_2]-$  é agente formador dos hidrocarbonetos na reação global da SFT.

A reação WGS, descrita pela Equação 2. é uma reação secundária que tende a ocorrer ocorre quando catalisadores de ferro são usados.<sup>22,21</sup>



Os produtos específicos majoritários da SFT podem ser descritos pelas Eq. 3 – 6.<sup>22</sup>



A Equação 6 representa os álcoois, que podem ser formados paralelamente (by products) ou como produtos principais, dependendo do tipo de metal cataliticamente ativo e as condições de pressão do reator.<sup>21,23</sup>

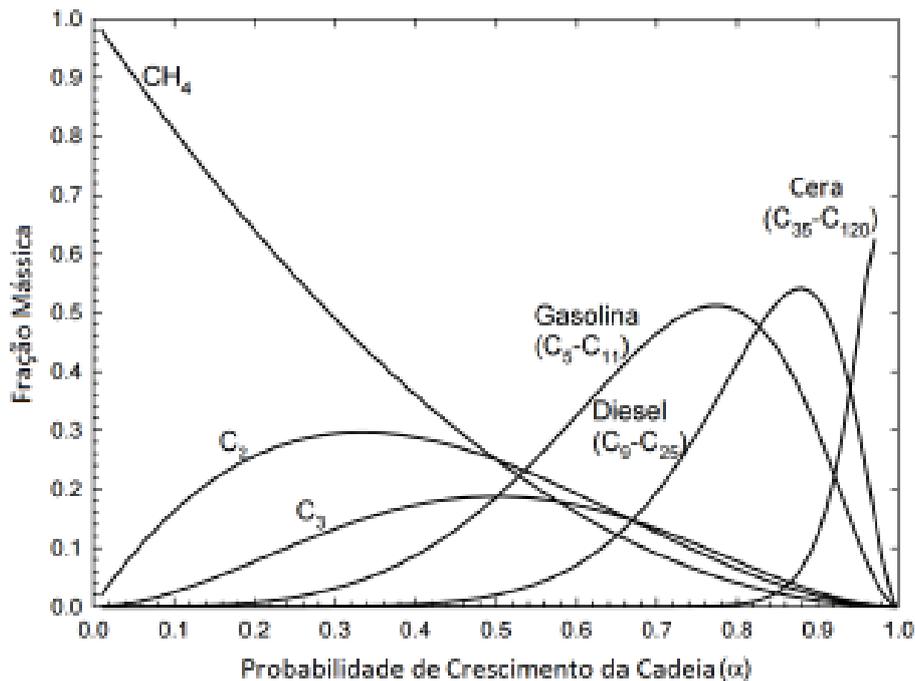
A reação de Boudouard (Equação.7) é outra reação que compete na SFT.<sup>21</sup>



Tais reações consistem na adsorção e dissociação dos reagentes (CO e H<sub>2</sub>) na superfície do catalisador, reagindo para formar iniciadores de cadeia que por conseguinte prosseguirão à propagação e terminação das cadeias e posterior dessorção dos produtos.<sup>24</sup> Como foi relatado anteriormente, alguns pesquisadores admitem a SFT como uma reação de polimerização que ocorre em etapas e para se determinar a composição da mistura de hidrocarboneto formada é possível fazer uso do modelo de distribuição e de propagação das cadeias proposto por Anderson-Schulz-Flory (Figura 01).<sup>25</sup>

O fator de probabilidade de crescimento da cadeia para distribuição de produtos ( $\alpha$ ), estabelecido pela modelagem proposta por Anderson-Schulz-Flory, está diretamente correlacionada com as condições operacionais, tais como; faixa de temperatura, pressão de reação e a razão H<sub>2</sub>:CO utilizado no processo. Teoricamente, quando se quer favorecer a produção de hidrocarbonetos próximos à faixa do diesel, o fator de probabilidade utilizado é igual ou superior a 0,95.<sup>25</sup>

**Figura 1.** Modelo de Distribuição Anderson-Schulz-Flory adaptada.<sup>26</sup>



Por este modelo, a distribuição para n-parafinas pode ser descrita pela seguinte equação:

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad \text{Eq. (8)}$$

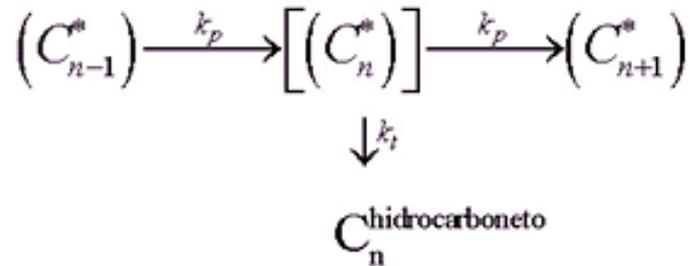
Em que o fator de probabilidade de crescimento da cadeia  $\alpha$  é independente de  $n$ . Onde  $m_n$  é a fração mássica de um hidrocarboneto com  $n$  carbonos na cadeia, dividida pelo número de carbonos da cadeia ( $w_n = m_n/n$ ). Este fator  $\alpha$  é definido como:<sup>27,29</sup>

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad \text{Eq (9)}$$

em que  $R_p$  e  $R_t$  são as taxas de propagação e terminação, respectivamente. O fator  $\alpha$  determina a distribuição total do número de carbonos dos produtos da SFT, como mostrado na *Figura 1*:<sup>28</sup>

A *Figura 2* demonstra qual o mecanismo de crescimento da cadeia carbônica para um  $\alpha$  constante.

**Figura 2** Esquema da reação de crescimento da cadeia carbônica - Modelo clássico de ASF com uma terminação constante para todos produtos.<sup>29</sup>



\*C<sub>n</sub> é um intermediário da reação, C<sub>n</sub> é um produto resultante de \*C<sub>n</sub> por uma reação de terminação (não envolvendo crescimento de cadeia), no qual temos que \*C<sub>n-1</sub> é um precursor da reação.<sup>29</sup>

No estado estacionário ter-se-á,

$$[*C_n] = \text{cte},$$

ou seja:

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = r_p[C_{n-1}] - (r_p + r_t)[*C_n] \quad \text{Eq. 10}$$

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = 0 \quad \text{Eq. 11}$$

Rearranjando, obtemos a seguinte relação:

$$\frac{[*C_n]}{[C_{n-1}]} = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad \text{Eq. 12}$$

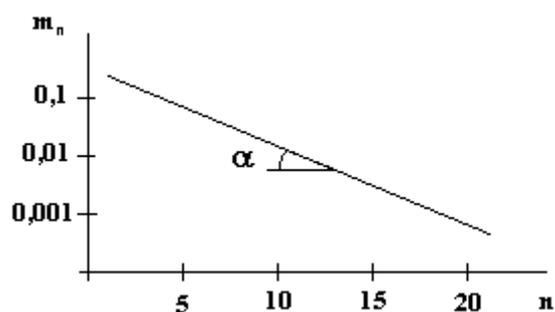
Nestas relações [\*C<sub>n</sub>] é a concentração do intermediário n, e r<sub>p</sub> e r<sub>t</sub> são pseudo-constantes de taxa de primeira ordem para as reações de propagação e terminação da cadeia, respectivamente.<sup>29</sup>

Este resultado está representando tanto a probabilidade de que a cadeia seja propagada, quanto a relação entre as concentrações de dois produtos “consecutivos” da reação, quando em regime estacionário.

Um gráfico semi-logaritmico de  $m_n$  contra o número de carbonos,  $n$ , nos dará como resultado o diagrama de Schulz-Flory, *Figura 3*, onde a inclinação da linha reta fornece o fator  $\alpha$ .

Deste modo, podemos definir a constante  $\alpha$  de acordo com a equação 9.

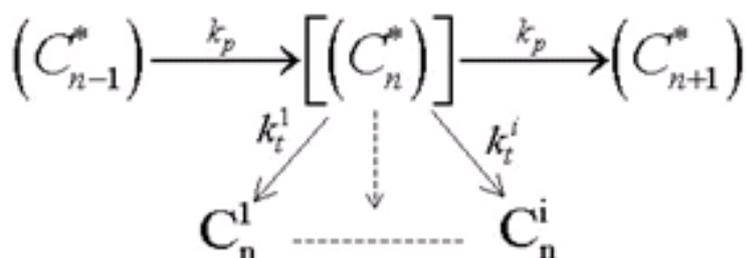
**Figura 3.** Diagrama de distribuição de produtos da SFT - Distribuição clássica de ASF.



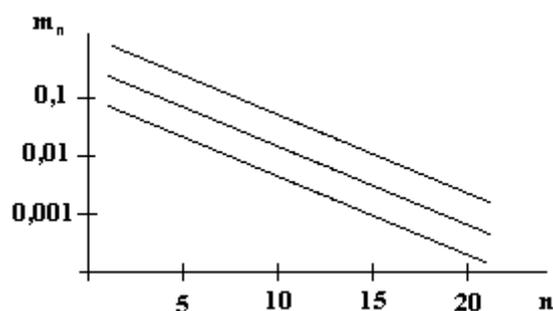
Na prática, uma mistura multicomponente de produtos é formada. Os principais produtos são olefinas e parafinas. Dependendo das condições do processo e do catalisador, produtos oxigenados, hidrocarbonetos ramificados e  $\beta$ -olefinas podem, também, ser formados. A *Figura 4* mostra o esquema reacional para este modelo; o diagrama de Schulz-Flory está representado na *Figura 5*. A Probabilidade de Crescimento de Cadeia para um produto  $i$ , tipo de componente (parafinas, olefinas, álcoois, dentre outros.), com número de carbonos  $n$ , pode ser calculada a partir da Equação 13:

$$\alpha = \frac{k_p}{k_p + \sum_i k_t^i} \quad \text{Eq.(13)}$$

**Figura 4** Esquemas da reação de crescimento da cadeia carbônica - Múltiplas probabilidades de terminação a partir de um simples intermediário.<sup>30</sup>



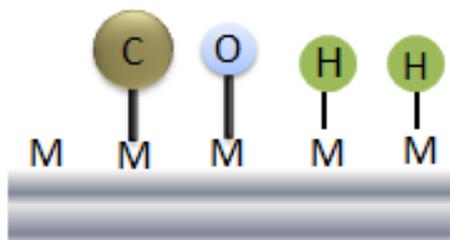
**Figura 5.** Diagrama de distribuição de produtos para hidrocarbonetos da SFT - Probabilidades de múltiplas terminações rendendo várias distribuições paralelas.



### 3.1.3 Mecanismos de Fischer-tropsch

Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há aproximadamente 90 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido. Neste sentido alguns pesquisadores têm utilizado a química de coordenação, através de técnicas de ciência de superfície, para tentar elucidar os mecanismos das reações de Fischer-Tropsch.<sup>31</sup>

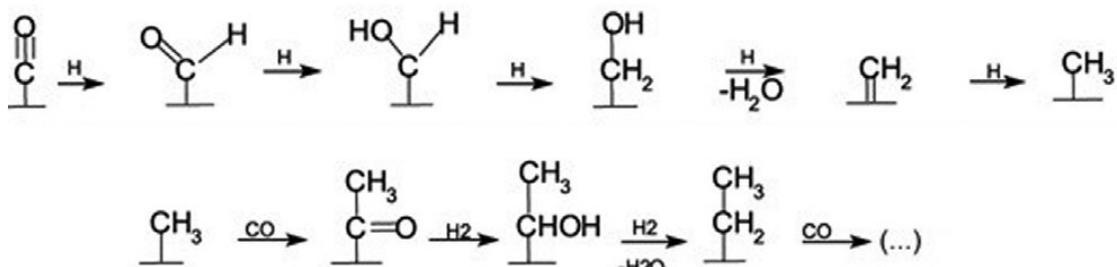
**Figura 6.** Dissociação de CO e H<sub>2</sub> na superfície do metal.



Dessa forma, supõe-se que o mecanismo se inicia basicamente com a dissociação de CO e H<sub>2</sub> na superfície do metal de transição com a formação de ligações M-C, M-O e M-H

Figura 06, o primeiro de forma não dissociativa e o segundo de forma dissociativa, gerando espécies de hidrogênio atômico adsorvidas (H\*).

**Figura 7** Mecanismo da síntese FT na superfície do catalisador<sup>32</sup>



Quanto as demais etapas é possível ver na Figura 7 que após a adsorção do monóxido de carbono há a formação de grupos carbonila, em seguida essa espécie sofre hidrogenações consecutivas. A partir daí primeiro forma-se um aldeído, seguido da formação de um álcool. Na quarta adição de H\*, uma molécula de água é liberada, formando uma espécie metal-carbênio adsorvida e, na última adição, é gerado um grupo metil.<sup>32</sup> A partir daí, ocorre um processo de crescimento da cadeia hidrocarbônica, em um mecanismo semelhante à polimerização, com o monômero (\*CH<sub>2</sub>) sendo formado *in situ*, na superfície do catalisador. Tendo como primeira etapa a adição de uma molécula de CO e posteriormente de H<sub>2</sub>.<sup>32</sup> E por fim, a adição de mais uma molécula de H<sub>2</sub> provoca a liberação de uma molécula de água e a formação de um grupo etil, com 2 átomos de carbono. O processo se repete com novas adições de CO e H<sub>2</sub>, crescendo o tamanho da cadeia. O processo termina com a dessorção da molécula de hidrocarboneto da superfície.<sup>32</sup>

Apesar de ter sido mostrado acima uma forma simplificada do mecanismo de reação, é válido salientar que ainda existem particularidades a serem questionadas, exploradas e sobretudo investigadas, já que o mecanismo mostrado anteriormente não elucidada de forma clara se o H<sub>2</sub> se liga ao CO antes de dissociar-se ou espera o rompimento para associar-se ao radical C-.

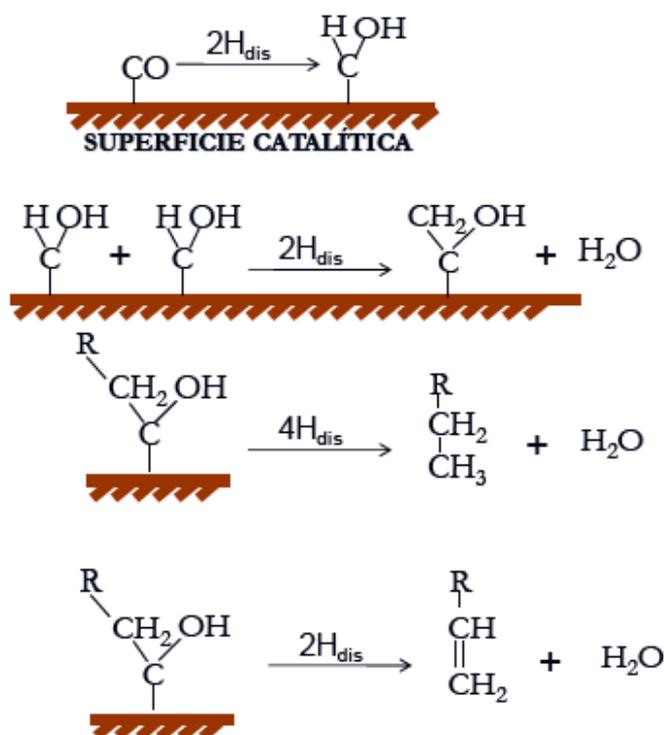
Diante dessas questões, alguns autores se propuseram a explicar mais detalhadamente as etapas dessa reação e tais mecanismos podem ser separados em três grupos basicamente; mecanismo de condensação ou hidroxicarbênio, mecanismo de inserção do CO e mecanismo do carboneto ou carbênio.

### 3.1.4 Mecanismo Hidroxicarbeno ou Condensação

Para o mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia ocorre por uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas e eliminação de água. O mecanismo pode ser visto na Figura 08, na qual as espécies de hidroxicarbeno são os intermediários principais. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio.<sup>33</sup>

A base para o mecanismo proposto está na observação de que a coalimentação de álcoois durante a reação de Fischer-Tropsch conduz à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses álcoois e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície do catalisador passa por espécies contendo Oxigênio.<sup>33</sup> Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbenos eletrofílicas não é evidente.

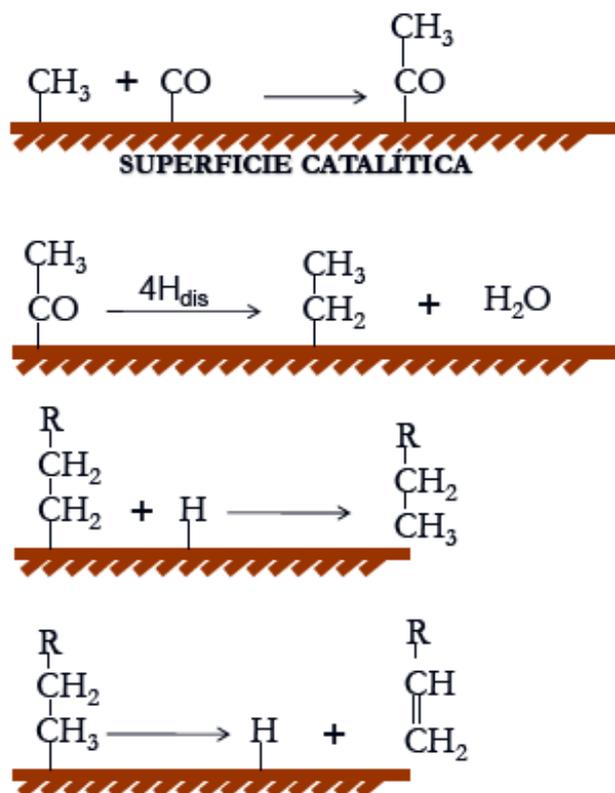
**Figura 8.** Mecanismo de condensação ou Hidroxidocarbeno.<sup>34</sup>



### 3.1.5 Mecanismo de Inserção do CO

De acordo com o mecanismo proposto para inserção do CO a cadeia carbônica cresce por meio da inserção de intermediários carbonil adsorvidos na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C tenha lugar, as espécies resultantes são primeiro hidrogenadas a uma cadeia alquila, desse modo a reação de formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos pode ser explicada conforme mecanismo mostrado na Figura 09.<sup>33</sup>

Figura 9. Mecanismo de Inserção do CO.<sup>34</sup>



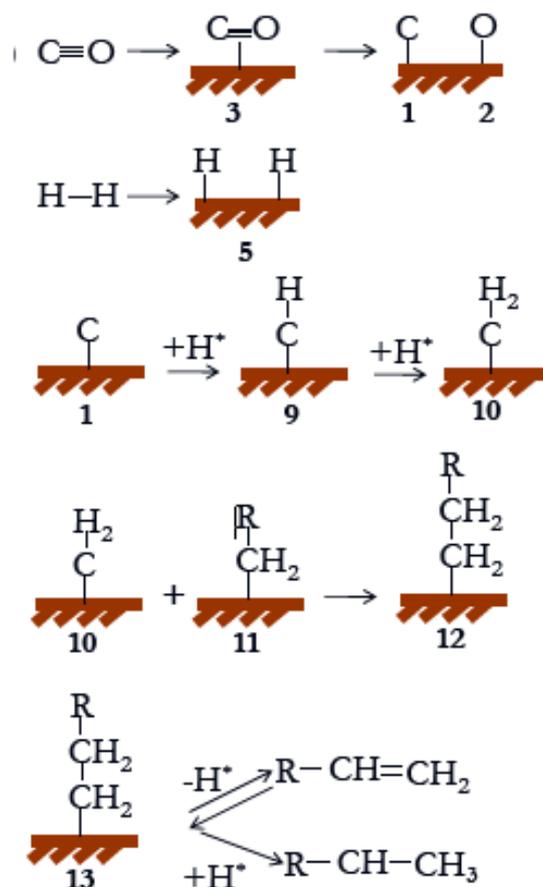
Os primeiros pesquisadores a propor este mecanismo de inserção do CO foram Pichler e Schulz, baseando-se em complexo organometálicos. Admitindo que durante a catálise heterogênea a superfície ativa consiste de sítios individualmente ativos, que possuem uma coordenação específica e os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch.<sup>33</sup> E realmente, a inserção de CO em um complexo metal-alquila é frequentemente observada com complexos de Fe e complexos de Ru. Porém, a inserção de metileno, de acordo com o mecanismo de carbeno, também é reportada para sistemas organometálicos. Ainda não

há evidência experimental para que a inserção de CO seja considerada o mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese de Fischer-Tropsch.<sup>33</sup>

### 3.1.6 Mecanismo do carbeno

No mecanismo de carbeno são formados intermediários  $C_1$  adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre por meio da inserção de uma espécie  $CH_x$  adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de  $C_xH_y$  adsorvida. O mecanismo é representado na Figura 10, onde o metileno ( $CH_2$  adsorvido) é o intermediário chave do mecanismo.<sup>35</sup>

**Figura 10** Mecanismo do Carbeno.<sup>34</sup>



De forma pioneira Fischer e Tropsch propuseram o do carbeno e de acordo com seus estudos, primeiro ocorre uma hidrogenação de carbetos superficiais a grupos metileno. Os grupos metileno polimerizam as espécies alquilas superficiais que

originam os produtos reacionais. Diversos estudos apontam que este é o mecanismo mais aceito para a síntese de Fischer-Tropsch. Estes estudos incluem a análise de espécies superficiais, a adição de moléculas sonda, traçadores de carbono, e o uso de uma olefina adicionada ao metano na reação.<sup>35</sup>

### 3.2 Catalisadores utilizados em SFT

A maioria dos catalisadores de Fischer-Tropsch são metais do grupo VIII-B da tabela periódica, eles possuem orbitais “d” parcialmente ocupados e, sob condições de reação, podem ser convertidos a estados de oxidação mais baixos. Nesses estados eletrônicos, os metais cataliticamente ativos são capazes de interagir com o gás de síntese adsorvendo física ou quimicamente os componentes do gás.

Com relação à atividade dos metais para a SFT, tem-se a seguinte ordem decrescente de atividade: Ru>Ir>Rh>Ni>Co>Os>Pt>Fe>Pd.<sup>36</sup> Desses, ferro e cobalto possuem uma elevada aplicação industrial, isso porque o rutênio apresentar um elevado custo frente aos outros metais

Dentre os metais utilizados para a SFT o ferro ocupa um lugar especial frente aos demais metais, pois além de possuir um custo relativamente baixo, como já mencionado anteriormente, apresenta uma flexibilidade muito grande no que diz respeito as condições de operação, tais como; temperatura e pressão, além de se poder utilizar razões distintas de H<sub>2</sub>/CO(0,5-2,5). Um outro fator que deve-se levar em consideração é que sua atividade na síntese é inicialmente baixa e aumenta lentamente até atingir um valor máximo enquanto ocorre a formação simultânea de carbetos.

Alguns autores tratam como desvantagem o fato de catalisadores a base de ferro não resistirem a oxidação provocada pela água, uma vez que o mesmo é bastante ativo para a reação de water gas shift, tal reação consome o CO e a água produzida pela síntese de Fischer-Tropsch, produzindo uma carga adicional de hidrogênio e CO<sub>2</sub>.<sup>37</sup> Mas em contra partida, os catalisadores de ferro são a melhor opção quando se usa uma gás de síntese com baixa razão H<sub>2</sub>/CO (0,6-1).<sup>38</sup> Esta situação ocorre quando o gás de síntese é produzido pela gaseificação de carvão ou biomassa, desse modo são os mais indicados para CTL e BTL.<sup>37,38</sup>

Por fim, mais uma razão para se utilizar catalisadores a base de ferro pode ser atribuída a sua versatilidade frente aos outros grupos de catalisadores como por exemplo aqueles do grupo do cobalto. Haja vista que os grupos de catalisadores a base de ferro podem ser altamente seletivos para a produção de hidrocarbonetos ramificados e

alcenos, produzindo gasolina de maior octanagem.<sup>39</sup> Este grupo de catalisadores também apresenta uma elevada seletividade para oxigenados, desse modo, quando o interesse for a produção de tais produtos sua aplicação é bastante vantajosa.<sup>39</sup>

### 3.2.1 Suportes

A princípio os suportes foram concebidos para funcionar simplesmente como uma espécie de matriz inerte, sobre a qual o metal ativo seria disperso, ou então para conferir um aumento na resistência mecânica. Porém, atualmente os pesquisadores já concebem os suportes não mais com apenas essa função, e sim como materiais que possam interagir com as fases metálicas e por conseguinte promovam melhorias nas propriedades dos catalisadores, de modo que este tem sido o grande desafio.<sup>40</sup>

De acordo com (Satterfield, 1991) algumas propriedades físicas são de suma importância para a sua utilização. O material precisa ser inerte as reações indesejadas, possuir boas propriedades mecânicas, apresentar estabilidades sob as condições de reação e de regeneração, área específica normalmente elevada, possuir alta porosidade (incluindo tamanho médio e distribuição de tamanho de poros) e baixo custo.

(LI et al., 2006; WAN et al., 2006) acreditam que os suportes mais utilizados na síntese de Fischer-Tropsch tendo o ferro como metal ativo são: alumina, sílica, titânia e zeólitas.<sup>41</sup>, **Erro! Indicador não definido.**, **Erro! Indicador não definido.** Nas últimas décadas estudos tem sido realizados no sentido de utilizar também o nióbio como suporte haja visto, a suas boas propriedades mecânicas.<sup>76</sup>

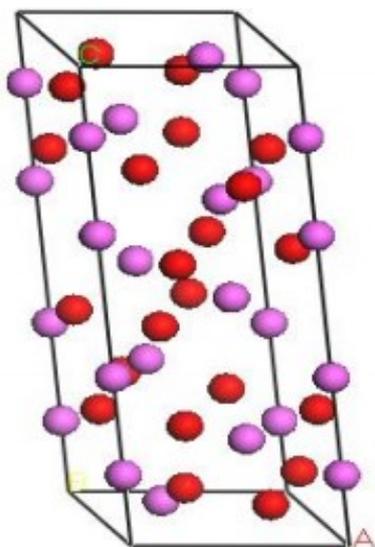
### 3.2.2 Algumas propriedades que fazem da alumina um bom suporte

De acordo com a literatura aberta existem pelo menos oito fases cristalográficas para a alumina calcinada, porém há na natureza um único óxido de alumínio puro e termodinamicamente estável ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) conhecido com alfa alumina ou coríndon. Os demais compostos de mesma composição química obtidos por meio da calcinação de hidróxidos ou de outros compostos de alumínio, são polimorfos metaestáveis da alfa alumina.<sup>42,43</sup>

É importante inferir que a alfa alumina é a fase mais comum e estável da alumina, tendo como principais propriedades a alta resistência ao calor, a corrosão e a alta resistência mecânica, sua dureza é superada apenas pelo diamante ou por compostos

sintéticos com estruturas semelhantes a do diamante. A estrutura da alfa alumina pode ser vista na Figura 11.<sup>43,44</sup>

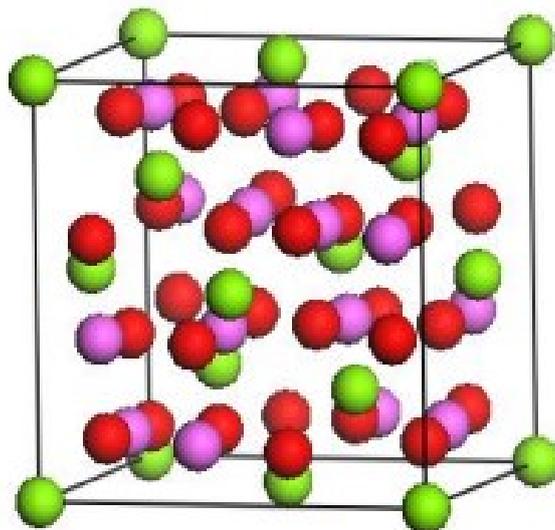
**Figura 11.** Célula unitária da alfa alumina. As esferas em lilás correspondem aos átomos de oxigênio, enquanto as esferas em vermelho representam os átomos de alumínio nas posições octaédricas.<sup>45</sup>



Conforme descrito no parágrafo anterior, a fase alfa da alumina é a mais estável do ponto de vista termodinâmico, porém, as demais fases possuem uma importância tecnológica considerável, pois estas possuem propriedades físico-químicas e texturais que lhes permitem uma vasta gama de aplicações, como; catalisadores e/ou suportes catalíticos, formulações de tintas e abrasivos.<sup>43</sup>

Dentre as fases metaestáveis mais estudadas, a gama alumina recebe um destaque, uma vez que é a principal fase utilizada nos processos catalíticos, tal destaque se deve muito a sua elevada área superficial específica, bem como a sua maior estabilidade térmica frente as demais fases da alumina de baixa temperatura.<sup>42,43,46,47</sup> Embora a estrutura da gama alumina ainda provoque algumas divergências entre os pesquisadores, a estrutura mais aceita e coerente até o momento é a que descreve a gama alumina como sendo uma estrutura semelhante a do espinélio cúbico, mas com defeitos, como pode ser visto na Figura 12.<sup>43, 48,49,50</sup>

**Figura 12.** Célula unitária ideal da gama alumina. As esferas de cor verde representam os átomos de oxigênio, já as esferas em lilás estão representando os átomos de alumínio ocupando as posições tetraédricas e octaédricas.<sup>45</sup>



Nas reações catalíticas heterogêneas a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tem sido bastante utilizada como suporte, uma vez que apresenta baixo custo, estabilidade estrutural para um grupo significativo de reações químicas e pelo fato de poder ser preparada com uma grande variedade de tamanhos de poros nominal e distribuição de tamanho de poros. Além de possuir uma acidez que lhe confere atividade catalítica.<sup>51</sup>

A forma mais utilizada para a reação de Fischer-Tropsch é a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , por apresentar uma elevada área superficial específica e estabilidade térmica para as faixas de temperaturas utilizadas como mencionado anteriormente. **Erro! Indicador não definido.**

A gama alumina apresenta baixa estabilidade térmica, o que limita sua aplicação em temperaturas elevadas. Em temperaturas entre 600 e 1100°C, ocorre uma gradual sinterização e posteriormente uma mudança de fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o que resulta numa perda de área superficial específica do suporte e perda de área metálica pela sinterização.<sup>52</sup> Entretanto, como a síntese de Fischer-Tropsch ocorre em temperaturas relativamente baixas, essa limitação não restringe a aplicação da alumina neste processo.

O ferro pode ser utilizado para a reação de Fischer-Tropsch tanto o ferro mássico quanto disperso em suportes catalíticos. As espécies de ferro são adicionadas geralmente a suportes porosos como a alumina que conduz a uma melhor estabilidade mecânica e a utilização mais eficiente dos sítios ativos, o que pode resultar em uma maior atividade catalítica.<sup>53,54</sup> A alumina tem o papel de manter o ferro altamente disperso em estado carbidizado durante a síntese de Fischer-Tropsch, uma vez que a atividade de catalisadores de ferro na síntese de SFT pode ser atribuído principalmente aos carbonetos de ferro. Na verdade, sob as condições de reação os catalisadores de ferro são submetidos a "auto-organização". As espécies de ferro se transformam gradualmente em carbonetos de ferro na presença de monóxido de carbono e hidrogênio.<sup>55</sup>

É comum aceitar que a composição química do suporte pode ter um forte impacto no desempenho catalítico SFT. Pode-se esperar que as fortes interações entre metal suporte (alumina-ferro) possam fornecer melhores catalisadores, devido a maior estabilização e dispersão do ferro.<sup>55</sup>

Por outro lado, uma forte interação entre ferro e alumina pode conduzir a formação de compostos mistos de ferro (por exemplo, aluminato). Estes compostos mistos de suporte de ferro também são muito difíceis para reduzir ou para carbidar. Eles não geram nenhum ou quase nenhum sítio ativo para síntese SFT de alta temperatura.<sup>55,56</sup> Por outro lado uma interação metal-suporte fraca (por exemplo, carbono ativado) pode exibir desativação rápida que pode ser causada pela sinterização de ferro, formação de carbono grafitico e outros fenômenos.<sup>55</sup>

Por essas razões que a alumina tem sido bastante utilizada como suporte para a SFT, e vários estudos continuam sendo realizados com o propósito de encontrar o que poderíamos chamar de meio termo, no que diz respeito a interação metal-suporte, buscando assim preparar catalisadores cada vez mais eficientes.

### **3.2.3 Algumas propriedades do nióbio importantes para catálise**

Nas últimas duas décadas houve um crescente interesse nos materiais contendo nióbio, que podem ser aplicados em muitas áreas de pesquisa. A catálise heterogênea é uma delas, com uma aplicação crescente de catalisadores a base de nióbio. Alguns pesquisadores afirmam que catalisadores suportados em óxidos redutíveis, como por exemplo o  $TiO_2$ , vem sendo bastante utilizado na SFT devido a possível formação de sítios interfaciais entre o metal e o óxido parcialmente reduzido.<sup>57</sup> Eles observaram

também que tais sítios promovem a formação de cadeias longas de hidrocarboneto saturado.<sup>57</sup>

Embora haja pouca diferença na eletronegatividade e no raio iônico entre Nb e seus vizinhos na tabela periódica (Vanádio, Zircônio, Molibdênio), é intrigante que o comportamento catalítico de compostos do nióbio seja completamente diferente dos demais.<sup>58</sup> Algumas das propriedades catalíticas diferenciadas do óxido de nióbio, como a estabilidade ou a forte interação metal suporte (*Strong Metal Support Interaction-SMSI*). Tal efeito é um importante fenômeno estrutural, típico em catalisadores contendo uma fase ativa dispersa em um suporte redutível, como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>.<sup>59</sup>

Este efeito provoca alterações na redutibilidade do suporte e na energia de adsorção da fase ativa, modificando drasticamente a superfície do material, causando uma influência muito grande na atividade e seletividade do catalisador, o efeito supracitado é atribuído a migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica.<sup>59,58</sup> Até hoje ainda se discute muito a respeito da interpretação deste fenômeno, de modo que há dois modelos principais para tentar elucidá-lo; o efeito geométrico e o efeito eletrônico.

O modelo geométrico procura explicar o efeito SMSI como um recobrimento da fase ativa por espécies reduzidas do suporte, após redução com hidrogênio em temperaturas acima de 500 °C. Este recobrimento impede o acesso dos reagentes aos sítios metálicos, ocasionando perda de atividade catalítica.<sup>59</sup>

Enquanto o modelo eletrônico compreende a transferência de elétrons das espécies reduzidas do suporte para a fase ativa, alterando sua densidade eletrônica e consequentemente, sua energia de adsorção de moléculas hidrocarbônicas.<sup>59</sup>

Uma das maiores aplicações do estudo do efeito SMSI é na reação de hidrogenação do CO (síntese de Fischer-Tropsch), cuja ocorrência do efeito SMSI provoca um aumento da quantidade formada de hidrocarbonetos superiores (C<sub>5+</sub>) devido à formação de novos sítios ativos na superfície do catalisador.<sup>58,60,61</sup>

É válido salientar que o óxido de nióbio também possui pontos desfavoráveis, que são as baixas mobilidades de oxigênio e redutibilidade, além do ponto de fusão muito elevado (1512 °C). No entanto, para a catálise o mais importante é a temperatura Tamman, na qual os átomos começam a se difundir para a superfície. Para o óxido de nióbio a temperatura Tamman é 620 °C, valor não muito elevado, se comparado às temperaturas de reações catalíticas típicas entre 200 e 600 °C.<sup>62</sup>

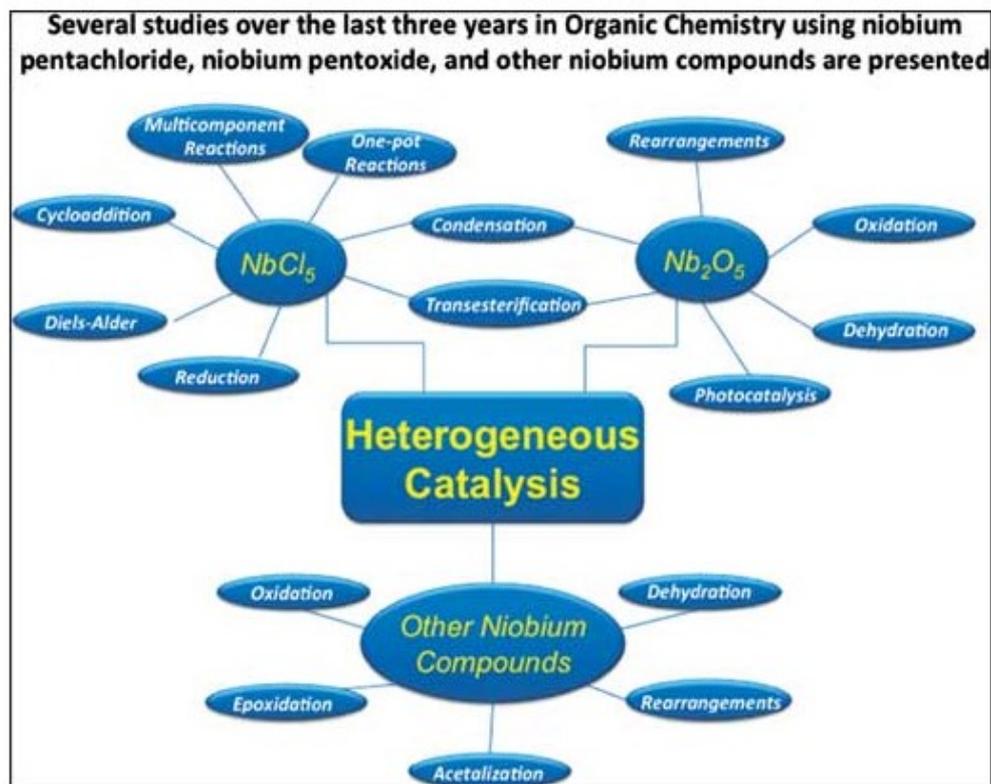
As propriedades semicondutoras do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são menores do que as apresentadas pelo  $\text{V}_2\text{O}_5$ , que determinam também a aplicação de compostos do Nb na catálise.<sup>62</sup> Estes compostos podem apresentar o efeito de promotor e o efeito de suporte. O óxido de nióbio ressalta notavelmente a atividade catalítica e prolongam a vida útil do catalisador, ainda que inseridos em pequenas proporções aos catalisadores conhecidos.

Isso ocorre em reações que requerem uma superfície redox adjacente, onde os sítios ácidos são mais acentuados pela presença de espécies de nióbia. Por exemplo, na redução catalítica seletiva do NO com amônia. Além disso, os óxidos de nióbio exibem um efeito pronunciado como suporte de catalisadores metálicos. Os óxidos misturados que contêm nióbio e o óxido do nióbio suportados em outros óxidos também apresentam o comportamento supracitado.

### **3.2.4 Algumas aplicações catalíticas do nióbio**

O nióbio não é encontrado na natureza em sua forma livre, mas geralmente na forma de óxidos e quase sempre com o elemento tântalo. As maiores reservas de nióbio como já foram discutidas anteriormente, estão no Brasil. O uso de compostos de nióbio na síntese orgânica atraiu cada vez mais a atenção da comunidade científica nacional e internacional devido à sua ampla gama de aplicações. Entre todas as aplicações, destacaremos a catálise heterogênea (Figura 13). Dentre os compostos estudados mais amplamente nos últimos anos, estão; o pentacloreto de nióbio, atuando como um ácido forte de Lewis e o pentóxido de nióbio, atuando como um catalisador ácido ou mesmo como suporte para outros catalisadores.<sup>63,64,65</sup> É válido salientar que além dessas aplicações o nióbio também tem sido bastante utilizado como promotor em diferentes sistemas catalíticos e peneiras moleculares mesoporosas aplicadas em processos de oxidação.<sup>65</sup>

**Figura 13.** Utilizações mais recentes de compostos a base de nióbio na catálise.<sup>64</sup>



Desse modo, alguns grupos de pesquisa publicaram trabalhos relevantes ilustrando a aplicação de compostos a base de nióbio na catálise heterogênea em distintas reações orgânicas; como no trabalho apresentado por (SUNET et al., 2007) intitulado em desidratação de metanol em éter dimetílico sobre catalisadores  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NbOPO}_4$ , nesta reação eles constataram que embora o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{NbOPO}_4$  não fossem tão ativos como a zeólita ZSM-5, os compostos a base de nióbio exibiram 100% de seletividade para o produto DME e uma boa estabilidade em faixas relevantes de temperatura para tal reação (453-573K), sem formar coque.<sup>66</sup>

Enquanto FERNANDES et al., 2012 estudaram esterificação de ácido levulínico com etanol para produção de levulinato de etilo sobre catalisadores ácidos sólidos, dentre os catalisadores estudados o pentóxido de nióbio sulfatado, assim como, alguns óxidos de metais sulfatado apresentaram algumas características que merecem destaque, pois ao serem comparados com zeólitas os catalisadores de óxidos sulfatados

como (SO<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresentaram maiores conversões na esterificação do ácido levulínico, isto porque tais espécies comportam-se como sólidos superácidos.<sup>67</sup>

(CHAGAS et al., 2012) prepararam óxi-hidróxidos de nióbio hidrofóbico como catalisador para a oxidação seletiva de ciclohexeno em epóxido e concluíram que o óxi-hidróxido de nióbio (NbO<sub>2</sub>OH), apresenta características hidrofóbicas e uma boa atividade para a oxidação de ciclohexeno sobre o catalisador heterogêneo. Além de apresentar alta seletividade em direção à formação das espécies epóxido.<sup>68</sup>

Quanto a (BASSAN et al., 2013) estes avaliaram catalisadores a base de nióbio, (ácido nióbico e fosfato de nióbio na reação de esterificação de ácidos graxos (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) com os álcoois (metanol, etanol e butanol). Concluíram que o fosfato de nióbio foi o mais ativo na esterificação do ácido láurico com butanol e este pode ser reutilizado até três vezes sem perda de atividade.<sup>69</sup>

(SOUZA et al., 2015) sintetizaram catalisadores anfifílicos usando NbCl<sub>5</sub> na presença de CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) para gerar hidrofobicidade parcial para os catalisadores. Revelaram que a hidrofobicidade parcial dos óxi-hidróxidos de nióbio melhorou a reação de acetalização do glicerol residual da produção de biodiesel, ao diminuir a interação entre as moléculas de água e os locais ácidos do catalisador. Obtendo uma conversão residual de glicerol de 73% e seletividade de 95% para o 2,2-dimetil- [1,3] dioxolan-4-il) metanol de. Verificaram também que mesmo após muitas reutilizações dos catalisadores estes apresentaram conversões de glicerol entre 70 e 80%.<sup>70</sup>

(MENDES et al., 2004) prepararam catalisadores Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Co-Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Co-Re/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estes catalisadores foram investigados na reação de Fischer-Tropsch e apresentaram boa estabilidade após 50 h em fluxo nas condições reacionais, além de apresentar uma boa seletividade para diesel e hidrocarbonetos C<sub>5+</sub>.<sup>71</sup>

ALI et al., 2012 verificou o efeito promotor do nióbio em catalisadores à base de ferro para a reação de Fischer-Tropsch e relataram que a adição de nióbio em Fe / CNT aumentou a dispersão, diminuiu o tamanho das nanopartículas de óxido de ferro, porém diminuiu a redutibilidade do catalisador. Constataram também que o catalisador de Fe promovido pelo nióbio resultou num aumento de 39% a seletividade de hidrocarbonetos C<sub>5+</sub> e reduziu em 59% a seletividade para metano.<sup>72</sup>

Por fim (MEJÍA et al., 2017) avaliaram a estrutura e o desempenho catalítico dos catalisadores de cobalto suportados em nióbia. Ficou provado que a nióbia cristalina é um pré-requisito para ser aplicada como suporte em catalisadores Co/nióbia. Estes

catalisadores demonstraram alta atividade e seletividade para síntese de Fischer-Tropsch. Já a nióbia amorfa apresentou atividade mínima. A cristalização mudou a morfologia porosa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  resultando em um material denso com baixo volume específico de poro e área superficial específica. Os catalisadores apresentaram elevada atividade catalítica normalizada pelo cobalto e boa seletividade para hidrocarbonetos  $\text{C}_{5+}$ . A reação de Fischer-Tropsch foi realizada em condições industriais relevantes.<sup>73</sup>

### 3.2.5 Promotores

Pode-se definir promotores como sendo espécies químicas que ao serem adicionadas em pequenas quantidades na preparação do catalisador proporcionam melhorias nas suas propriedades catalíticas.<sup>74,75</sup>

Os promotores são objetos de grande interesse na pesquisa de catalisadores por sua influência notável sobre a atividade, seletividade e estabilidade de um catalisador heterogêneo. A descoberta de uma substância específica que atua como promotor em uma reação catalítica nem sempre se baseia em pesquisas científicas sistemáticas, mas muitas vezes foram descobertas por acaso.<sup>75</sup> De acordo com (Hagen 2006)<sup>76</sup> os promotores estão divididos em quatro grupos:

- a) Promotores estruturais: Essas substâncias aumentam a seletividade de um catalisador heterogêneo, reduzindo o número de possíveis reações indesejadas para as moléculas adsorvidas na superfície do catalisador e favorecendo a via da reação requerida.
- b) Promotores eletrônicos: Essas substâncias são dispersas na fase ativa e influenciam o seu caráter eletrônico e, portanto, na ligação química da molécula com o reagente.
- c) Promotores texturais: inibem o crescimento das partículas do catalisador para formar estruturas maiores e com menor atividade durante uma dada reação, além de prevenir a perda da superfície ativa por sinterização e aumentam a estabilidade térmica do catalisador.
- d) Promotores de resistência contra o envenenamento: estes tem como principal função proteger a fase cataliticamente ativa contra o envenenamento pela ação de impurezas, provenientes tanto do material de origem quanto dos reagentes e subprodutos formados.

Os catalisadores heterogêneos são tipicamente sistemas de componentes múltiplos contendo a fase cataliticamente ativa e diferentes tipos de promotores para

umentar a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador (CHONCO et al., 2013).<sup>77</sup>

(ARSALANFAR et al., 2014) acreditam que a adição de promotores químicos é importante na melhoria do comportamento químico dos catalisadores de ferro, pois facilita a redução do catalisador e adsorção e dissociação de H<sub>2</sub> e CO na superfície do mesmo.<sup>78</sup> Os promotores são concebidos para auxiliar ou o suporte ou o componente ativo. Um exemplo importante da ajuda ao suporte é o controle de estabilidade e da seletividade como já foi exposto anteriormente.<sup>78</sup>

### 3.2.6 Potássio e Cobre efeito promotor e aplicações

Embora seja notável os avanços com novos sistemas catalíticos, a atividade destes materiais na reação de Fischer-Tropsch e a seletividade para os hidrocarbonetos de interesse, ainda não são o esperado. Desse modo, há uma busca enorme por parte dos pesquisadores para melhorar o desempenho dos catalisadores usados nesta reação, assim, frequentemente tem sido adicionados metais nobres, óxido metálicos e álcalis como promotores nestes sistemas.<sup>79, 80</sup>

De acordo com (Satterfield, 1991), industrialmente os álcalis tem sido mais utilizado, pois proporcionam uma grande variedade de efeitos. É válido salientar que ainda de acordo com este autor o efeito é geralmente mais acentuado com o aumento do peso atômico do álcali e conseqüentemente aumento da basicidade e do raio iônico.<sup>80</sup> já o cobre pode facilitar a redução a baixa temperatura e melhorar a formação da fase ativa para a SFT.<sup>37</sup> O Cobre é frequentemente utilizado para melhorar o desempenho do catalisador e compensar desvantagens dos promotores de estrutura para catalisadores à base de Ferro. Embora a função do cobre na facilitação da redução do catalisador tenha sido amplamente aceita, sua influência na distribuição do produto FT ainda não foi bem abordada.<sup>37</sup>

Os metais alcalinos têm sido amplamente estudados como promotores para aumentar a atividade e seletividade para olefinas na síntese de Fischer-Tropsch quando são utilizados catalisadores mássicos de ferro. Os metais alcalinos mais utilizados são os do primeiro grupo da tabela periódica, dentre eles o potássio tem se destacado por apresentar menor custo benefício em relação aos outros metais do grupo.

Aparentemente, o potássio aumenta a adsorção de CO e conseqüentemente diminui a quantidade relativa de hidrogênio adsorvido. Deste ponto de vista, o potássio diminui a hidrogenação de alcenos secundários. Uma possível explicação é que o

potássio doa elétrons para ferro e facilita a dissociação do CO, que tende a aceitar elétrons dele.<sup>81,82</sup>

Ribeiro et., al 2010 estudaram o papel do potássio no aumento da formação de hidrocarbonetos pesados, a investigação foi realizada por meio TPR-EXAFS / XANES-TPR. Esse estudo elucidou um possível efeito eletrônico ocasionado por um aumento sistemático na velocidade de carburação do catalisador Fe/Si, por conta do aumento da basicidade provocada pelo promotor alcalino.<sup>83</sup>

O trabalho de (Ribeiro et., al 2010) está concordância com o trabalho de (LI et., al 2002) que concluíram que o potássio promove a formação de novos locais ativos durante a subseção redução e carburização do óxidos de ferro, facilitando a formação mais rápida de locais de nucleação para gerar pequenos cristalitos de carbonetos de ferro.<sup>84</sup>

Além de estudos detalhados sobre os efeitos do promotor de Cu na redução do catalisador e nas propriedades da SFT, o papel exato e o estado físico-químico das espécies de Cobre em catalisadores promovidos raramente foram estudados diretamente, desse modo, (WIELERS et al., 1990) investigaram catalisadores bimetalicos de Fe-Cu suportados em sílica e foi verificado que a presença do cobre facilitou a redução de espécies de Fe<sup>3+</sup> em espécies de Fe<sup>2+</sup> (silicato de ferro (II) e, subsequentemente, para Fe de valência zero. O Ferro de valência zero estava presente como partículas monometálicas de Fe, bem como espécies bimetalicas de Fe-Cu.<sup>85,86</sup>

(DUAN et al., 2016) estudaram a preparação de catalisadores compósitos de nanotubos de ferro / carbono promovidos com K para a síntese Fischer-Tropsch buscando produzir olefinas mais leves. Os resultados obtidos demonstraram que a presença do potássio nestes catalisadores aumentou o rendimento para olefinas inferiores, além de ter melhorado a estabilidade dos catalisadores. Neste estudo a importância de tais catalisadores na produção destas olefinas ficou evidenciado.<sup>87</sup>

(CANO et al., 2017) observaram que a presença tanto do K quanto Cu nas proximidades do Fe sobre a superfície do suporte originam locais ativos, com a criação de interfaces condutoras com diferentes distribuições de densidade eletrônica. O sistema FeCu mostrou uma grande interação entre ambos os metais e a acumulação de densidade eletrônica próxima ao átomo de cobre. Por outro lado, a presença de K cria locais com depleção em sua densidade eletrônica próxima ao átomo K e uma transferência eletrônica para a superfície do átomo de Fe. Em segundo lugar, o efeito de K e Cu como promotores mostrou que a adição de K aumenta a atividade catalítica e

favorece a seletividade para olefinas. Por outro lado, a adição de Cu aparentemente aumenta a estabilidade dos catalisadores e a taxa de redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>37</sup>

Iglesia et., al 2001 descobriram que a adição de Cu aumenta a taxa de redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em  $\text{H}_2$  e a coexistência de K e Cu proporciona uma via mais fácil para a formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que é benéfica para a carbonização.<sup>88</sup>

Pendyala et., al 2014 em consonância com o trabalho de (Iglesia et., al 2001) também verificaram que a combinação de Cu e K em catalisadores à base de ferro tem um efeito sinérgico que tem uma força moderada de basicidade e mais sítios básicos do que o catalisador com um único promotor.

Embora um grande número de pesquisas tenha sido relatadas sobre a função destes promotores, usado de maneira isolada ou concomitantemente para SFT, o papel sinérgico de múltiplos promotores ainda não está bem claro, assim como há também discordâncias quanto ao papel de apenas um deles utilizado de maneira isolada. Por conta disso, ainda existe uma necessidade muito grande no que tange o desenvolvimento de pesquisas nesta área.

### 3.3 Reatores mais utilizados para SFT

De modo geral os reatores mais comumente utilizados para a realização da síntese de Fischer-Tropsch a nível comercial são reatores multi-tubulares de leito fixo, os reatores de leito fluidizado, e os reatores tipo “*slurry*” ou leito de lama.<sup>3,89</sup>

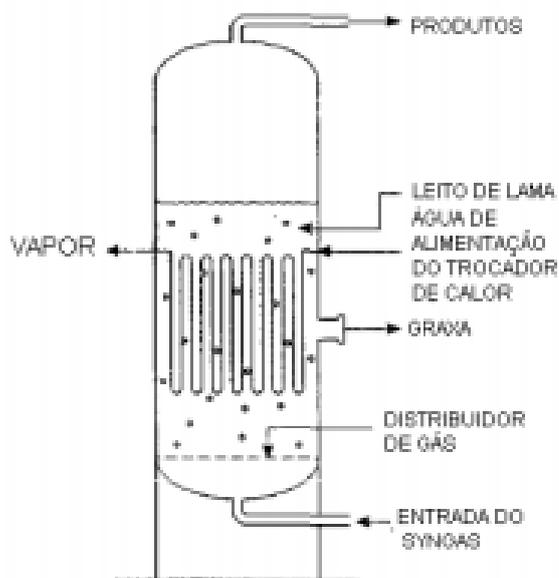
#### 3.3.1 Reator de lama

A mistura de gás ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) circula na parte inferior e se eleva através da lama. A pasta é formada por produtos de reação no estado líquido, em que a cera é o produto principal, com partículas de catalisador em suspensão na mesma. Hidrocarbonetos e água são os produtos resultantes do reagente gasoso que se difunde através da fase líquida para o catalisador em suspensão. Os produtos gasosos mais leves e água se difundem através do líquido para as bolhas de gás, enquanto que os hidrocarbonetos mais pesados fazem parte da fase de pasta. Os produtos gasosos, juntamente com gás de síntese que não reagiu passam através do leito de lama para a área livre acima do leito e, em seguida, são direcionados para a saída de gás.<sup>90</sup>

Como vantagens do uso de reatores do tipo “*slurry*” pode-se citar a alta eficiência para a troca de calor, o que facilita o controle da temperatura de operação (que praticamente não varia ao longo do reator), menores custos de construção,

operação e facilidade para manutenção e reposição do leito catalítico. Porém, a principal desvantagem encontra-se na dificuldade de separação entre os produtos (fase líquida) e o catalisador (fase sólida), de modo que a remoção dos produtos sem a perda de parte do catalisador não seja realizada, uma vez que ambas as fases são juntamente removidas, este aspecto consiste no principal problema para a comercialização deste reator.<sup>89</sup>

**Figura 14.** Reator de Leito de Lama.<sup>91</sup>

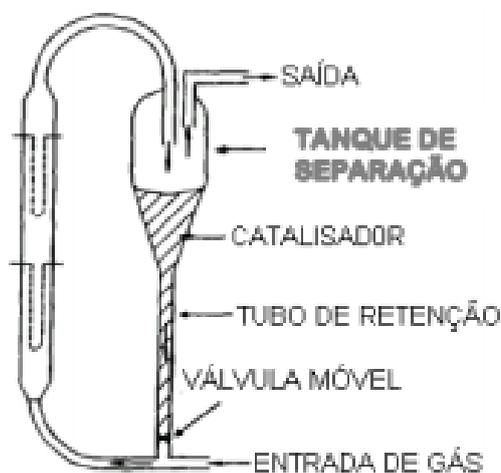


### 3.3.2 Reatores de Leito Fluidizado

Atualmente, os dois principais reatores de leito fluidizado são os reatores de leito fluidizado circulante e os reatores de leito fluidizado fixo. O reator de leito fluidizado circulante foi utilizado na planta de Sasolburg na década de 1950. Os reatores Synthol na Sasolburg foram operados com um catalisador de ferro a cerca de 340 °C e 2 Mpa. O catalisador é removido a partir da secção de reação pelo gás de alimentação que foi pré-aquecido acerca de 200 °C. Neste processo, o catalisador fino é arrastado por uma alta velocidade(1-2 m / s) de fluxo de gás através de um reator ascendente.<sup>92</sup>

O catalisador separado do efluente por ciclones é retornado para a entrada do reator. Duas zonas de resfriamento no reator ascendente de subida fazem a remoção de calor na reação. Estes reatores tinham sido originalmente desenvolvidos pela Kellog.<sup>92</sup>

**Figura 15.** Reator de Leito Fluidizado Circulante<sup>91</sup>

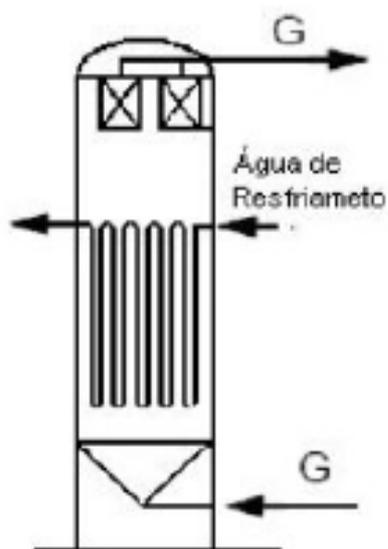


Os reatores de leito fluidizado fixo operam em regime de leito borbulhante e o controle de temperatura é realizado por tubos de resfriamento circulando água (convertida a vapor).<sup>89</sup>

O perfil de temperatura para estes reatores varia entre 300 e 350 °C. A operação em altas temperaturas exige a utilização de catalisadores de ferro e impossibilita a utilização de reatores deste tipo para maximizar a produção de hidrocarbonetos mais pesados, acima da faixa da nafta e da gasolina automotiva. Portanto, é válido salientar que este reator não se adequa à maximização de produtos na faixa do diesel biocombustível.<sup>3,89</sup>

As principais vantagens dos reatores de leito fluidizado consistem na alta eficiência de troca de calor (superior à verificada para reatores de leito fixo) e maior controle da temperatura de operação, em função do fluxo turbulento e da rápida circulação dos gases. Além disso, reatores de leito fluidizado apresentam menores custos de construção, e menores custos de operação, visto que permitem manutenção dinâmica do catalisador sem que sejam necessárias paradas periódicas para realização deste procedimento. Contudo, reatores de leito fluidizado apresentam operação de alta complexidade, estando sujeitos a dificuldades na separação das finas partículas de catalisador do exausto e a problemas de erosão em função das altas velocidades lineares observadas.<sup>89</sup>

**Figura 16.** Reator de Leito Fluidizado Fixo<sup>93</sup>

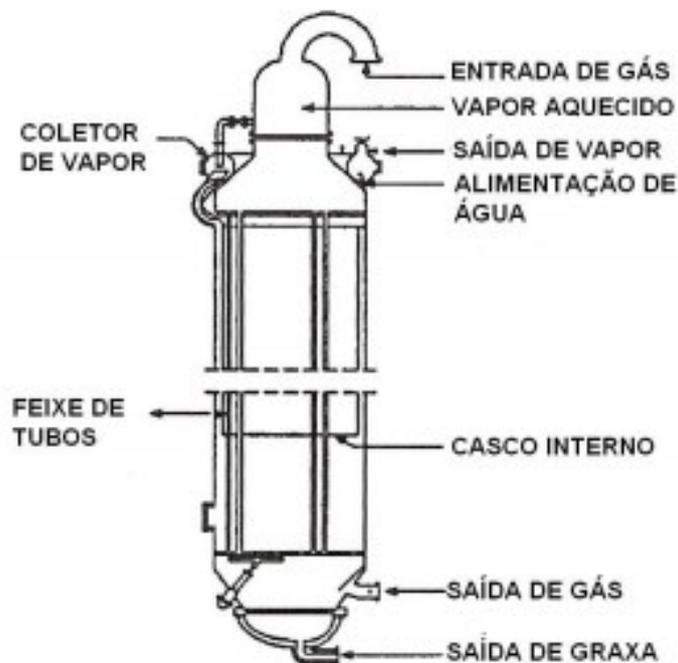


### 3.3.3 Reator de Leito Fixo

Em reatores multi-tubulares de leito fixo as partículas do catalisador encontram-se empacotadas em estreitos tubos, imersos em água (que absorve o calor resultante da reação exotérmica convertendo-se em vapor de alta pressão). O uso de recipientes tubulares e a alta velocidade do gás de síntese contribuem para a rápida transferência de calor entre as partículas do catalisador e o meio (água), minimizando o aumento de temperatura decorrente da característica exotérmica da reação.<sup>89</sup>

O perfil de temperatura de operação pode variar entre 200 e 240°C, admitindo a utilização tanto de catalisadores de cobalto (Co) quanto de catalisadores de ferro (Fe).<sup>3</sup> De modo geral, os reatores de leito fixo são fáceis de operar, adequando-se a uma ampla faixa de temperaturas. Além disso, a separação entre os líquidos formados e o catalisador pode ser executada com facilidade e a baixos custos. Por outro lado, reatores de leito fixo apresentam altos custos de construção, acrescidos da necessidade de intensiva manutenção e operação para os periódicos procedimentos de reposição do catalisador.<sup>89</sup>

**Figura 17.** Reator de Leito fixo<sup>91</sup>



Rahimpour e Elekaei (2009) estudaram um sistema reacional de leito fixo acoplado a um reator de leito fluidizado com uma membrana seletiva, com o intuito de controlar a adição de hidrogênio, mantendo a relação  $H_2 / CO$  constante e próxima do ponto ótimo. Isso gerou uma maximização do rendimento em gasolina.<sup>94</sup>

MOAZAMI *et al.*, 2015 simularam a síntese de Fischer-Tropsch em um reator de leito fixo, adotando um modelo matemático pseudo-homogêneo e considerando o meio reacional isotérmico. O estudo foi conduzido com o objetivo de analisar os impactos causados por diferentes temperaturas e velocidades espaciais da corrente de entrada.<sup>95</sup> Quanto a temperatura, seu aumento provoca uma melhor conversão de  $H_2$  e  $CO$ , porém uma menor produção e seletividade em gasolina. Tais autores observaram que um aumento da velocidade espacial da corrente de entrada promove uma menor conversão dos reagentes de partida, mas auxilia na taxa de produção gasolina.

(CHABOT *et al.*, 2015) analisaram um reator duplo-tubo de leito fixo e verificaram como a dimensão dos tubos afeta o meio reacional. Com a simulação foi possível observar que o aumento do diâmetro dos tubos gera um impacto negativo na conversão do  $CO$  e na seletividade em gasolina.<sup>96</sup>

(SHINET *al.*, 2015) estudaram os efeitos promovidos por uma corrente de alimentação distribuída ao longo do meio reacional e um fluido refrigerante operando em contracorrente. Essa configuração promoveu uma redução no volume morto e uma melhor manutenção da temperatura, pois dissipou com sucesso o calor liberado na síntese altamente exotérmica de Fischer-Tropsch.<sup>97</sup>

É possível verificar que há inúmeros estudos buscando desenvolver e/ou melhorar a eficiência dos reatores de Leito Fixo para a síntese de Fischer-Tropsch. Além disso, essa é uma das tecnologias de maior competitividade atualmente, ocupando uma posição de destaque nas práticas industriais da reação de SFT, como já demonstrado sistematicamente em operações comerciais em larga escala da empresa Sasol e da Shell.<sup>91,98</sup>

Tendo em vista esse contexto e as vantagens da utilização desse tipo de reator, decidimos utilizar um reator de leito fixo para realizar a síntese de Fischer-Tropsch neste trabalho.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Reagentes e gases utilizados

Todos os reagentes foram de grau analítico:

- Nitrato de Ferro III nona hidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Marca Vetec);
- Nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) (Marca Vetec);
- Nitrato de Cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Marca Vetec);
- Oxalato amoniacal de nióbio  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{H}_2\text{O}$  (Cedido pela CBMM)
- Hélio 99,99% -Air Products;
- Hidrogênio 99,99% -White Martins;
- Nitrogênio 99,99% - IBG
- Gás de síntese mistura de hidrogênio (63,910 % mol/mol), monóxido de carbono (32% mol/mol) e argônio para o balanço;
- Ar comprimido - compressor

### 4.2 Preparação do Suporte

A princípio 50g de oxalato amoniacal de nióbio -  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{H}_2\text{O}$ , foi calcinado numa mufla programada marca Fonitec-Ind. e Com. Ltda com rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $500^\circ\text{C}$  permanecendo nessa temperatura por 12 h para conversão de todo oxalato em óxido de nióbio, para remover seus contaminantes orgânicos, compostos não redutíveis, íons voláteis e instáveis garantindo a completa decomposição térmica dos sais metálicos.

De modo geral durante o processo de calcinação ocorre a decomposição térmica dos sais metálicos presentes nos precursores, tal técnica também tem como propósito remover contaminantes orgânicos, compostos não redutíveis, íons voláteis e instáveis. Além disso, o objetivo da calcinação era converter o oxalato de nióbio amônio em óxido de nióbio, garantindo assim que a estrutura desse não fosse alterada durante as posteriores etapas de calcinação e redução dos catalisadores ambas a  $500^\circ\text{C}$ .

### **4.3 Preparação do catalisador sem promotor 10FeNb**

Preparou-se a solução de nitrato de ferro sendo que esta foi avolumada num balão volumétrico de 100 mL, de modo a se obter uma razão de 10 por cento do ferro metálico por grama de suporte. Em seguida pesou-se 10g do suporte devidamente calcinado e então foi realizada a impregnação com ferro a ponto úmido, após a impregnação o material foi levado a estufa onde permanece por duas horas a 120°C. Por fim realizou-se a calcinação, a qual foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 450°C permanecendo nessa temperatura por 4 horas.

#### **4.3.1 Preparação dos catalisadores tendo o Cu como promotor (1%, 3% e 5%)**

A princípio foram preparadas soluções de nitrato de ferro e nitrato de cobre. Estas soluções foram avolumadas em balões volumétricos de 100 mL, de modo a se obter 10 por cento de ferro metálico por massa de suporte e 1, 3 e 5 por cento de cobre metálico por massa de suporte respectivamente. Após o preparo das soluções pesou-se 10g do suporte previamente calcinado. Posteriormente a respectiva massa de suporte foi transferida para um balão, após a transferência da respectiva massa para o balão, efetuou-se a adição das soluções de nitrato de cobre e nitrato de ferro ao mesmo contendo a massa do suporte. Em seguida, o balão foi acoplado ao rota evaporador onde permaneceu por 12h, num banho de óleo a 60°C a 100 rpm. Após as 12 h a temperatura do banho de óleo foi elevada a 100°C e o vácuo foi ligado até que toda parte aquosa fosse retirada do sólido. Em seguida o sólido foi retirado do balão, transferido para um cadinho e levado a estufa, onde permaneceu por 2h a uma temperatura de 120°C. Por fim, o material foi levado a mufla para realizar a calcinação do catalisador de acordo com a seguinte condição: taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 450°C permanecendo nessa temperatura por 4 horas gerando os catalisadores 10FeNb1Cu, 10FeNb3Cu e 10FeNb5Cu.

#### **4.3.2 Preparação dos catalisadores tendo o K como promotor (1%, 3% e 5%)**

Para preparar os catalisadores promovidos com potássio segue o mesmo procedimento adotado no preparo dos catalisadores promovidos com cobre, conforme descrito no item anterior 4.3.1

### 4.3.3 Preparo dos catalisadores de ferro suportados em óxido de alumínio e promovidos com nióbio

Os catalisadores Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeAl) foram preparados contendo 10% em peso de ferro, suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (G-250-Basf), sendo que a alumina foi calcinada da seguinte maneira; 1h em 100°C, 1h em 200°C, 1h em 300°C, 1h em 400°C e permaneceu em 500 °C por 4 h. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação seca do suporte de modo a se obter um teor metálico em torno de 10% em peso de ferro. Posteriormente, foram calcinados a 300°C por 4h.

Para a obtenção dos catalisadores 10Fe/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (FeNb) foi realizado calcinação do Oxalato de Nióbio e Amônio cedido pela CBMM a calcinação foi realizada em mufla, com uma taxa de 10°C/min até 500 °C, fixando essa temperatura por quatro horas, em seguida foram impregnados com ferro pelo método de impregnação sucessiva a ponto úmido posteriormente os catalisadores foram secos a 120 °C por 2h, por fim foram macerados e calcinados por 4h a 300°C.

Já os catalisadores 10Fe/5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe5NbAl), 10Fe/10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe10NbAl) e 10Fe/10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe20NbAl) a alumina foi previamente calcinada e então foram preparadas soluções de oxalato de nióbio e amônio 5%, 10% e 20%. Posteriormente, esta solução juntamente com a alumina foram transferidas para um balão e levadas ao rota evaporador onde permaneceram por 12h a 60°C. Em seguida, foram secos na estufa numa temperatura de 120 °C por 2h. Por fim, foi realizada a impregnação com nitrato de ferro III a ponto úmido e calcinado a 300°C, mantendo-se nesta temperatura por 4h.

### 4.3.4 Avaliação dos produtos obtidos na fase gasosa e na fase líquida

Os produtos gasosos foram analisados *inline* por um cromatógrafo gasoso usando um detector FID e um condutor térmico (Shimadzu GC-17A cromatógrafo gasoso, coluna Hayasep DB 6m, 3.2 mm, 250  $\mu$ m). A quantificação foi feita usando uma calibração prévia de cada composto, usando reagentes puros.

Para análise dos produtos líquidos foi utilizada uma coluna capilar com fase estacionária 5 % difenil 95 % dimetil polisiloxano; programação realizada da seguinte maneira: 40 °C por 2 min, de 40 a 120 °C com rampa de 20 °C/min; de 120 a 200 °C com rampa de 10 °C/min; de 200 a 250 °C com rampa de 7 °C/min; de 250 a 310 °C

com rampa de 5 °C/min, por 4 min; gás de arraste argônio; temperatura do injetor: 310 °C; temperatura do detector: 320 °C; e volume injetado: 1 µL (split 1:50).

#### 4.4 Equipamentos utilizados

- 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-conduktividade térmica e FID-ionização de chama, para os produtos da fase gasosa;
- Cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010);
- FID coluna capilar RTX R-VSM (30m x 0,25mm diâmetro interno e 1,4 µm de espessura da Restek corp.);
- Cromatógrafo Agilent, modelo GC 7890A;
- Reator tubular de leito fixo de aço inoxidável;
- Reator de vidro pyrex, com diâmetro externo de 2,5cm, diâmetro interno de 2,0cm, provido de uma placa de vidro sinterizado com 4mm 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;
- Difratorômetro de raios X da Shimadzu modelo XDR-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação CuK $\alpha$  com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni;
- Balança analítica, marca BEL Engineering;
- Microscópio eletrônico de varredura – MEV – VEGA3 TESCAN;
- ASAP 2020 da Micromeritics;
- Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo;
- Forno de cerâmica;
- Forno mufla, marca Fonitec-Ind. e Com. Ltda;
- Roto evaporador marca Tecnal;
- Estufa marca Odontobrás – modelo EL 1.3;

- Termopar tipo K;
- Programadores de temperatura.
- Utensílios diversos como béqueres, erlenmeyers, buretas, espátulas, funis de separação, lâ de vidro.

#### 4.4.1 Unidade experimental para síntese de Fischer-Tropsch

Componente da unidade de leito fixo descrito na Figura 18:

1. Cilindro de He para o cromatógrafo;
2. Cilindro de carga reacional de gás de síntese (razão  $H_2/CO= 2:1$ );
3. Cilindro de  $H_2$  de baixa pressão para o cromatógrafo;
4. Cilindro de  $H_2$  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 para o reator;
7. Válvula de quatro vias (V10);
8. Válvula que controla a pressão do sistema (V11);
9. Válvula abre e fecha (V1, V2, V4 a V10);
10. Reator tubular de leito fixo (reação e redução) de aço inoxidável, com diâmetro de 63,6mm, comprimento de 112,8 mm e espessura da parede de 1mm;
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).

#### 4.4.2 Metodologia de Cálculos

A metodologia de cálculo a ser mostrada a seguir, foi utilizada para o cálculo da conversão de CO e da seletividade dos hidrocarbonetos.

##### *Cálculo das vazões molares*

A vazão molar foi medida à temperatura ambiente e pressão atmosférica com o auxílio de um medidor de fluxo gasoso tipo bolhômetro e utilizando a Equação 14.

$$F_i = Q_{gás} \cdot Y_i \cdot \frac{P}{RT} \quad Eq. 14$$

Na qual:

$F_i$  = vazão molar do componente  $i$  na corrente gasosa;

$Q_{gás}$  = vazão volumétrica total da corrente gasosa;

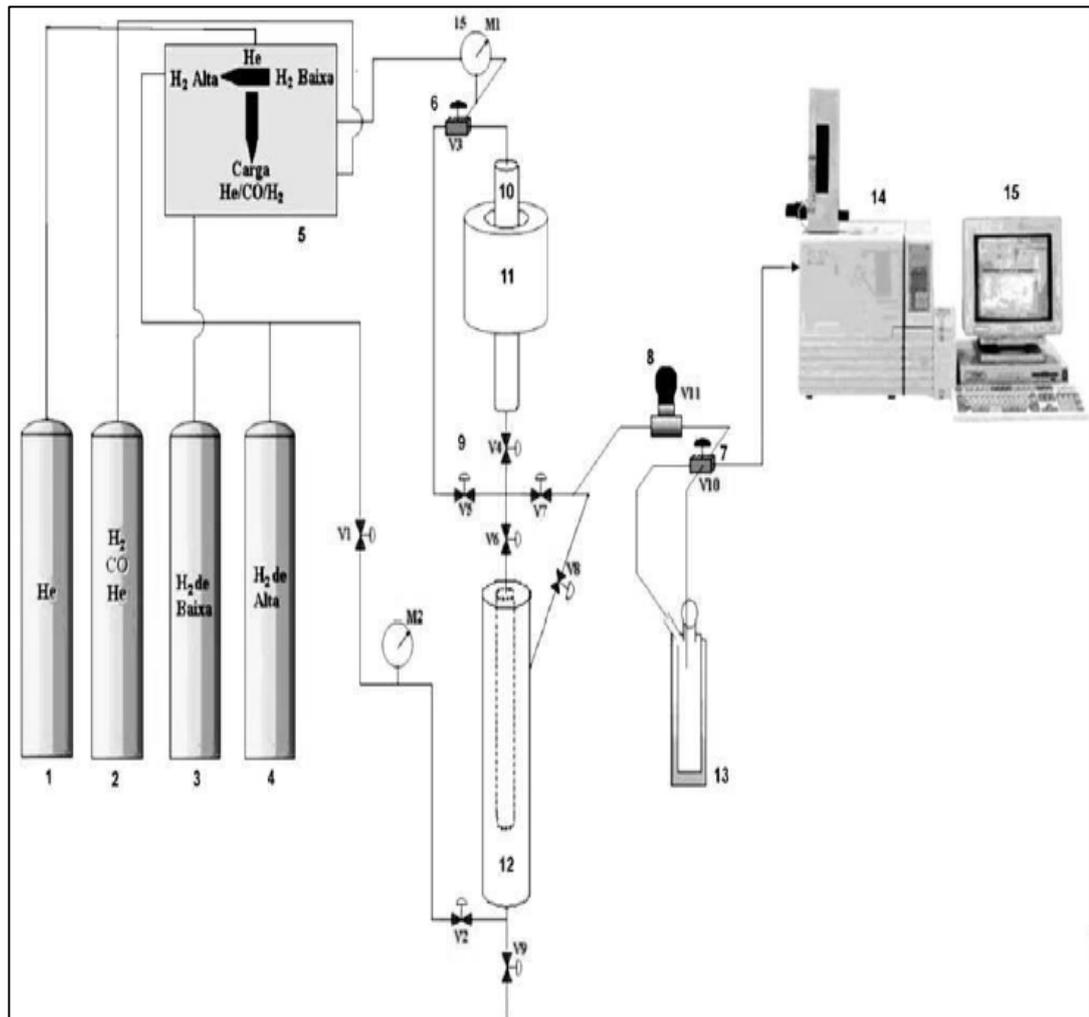
$Y_i$  = fração molar do componente  $i$  na corrente gasosa;

$P$  = pressão (1atm)

$R$  = Constante universal dos gases;

$T$  = temperatura ambiente (298K)

**Figura 18.** Representação da unidade de testes catalíticos de leito fixo.



### ***Cálculo da conversão de monóxido de carbono***

Para calcular a conversão de CO foi utilizada a Equação 15.

$$\% \text{ conv} = \frac{FCO_{ent} - FCO_{sai}}{FCO_{ent}} * 100 \quad \text{Eq. 15.}$$

Na qual:

% conv. CO = % de conversão de CO

$FCO_{ent}$ ,  $FCO_{sai}$  = vazão molar de CO na corrente gasosa que entra e que sai do reator, respectivamente.

Aplicando-se a Equação 14 para os componentes gasosos He e CO na corrente de saída e dividindo-se uma pela outra, tem-se:

$$\frac{FCO_{sai}}{FHe_{sai}} = \frac{YCO_{sai}}{YHe_{sai}} \quad \text{Eq. 16.}$$

Sabendo-se que  $FHe_{sai} = FHe_{entra}$ , pois o Hélio é usado como gás de referência, pode-se calcular então o  $FCO_{sai}$  da seguinte forma:

$$FCO_{sai} = FHe_{ent} \frac{YCO_{sai}}{YHe_{sai}} \quad Eq. 17$$

Substituindo-se a Equação 17 na Equação 15, tem-se a Equação 18:

$$\%conv. CO = \left(1 - \frac{X1_{sai}}{X1_{ent}}\right) * 100 \quad Eq. 18$$

Na qual:

$X1_{entra}$  e  $X1_{sai}$  são respectivamente as razões entre as frações molares de CO e He nas correntes gasosas de entrada e saída.

Ou seja,

$$\%conv. CO = \left(1 - \frac{YCO_{sai}/YHe_{sai}}{YCO_{ent}/YHe_{ent}}\right) * 100 = \left(1 - \frac{ACO_{sai}/AHe_{sai}}{ACO_{ent}/AHe_{ent}}\right) * 100 = \quad Eq. 19$$

### **Cálculo da seletividade para $CH_4$ pelo TCD**

$$SC_1 = \frac{FC_1}{FCO_{ent} - FCO_{sai}} * 100 \quad Eq. 20$$

Na qual:

$SC_1$  é a seletividade de metano formado em base molar.

Por analogia com a Equação 17 o  $FC_1$  pode ser calculado a partir da seguinte expressão:

$$FC_1 = FHe_{ent} \frac{YC_{1sai}}{YHe_{sai}} \quad Eq. 21$$

Substituindo a Equação 21 na Equação 20 tem-se a Equação 22:

$$SC_1 = \frac{YC_{1sai}}{yHe_{sai}} \left(\frac{1}{X1_{ent} - X1_{sai}}\right) * 100 \quad Eq. 22$$

Ou seja;

$$SC_1 = \left(\frac{AC_1}{AHe_{sai}}\right) * fC_1 \left(\frac{1}{\left(\frac{ACO}{AHe}\right)_{ent} - \left(\frac{ACO}{AHe}\right)_{sai}}\right) * 100 \quad Eq. 23$$

Onde  $fC_1$  é o fator de resposta para o metano em relação ao hélio.

### **Cálculo das seletividades para $C_2$ , $C_3$ , $C_4$ e $C_{5+}$ pelo FID**

É válido salientar que mesmo detectado hidrocarbonetos na faixa de  $C_1$  a  $C_6$  a fração  $C_6$  foi incluída na  $SC_{5+}$

Conhecendo-se  $SC_1$  e  $SCO$ , obtidas através do TCD, pode-se então determinar as seletividades dos hidrocarbonetos nas faixas de  $C_2$  a  $C_4$  pelo FID da seguinte forma:

$$SC_N = \frac{nFC_n}{FCO_{ent} - FCO_{sai}} 100 = \frac{n \cdot yC_n}{yC_1} SC_1 \quad Eq. 24$$

Na qual:

$C_N$  = hidrocarbonetos com n átomos de carbono ( N=1 até 4)

Ou seja,

$$SC_N = N * \left( \frac{A_{CNsai}}{A_{C1sai}} \right) * f_{CN} * SC_1 \quad Eq. 25$$

As seletividades dos hidrocarbonetos com mais de cinco átomos de carbono são agrupadas e calculadas da seguinte maneira:

$$SC_{5+} = 100 - SC_O - \sum_{n=1}^4 (SC_n) \quad Eq. 26$$

#### 4.5 Técnicas Empregadas para a caracterização dos sólidos

As caracterizações de todas as amostras sintetizadas foram determinadas por meio das seguintes técnicas: Difração de Raios- X (DRX), Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Visível (DRS), Temperatura Programada de Redução (TPR) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Análise de área superficial específica.

##### 4.5.1 (DRX)

De acordo com (Skoog 2002)<sup>99</sup> a técnica de difração de raios-X consiste na utilização da radiação eletromagnética, cujo o comprimento de onda é comparável ao comprimento dos espaçamentos existentes entre os átomos de um cristal (de 0,1 a 10 Å), permitindo desse modo, que o fenômeno de difração ocorra. E segundo a literatura aberta podemos definir a lei de Bragg por meio da Equação 27. Onde n é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. Desse modo, existe uma interdependência entre o ângulo de incidência e a intensidade refletida.<sup>100</sup>

$$d = n \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad Eq. 27$$

O tratamento dos difratogramas bem como a confecção gráfica foram realizados com o auxílio do programa *Origin 8*.

As análises foram realizadas através do método de pó utilizando aproximadamente 300mg das amostras em um difratômetro modelo XRD600 da marca Shimadzu com filtro de níquel. A amostra foi exposta à radiação de  $CuK\alpha, 1,5406$

gerada a 30 kV e 20 mA. A varredura foi feita numa faixa de  $2\theta$  de 10 a 80°. Para a identificação das fases existentes as distâncias obtidas foram relacionadas com as distâncias oriundas da biblioteca ICCD contida no próprio software do equipamento. A utilização da técnica de difração de raios X teve como finalidade a identificação da estrutura cristalina dos materiais após a calcinação.

#### **4.5.2 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Visível (DRS- UV-Vis)**

A Refletância Difusa é utilizada na identificação do estado de coordenação de espécies presentes em um determinado material. Para tanto, a intensidade da luz espalhada por meio de uma fina camada de sólido é comparada ao comprimento de onda obtido através do espalhamento de luz de uma substância referência não absorvente ou um branco. Sendo a razão obtida entre a intensidade luminosa espalhada na amostra e a da referência registrada em função do comprimento de onda, o que dá origem aos espectros de DRS.<sup>101</sup>

Os sólidos foram analisados num Espectrofotômetro UV-Vis Recording Spectrophotometer, Model UV-2501 PC-Shimadzu equipado com esfera de integração modelo ISR-240A para medidas de reflectância de 200 a 800 nm do Laboratório de Processos Catalíticos e Termoquímicos na Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Empregou-se uma massa de aproximadamente 1,5 g do sólido o qual foi distribuído num amostrador de forma homogênea.

#### **4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. É um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. A versatilidade dessa técnica, tem permitido uma larga aplicação em diversas áreas, tais como: biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia, catálise e química dos materiais<sup>102</sup>.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra,

ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente<sup>103</sup>.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que tem sido amplamente utilizada para avaliação da geometria e dimensões dos aglomerados e das partículas primárias. Tendo em vista a importância da observação da morfologia na caracterização de suportes catalíticos, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observação dos pós de óxido de zircônio puro, óxido de zircônio sulfatado e/ou fosfatado.

Para obtenção das imagens as amostras foram fixadas em uma superfície adesiva condutora, composta por carbono. As imagens foram executadas com tensão de aceleração dos elétrons variando entre 5 kV e 20 kV e analisadas através de imagens formadas pelo detector de elétrons secundários e pelo detector de elétrons retroespalhados. O microscópio utilizado foi um VEJA 3 TESCAN pertencente ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU.

#### 4.5.4 Medida de Área Superficial Específica

É sabido que a textura do catalisador sólido é de fundamental importância tanto para a atividade quanto para a seletividade catalítica, desse modo é uma das técnicas de caracterização imprescindível para estes materiais. A área superficial específica determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, assim como a quantidade dos mesmos. Os fenômenos difusionais conhecidos como difusão de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados, a seletividade numa reação catalítica é controlada pelo formato dos poros e sua dimensão.<sup>104</sup>

Uma forma simplificada de determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. De modo geral, pode-se dizer que as técnicas de adsorção envolvem basicamente a determinação da quantidade de gás necessária para a formação de uma camada monomolecular na superfície analisada. Sendo que o número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado por meio do volume de gás ( $V_m$ ) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido.<sup>105</sup>

Conhecendo a área  $S$  ocupada por moléculas do gás adsorvente, a área superficial ( $S_w$ ) do material estudado pode ser determinada pela Equação 28.

$$S_w = \frac{V_m S N}{M} \quad \text{Eq. 28}$$

Na qual N é o número de Avogrado e M o volume molecular do gás.

Entre os modelos descritos pela literatura para descrever os fenômenos de adsorção, destaca-se o tratamento considerado por Braunauer, Emmet e Teller (BET) para a determinação da área superficial específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

$$\frac{P}{V(P_o-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad Eq. 29$$

Na qual V é o volume de gás adsorvido à pressão P, P<sub>o</sub> é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada por:

$$C = e^{\left(\frac{E_1-E_2}{RT}\right)} \quad Eq. 30$$

Onde E<sub>1</sub> é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E<sub>2</sub> é o calor de liquefação do gás adsorvente, R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura em Kelvin.

A equação de BET é válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P<sub>o</sub>) compreendidas entre 0,05 e 0,35, isto porque a equação despreza as heterogeneidades na superfície do sólido. De maneira que para este domínio de pressão a variação linear de P/[V(P<sub>o</sub>-P)] em função de (P/P<sub>o</sub>) permite determinar os valores V<sub>m</sub> e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante da Equação 31 e Equação 32.

$$V_m = \frac{1}{(a+b)} \quad Eq. 31$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad Eq. 32$$

A área superficial específica S<sub>BET</sub> é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de uma grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V<sub>m</sub>. Dessa forma, tomando o valor V<sub>m</sub> nas condições normais de temperatura (273K) e pressão (760 mmHg) e considerando a adsorção do nitrogênio a 77K, tem-se:

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35.V_m \quad Eq. 33$$

O equipamento utilizado para realizar as medidas foi um Quantasorb Jr. Da Quantachrome, do laboratório de catálise da FEQ-UFU, o qual possui um detector de condutividade térmica e um controlador de pressão parcial de gases. A pressão parcial de nitrogênio em fluxo de hélio sofreu variação em 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,25.

A área específica foi obtida utilizando o método de BET que são obtidos diretamente do software do equipamento ASAP 2020.

Para a análise de fisissorção as amostras foram previamente tratadas a vácuo com taxa de aquecimento de 1 °C/min até 90 °C e permaneceram a 90 °C por 4 h para a remoção de impurezas voláteis e umidade e, posteriormente, resfriadas até a temperatura ambiente, iniciando-se a análise a uma temperatura de -196 °C com N<sub>2</sub> líquido, obtendo assim as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> em diferentes pressões parciais.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

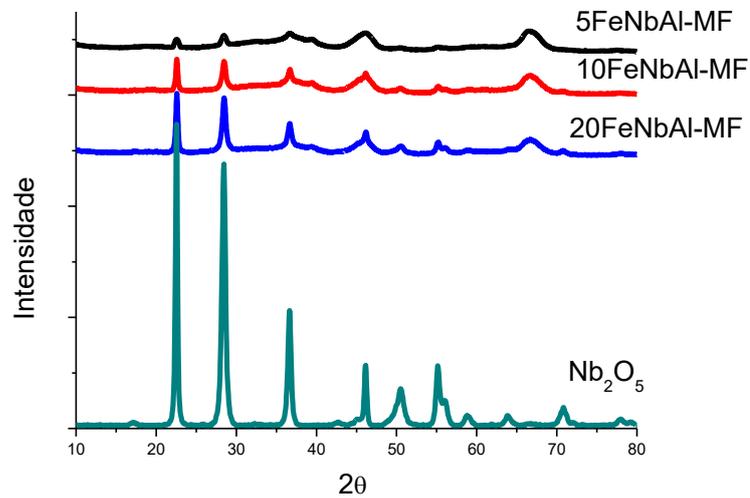
Neste tópico serão apresentados os resultados dos catalisadores de ferro suportados em alumina e promovidos com nióbio, que foram os primeiros a serem testados.

A princípio estes catalisadores foram testados na reação de Water gas Shift, uma vez que é uma das reações que ocorre durante o processo de Fischer-Tropsch e de acordo com os testes realizados nesta reação, os resultados indicaram que seriam bons catalisadores para Fischer-Tropsch, o que não se confirmou posteriormente ao serem testados efetivamente na reação de Fischer-Tropsch, fato esse que nos motivou a selecionar outros catalisadores que pudessem apresentar melhores resultados.

### **5.1 RESULTADOS DE DRX, UV-Vis e WATER GAS SHIFT**

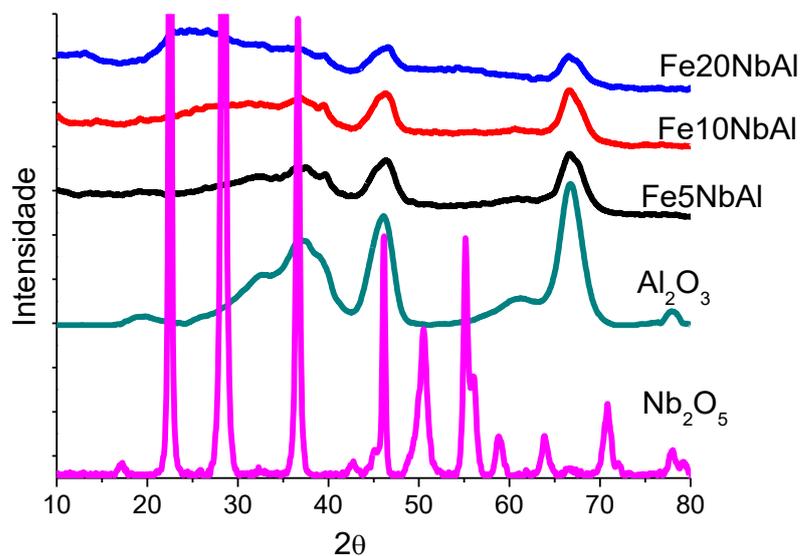
De acordo com o difratograma Figura 19 podemos inferir que o aumento do percentual de nióbio provocou uma diminuição significativa dos picos característicos da  $\gamma$ -alumina e provocou também uma deformação nos ombros mais largos característicos da  $\gamma$ -alumina, com pico principal em  $2\theta$  iguais a 67,14° e outro ombro em torno de 45,70° indicando que há uma interação entre o óxido de nióbio e a alumina. Além disso, percebe-se também que os picos característicos da fase hexagonal do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> situados em  $2\theta$  iguais a 22,50° e 28,49° característicos das fases TT ou T aumentam proporcionalmente com o aumento do teor de nióbio nas misturas físicas.

**Figura 19.** DRX das misturas físicas FeXNbAl (as letras Nb e Al referem-se aos óxidos de nióbio e alumínio respectivamente os números (5, 10 e 20) = X estão associados ao percentual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).



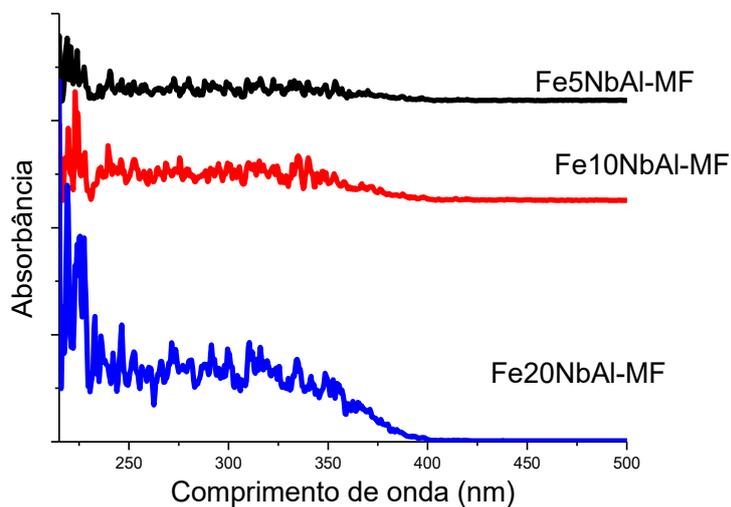
O difratograma da Figura 20 revela que os picos presentes são todos característicos da alumina, o que estar em consonância com a literatura aberta, a qual indica que picos referentes a presença de nióbio quando suportado em alumina só aparecerá a partir de 30% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>106</sup> O que pode ser observado é que os picos em 2θ iguais a 45,7 e 67,14 característicos da alumina tiveram uma ligeira diminuição no que diz respeito a sua intensidade a medida que o teor de nióbio foi aumentado.

**Figura 20.** DRX dos catalisadores FeXNbAl (as letras Nb e Al referem-se aos óxidos de nióbio e alumínio respectivamente os números (5, 10 e 20) = X estão associados ao percentual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).



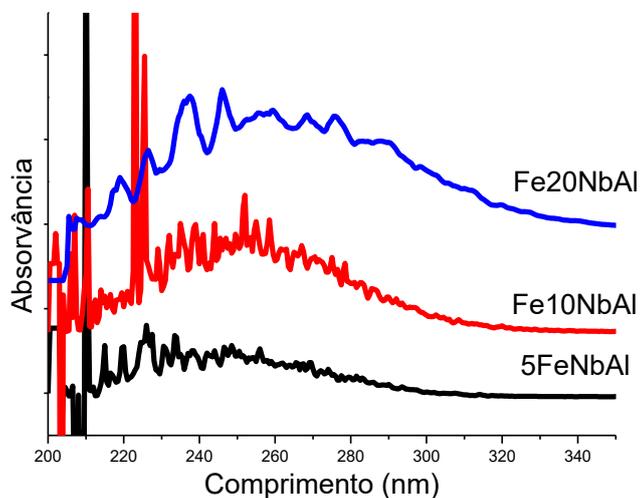
Os espectros de UV-Vis das amostras FeXNbAl (Figura 21 e 22) demonstram que todas elas exibiram uma banda de transferência de carga do metal ligante, e tal banda tende a se deslocar para maiores comprimento de onda com o aumento do teor de nióbio, o que está em consonância com outros trabalhos encontrados na literatura aberta.<sup>106</sup>

**Figura 21.** UV-Vis das misturas Físicas  $\text{FeXNb}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_3$  (as letras Nb e Al referem-se aos óxidos de nióbio e alumínio respectivamente os números (5, 10 e 20) = X estão associados ao percentual de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).



A banda aparece entre 200 e 300nm sugerindo a presença de espécies características do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .<sup>106</sup> Verificamos também que para os catalisadores Figura 22 a intensidade das bandas características do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é bem maior se comparado com as misturas físicas Figura 21.

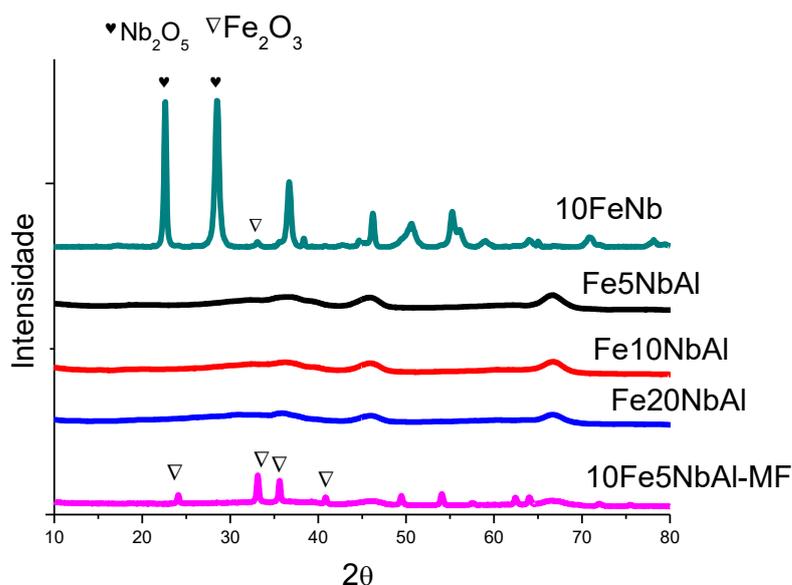
**Figura 22.** UV-Vis dos catalisadores  $\text{FeXNbAl}$  (as letras Nb e Al referem-se aos óxidos de nióbio e alumínio respectivamente os números (5, 10 e 20) =X estão associados ao percentual de nióbio).



De acordo com a Figura 23 é possível perceber que nos catalisadores Fe5NbAl, Fe10NbAl e Fe20NbAl (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e quantos aos números 5, 10 e 20 referem-se ao percentual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para cada amostra) apresentaram somente picos característicos da  $\gamma$ -alumina, verificou-se também que houve uma redução significativa na intensidade dos picos correspondentes a  $\gamma$ -Alumina possivelmente em função da presença das espécies Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> e/ou das espécies de Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> presentes na superfície do suporte. Não fica evidenciado no difratograma a presença de fases correlacionadas a espécies Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ou Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> indicando que tais espécies estão bem dispersas na superfície do catalisador.

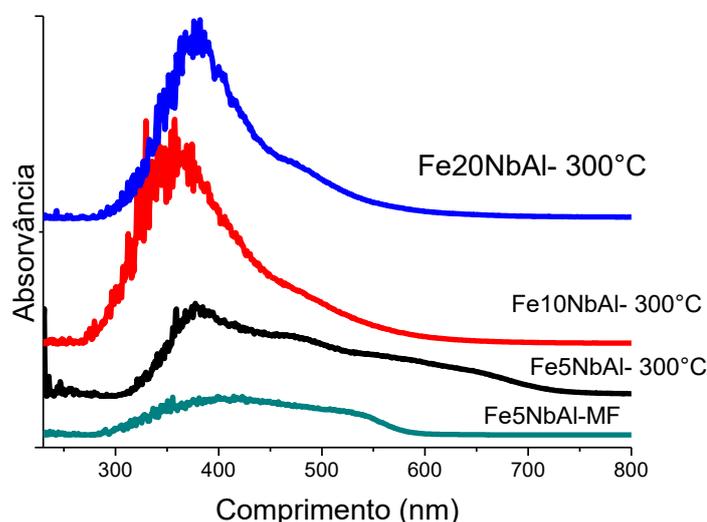
Enquanto no catalisador 10FeNb é notório a presença das fases TT ou T características do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bem como, de espécies Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quanto a mistura física identifica-se a presença de espécies de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e não foi possível identificar espécies características do óxido de nióbio em virtude do percentual de nióbio presente na amostra.

**Figura 23.** DRX dos catalisadores FeXNbAl (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e quantos aos números (5, 10 e 20) = X referem-se ao percentual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presente em cada catalisador).



UV-Vis DRS é uma técnica adequada para o estudo da dispersão e da natureza do óxido de ferro suportada. A Figura 24 mostra os espectros DRS de UV-Vis dos catalisadores calcinados a 300 °C. Sendo que as bandas de transferência de carga (CT) (geralmente  $\lambda < 350$  nm) e em altos valores de  $\lambda$  temos as transições d-d.<sup>107</sup>

**Figura 24.** UV-Vis dos catalisadores FeXNbAl (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e quantos aos números (5, 10 e 20) = X referem-se ao percentual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para cada amostra).

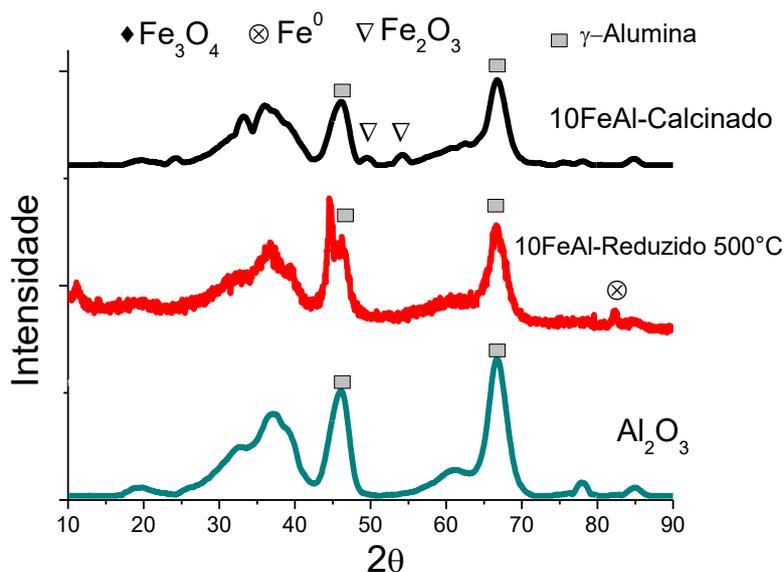


A banda inferior a 300 nm corresponde a espécies isoladas de ferro Fe<sup>3+</sup>, enquanto a banda na gama de 300-370 nm pode ser atribuído à existência de grupamentos oligonuclear Fe<sup>3+</sup><sub>x</sub>O<sub>y</sub> complexos, a banda larga em cerca de 500 nm pode ser atribuída a nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>107</sup>

Na Figura 25 está evidenciado a presença de picos de difração típicos da estrutura cristalina da  $\gamma$ -alumina JCPDS- (48-0367), sendo que os picos de difração da estrutura cristalina da  $\gamma$ -Alumina estão mais bem resolvidos (pico principal em 67,14° 2 $\theta$ ). Quanto ao pico em torno de 45,70° 2 $\theta$  (JCPDS 49-0063) refere-se a uma alumina de estrutura amorfa. Notamos que a redução provavelmente aumentou a interação entre o suporte e a espécie de ferro existente, isto porque os picos 49,60 e 54,30 2 $\theta$  desapareceram, tais picos aparecem no catalisador calcinado e trata-se da formação de

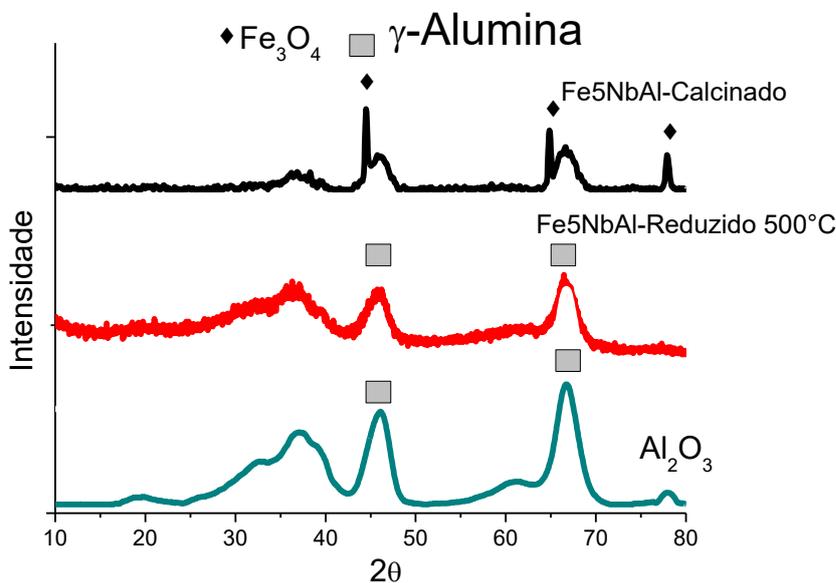
espécies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Além disso, há um surgimento de um pico em torno de  $82,38^\circ 2\theta$  que pode ser atribuído a formação do ferro metálico (PCPDF 89-7194).

**Figura 25.** DRX dos catalisadores 10FeAl calcinado a e  $300^\circ\text{C}$  e reduzido a  $500^\circ\text{C}$  respectivamente.



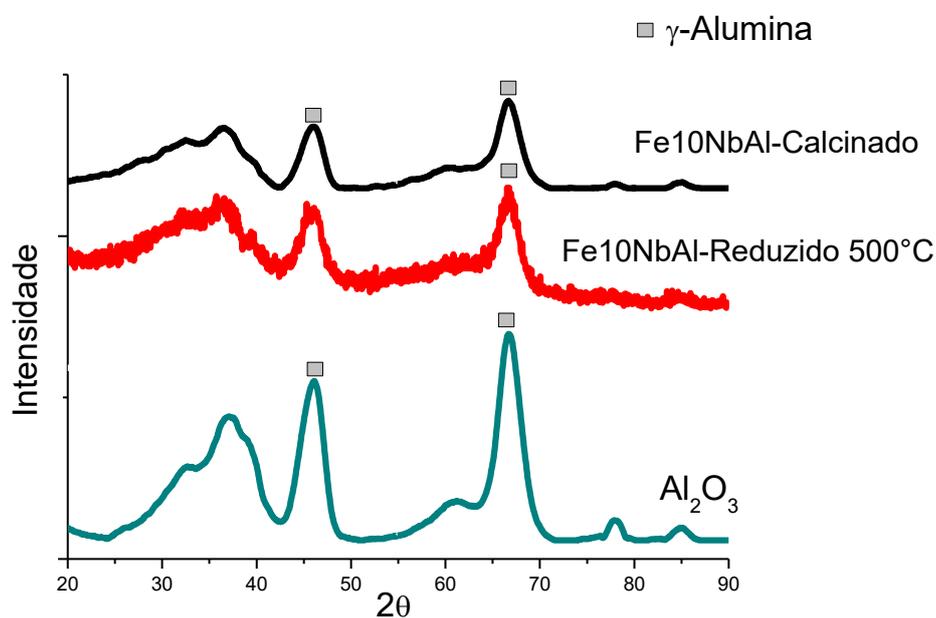
Podemos verificar na Figura 26 que o catalisador quando calcinado apresenta picos com baixa intensidade  $44,47$ ,  $64,80$  e  $78,02^\circ 2\theta$  que pode ser um indicativo da presença da espécie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de acordo com a ficha (PCPDF 89-6466), entretanto notamos para o catalisador reduzido que esses picos foram suprimidos indicando que tanto as espécies de nióbio quanto de ferro se dispersaram no suporte. Além disso, tal catalisador apresenta apenas ombros característicos da  $\gamma$ -Alumina

**Figura 26.** DRX dos catalisadores Fe5NbAl calcinado a e 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.



De acordo com a Figura 27 é possível verificar que houve uma diminuição significativa na intensidade dos picos correspondentes a  $\gamma$ -Alumina possivelmente em função da presença das espécies  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  e/ou das espécies de  $\text{Nb}_x\text{O}_y$  presentes na superfície do suporte. Não fica evidenciado no difratograma a presença de fases correlacionadas a espécies  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  ou  $\text{Nb}_x\text{O}_y$  o que evidencia que tais espécies estão bem dispersas na superfície do catalisador. Identifica-se com segurança apenas os picos correlacionados  $\gamma$ -Alumina. Percebe-se que a medida que aumenta-se a concentração do óxido de nióbio nos catalisadores a base de alumina, torna-se cada vez mais difícil a identificação das espécies de ferro, indicando que a presença do óxido de nióbio torna as espécies de ferro mais dispersas na superfície do catalisador.

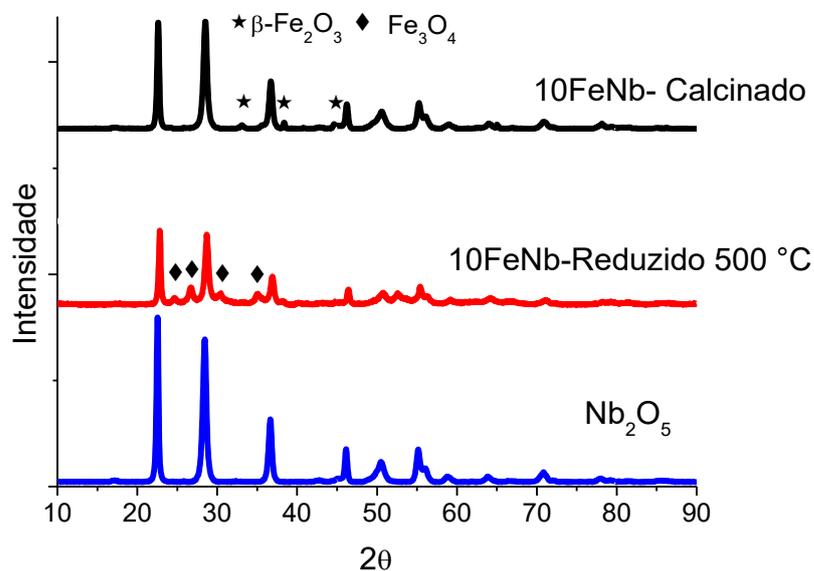
**Figura 27.** DRX dos catalisadores Fe10NbAl calcinado a e 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.



Nos difratogramas dos catalisadores 10FeNb (Figura 28) observa-se picos bem definidos e estreitos em  $2\theta$  iguais 22,50°, 28,49, 36,48, 46,28, 50,46 e 55,18 característicos da fase hexagonal do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , de acordo com a ficha (JCPDS 07-0061), sendo os dois primeiro picos atribuídos as fase TT ou T do óxido de nióbio o que estar em consonância com um outro trabalho encontrado na literatura aberta.<sup>108</sup> Já no catalisador FN oxidado é possível verificar também a presença de picos em torno de 33,39°, 38,30° e 44,8° característicos da fase  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  indicado pela ficha cristalográfica (PCPDF 76-1821). Enquanto no catalisador reduzido a 500 °C há uma leve diminuição da intensidade de alguns picos, sobretudo em  $2\theta$  igual a 22,50° que é um indicativo de acordo com a literatura aberta da formação da fase monoclinica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,<sup>109</sup> além disso percebe-se também a presença de pequenos picos em  $2\theta$  igual a 38,30° e 44,80° característicos da fase  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  indicado pela ficha cristalográfica (PCPDF 76-1821).

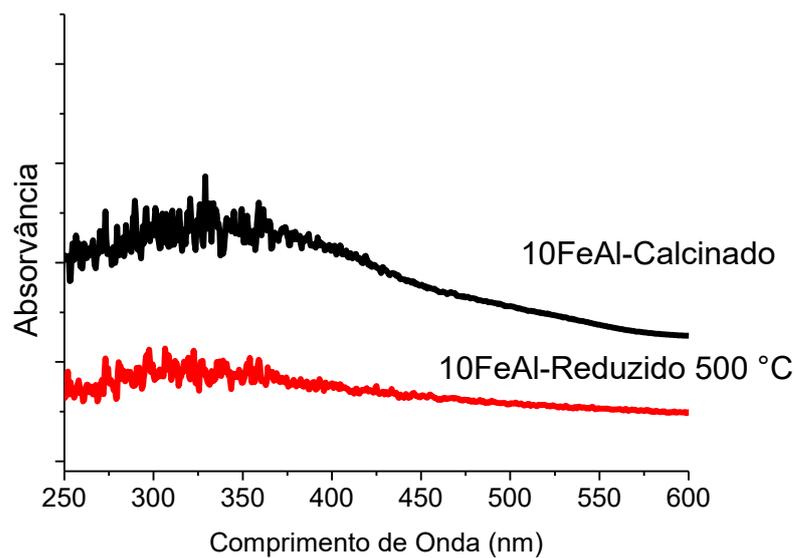
No catalisador reduzido a 500 °C podemos perceber a presença de alguns picos em  $2\theta$  iguais 24,56° e 26,72°, 30,31 que pode ser atribuído a uma interação entre o suporte e a presença do ferro em uma fase reduzida  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de acordo com a ficha (PCPDF 89-6466) Figura 28.

**Figura 28.** DRX dos catalisadores 10FeNb calcinado a 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.



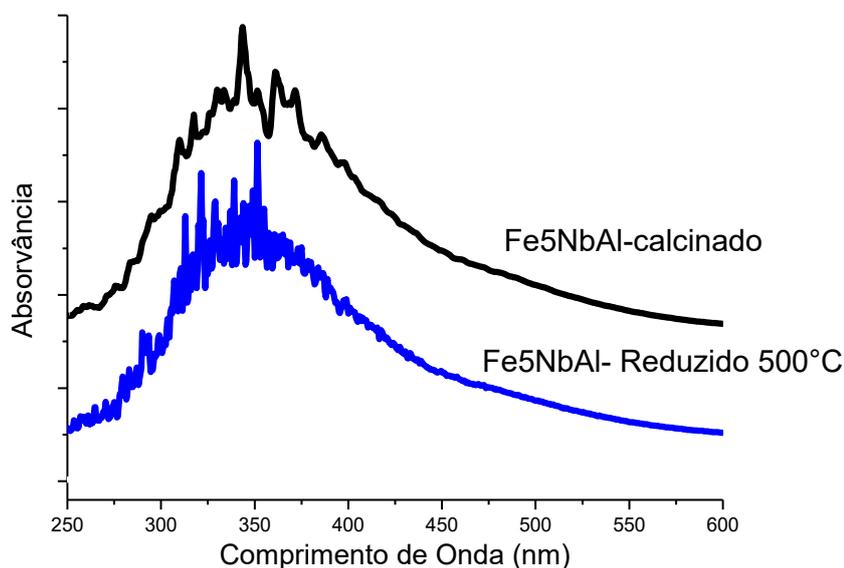
Se por um lado, em altos valores de  $\lambda$  temos as transições d-d, em valores mais baixos (geralmente  $\lambda < 350$  nm) são observadas bandas muito intensas, que correspondem às transições eletrônicas permitidas, ou seja, às chamadas bandas de transferência de carga (TC) que surgem do movimento de elétrons entre orbitais que são predominantemente característicos do metal e neste caso podem ser atribuídos a espécies isoladas  $\text{Fe}^{3+}$  para o catalisador calcinado ou ainda pode ser atribuído à existência de espécies oligonuclear  $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$  para o catalisador reduzido como pode ser observado na Figura 29.<sup>107</sup>

**Figura 29.** Uv-Vis dos catalisadores 10FeAl calcinado a 300°C e reduzido a 500°C respectivamente.



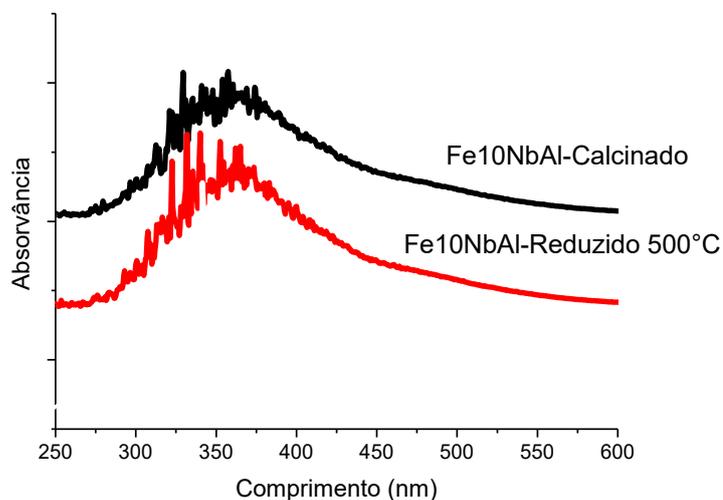
De acordo com as Figuras 29 e 30 podemos verificar tanto para os catalisador reduzido quanto para o catalisador calcinado o aparecimento de ombros largos de adsorção em torno de 300 a 400nm que pode ser atribuída a grupos oligoméricos  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>(110)</sup>

**Figura 30.** UV-Vis dos catalisadores Fe5NbAl calcinado a 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.



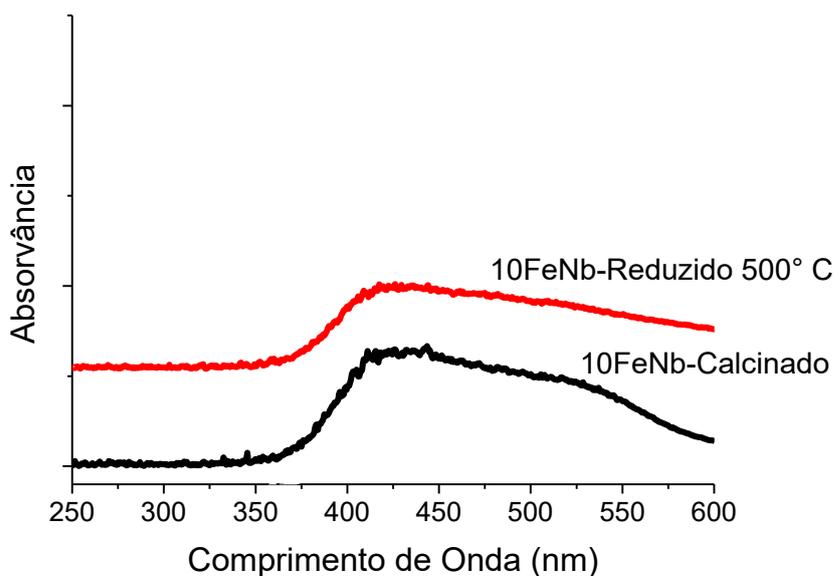
Os espectros mostram também uma diminuição da intensidade dos ombros para os catalisadores reduzidos o que indica uma maior dispersão das espécies de ferro presente no suporte o que está em consonância com os resultados de DRX.

**Figura 31.** UV-Vis dos catalisadores Fe10NbAl calcinado a 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.



Os resultados das análises de DRS-UV-Vis apresentados na Figura 32 revelam que as bandas são semelhantes tanto para os catalisadores que encontram-se na fase reduzida quanto para o catalisador calcinado, estando localizada na faixa de 400- 600 nm. Esses valores relativamente altos de  $\lambda$  são relacionados às transições d-d. No entanto, percebe-se uma ligeira diminuição da intensidade desses ombros no catalisador reduzido 500 °C. Ainda sobre essas bandas largas localizadas entre 400 e 600 nm são características de íons  $Fe^{3+}$  em grande agregados de óxido de ferro que são provavelmente associados a nanopartículas, deste modo, um grau significativo de aglomeração de ferro pode ter sido formado no suporte.<sup>(111)</sup>

**Figura 32.** UV-Vis dos catalisadores 10FeNb calcinado a 300 °C e reduzido a 500 °C respectivamente.



### 5.1.1 Tamanho de partículas

É válido salientar que os compostos foram identificados através de comparações baseadas no banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA) e com dados da literatura. O tamanho do cristalito de  $Fe_2O_3$  de cada catalisador foi determinado pela Equação de Scherrer (Eq. 34), utilizando o pico na posição  $2\theta = 45,8^\circ$ .

$$L = \frac{0,9\lambda_{K\alpha 1}}{B_{(2\theta)}\cos\theta_{max}} \quad Eq. 34$$

Onde:

- L é o tamanho médio da partícula (nm)
- $\lambda K\alpha 1$  é o comprimento de onda da radiação de raios-x (0,1540 nm).
- $B_{(2\theta)}$  é a largura total na metade do valor máximo do pico (em radianos)
- $\theta$  Max é a posição angular do pico máximo dos materiais (em radianos).

O tamanho dos cristalitos de hematita para o catalisador 10FeNb foi maior que para o catalisador Fe5NbAl e 10FeAl demonstrando que há uma maior dispersão do óxido de ferro na alumina e que existe uma maior interação entre o óxido de nióbio e o óxido de ferro como podemos verificar na Tabela 1. Cálculo feito apenas para as amostras oxidadas

**Tabela 1** Tamanho do cristalito de óxido de ferro III calculados pela equação de Sherrer

| Catalisador | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm) |
|-------------|-------------------------------------|
| 10FeNb      | 7,3120                              |
| 10FeAl      | 4,0566                              |
| Fe5NbAl     | 4,2344                              |

### 5.1.2 Testes catalíticos water gas shift

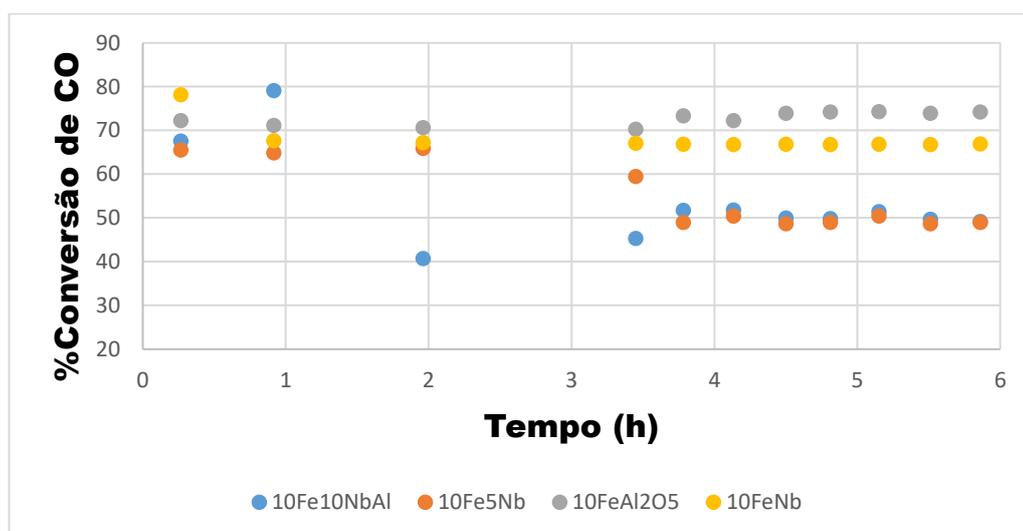
De acordo com a Tabela 2 podemos verificar que 10FeAl apresentou a maior taxa, indicando a maior velocidade de formação dos produtos, é possível notar também que a presença do óxido de nióbio nos catalisadores conduziu a um percentual menor de conversão como pode-se notar tanto na tabela 2 quanto na Figura 33. Além disso, a medida que foi aumentado o percentual de nióbio nos catalisadores o percentual de conversão diminuiu.

**Tabela 2** Conversão média de CO e taxa média dos catalisadores 10FeAl, 10FeNb, Fe5NbAl e Fe10NbAl respectivamente

| Catalisador | Conversão média % | Taxa média<br>(gmol/gCat.Min) |
|-------------|-------------------|-------------------------------|
| 10FeAl      | 72                | 11,39                         |
| 10FeNb      | 69                | 10,77                         |
| Fe5NbAl     | 58                | 9,07                          |
| Fe10NbA     | 55                | 8,38                          |

Ao comparar o catalisador 10FeAl que foi o que apresentou a maior conversão com os demais catalisadores houve uma diminuição de aproximadamente 4,2% quando comparado ao 10FeNb, 19,5% em comparação com o Fe5NbAl e 23,6% quando comparado ao Fe10NbAl indicando que a presença do nióbio nos catalisadores funcionou como um promotor negativo para a reação de water gas shift reaction (WGS).

**Figura 33.** Gráfico de conversão de CO dos catalisadores Fe5NbAl, Fe10NbAl, 10FeAl e 10FeNb calcinados a 300°C.



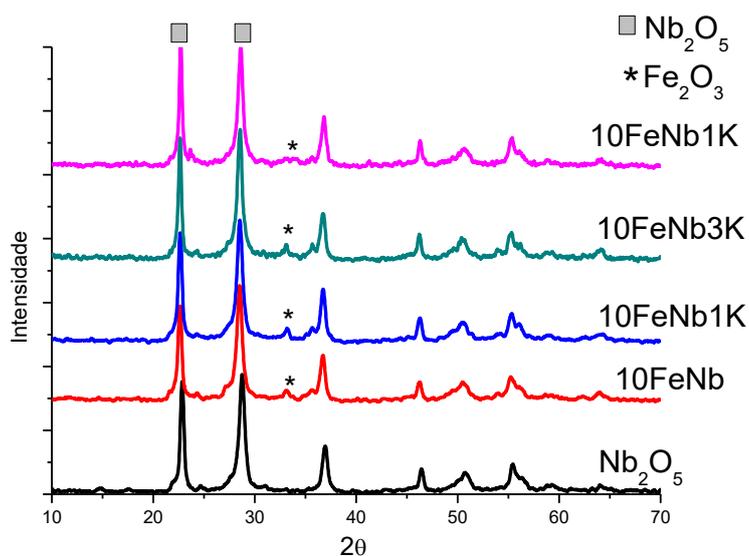
## 5.2 Resultados de Fischer-Tropsch- Catalisadores promovidos com K e Cu -

### 5.2.1 Resultados de DRX

Nos difratogramas dos catalisadores 10FeNbxK (Figura 34) observa-se picos bem definidos e estreitos em  $2\theta$  iguais 22,50°, 28,49, 36,48, 46,28, 50,46 e 55,18 característicos da fase hexagonal do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de acordo com a ficha (JCPDS 07-0061), sendo os dois primeiro picos atribuídos as fase TT ou T do óxido de nióbio o que está em consonância com um outro trabalho encontrado na literatura aberta.<sup>108</sup> Já nos catalisadores 10FeNb, 10FeNb1K, 10FeNb3K e 10FeNb3K é possível verificar também a presença de picos em torno de 33,39°, 38,30° característicos do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a medida que aumentamos o teor de potássio nos catalisadores os picos característico do óxido de ferro vão diminuindo a sua intensidade, o que pode indicar que as espécies de potássio podem estar recobrando a superfície do catalisador ou podemos atribuir este efeito a um resultado da interação entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o potássio. Não foi possível detectar nenhum pico

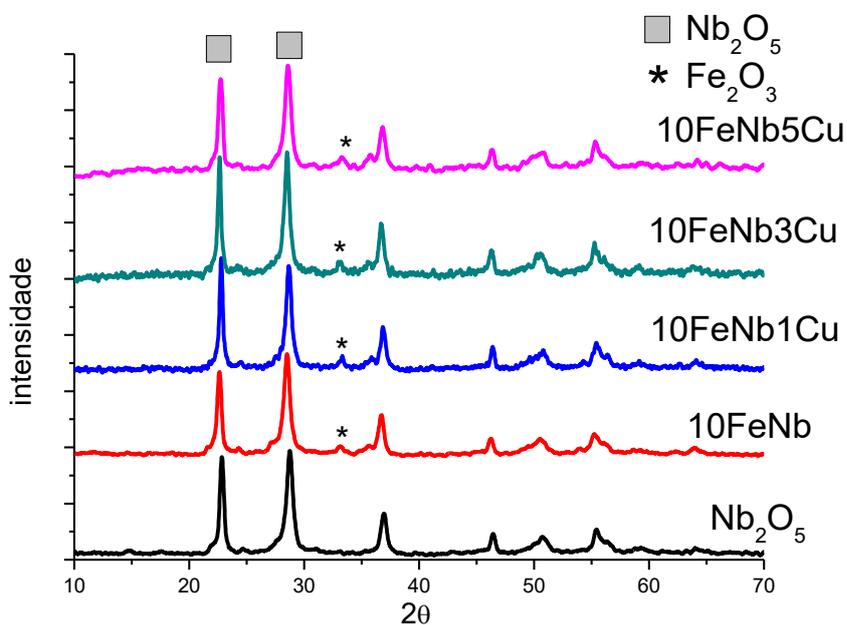
característico do potássio nos catalisadores provavelmente porque esteja abaixo do limite de detecção do equipamento ou disperso na superfície.

**Figura 34.** DRX dos catalisadores 10FeNb (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual de potássio para cada amostra).



Assim como ocorreu nos catalisadores 10FeNbxK (Figura 34) também pode-se notar nos difratogramas dos catalisadores promovidos com óxido de cobre (Figura 35) picos bem definidos e estreitos em 2θ iguais 22,50°, 28,49, 36,48, 46,28, 50,46 e 55,18 característicos da fase hexagonal do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de acordo com a ficha (JCPDS 07-0061), sendo os dois primeiro picos atribuídos as fase TT ou T do óxido de nióbio.<sup>108</sup> Porém ao contrário do que observado nos catalisadores promovidos com potássio, não houve uma diminuição da intensidade dos picos característicos do ferro e sim uma diminuição dos picos principais do nióbio o que é um indicativo que há uma interação entre o promotor e o suporte que pode ser comprovado na análise de área superficial específica caso a mesma diminua a medida que o teor de promotor adicionado aumente. Não foram observados picos característicos de espécies contendo Cu. A ausência de picos de cobre DRX é provavelmente devido à presença de, cristalitos pequenos ou a fase dispersa).<sup>112</sup>

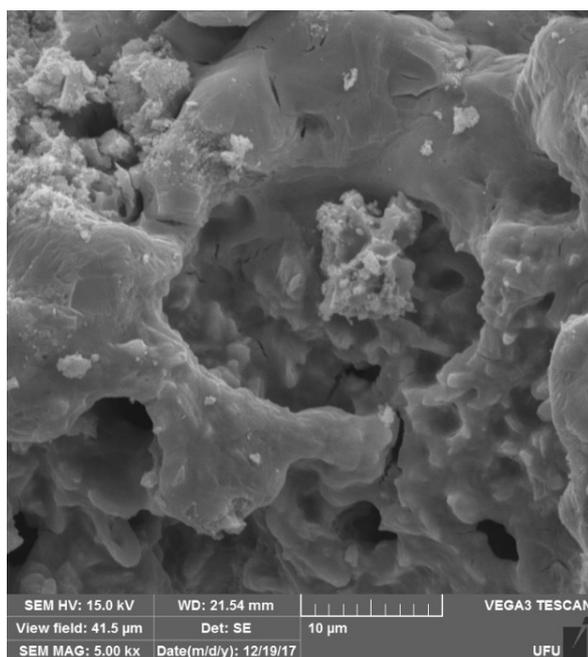
**Figura 35.** DRX dos catalisadores 10FeNb (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual de cobre para cada amostra).



### 5.2.2 Microscopia de Varredura Eletrônica

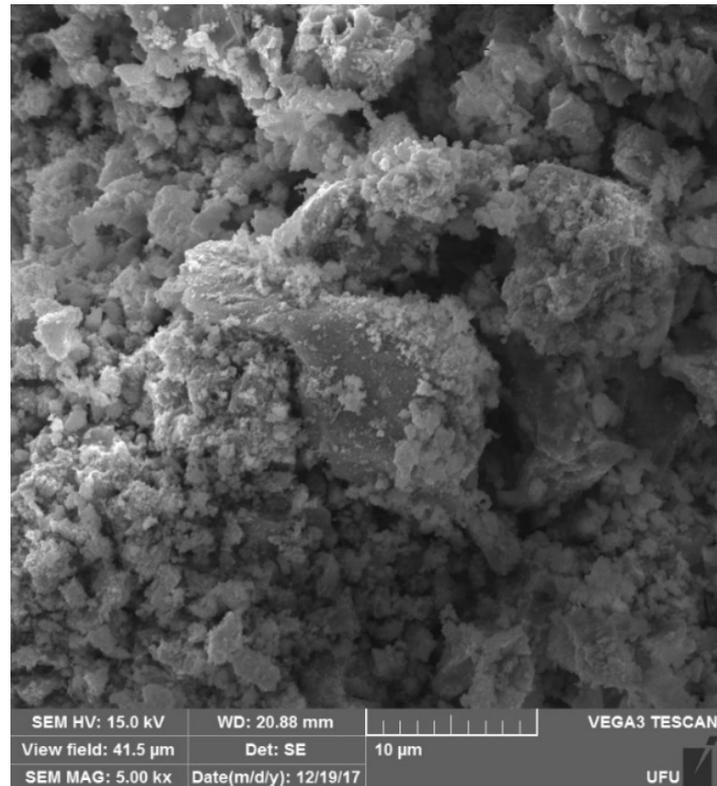
Pode-se identificar claramente nas micrografias dos materiais preparados uma morfologia distinta entre os mesmos indicando que tanto a presença do óxido de ferro, quando dos promotores provocaram modificações na estrutura dos catalisadores. Na Figura 36 é possível perceber claramente as camadas mais organizadas do óxido de nióbio tetragonal, com superfície menos rugosa que os demais sólidos, além de apresentar uma porosidade maior, o que pode acarretar numa área superficial específica maior que os demais materiais, podendo ser confirmado com o BET.

**Figura 36.** Micrografia obtida por MEV do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



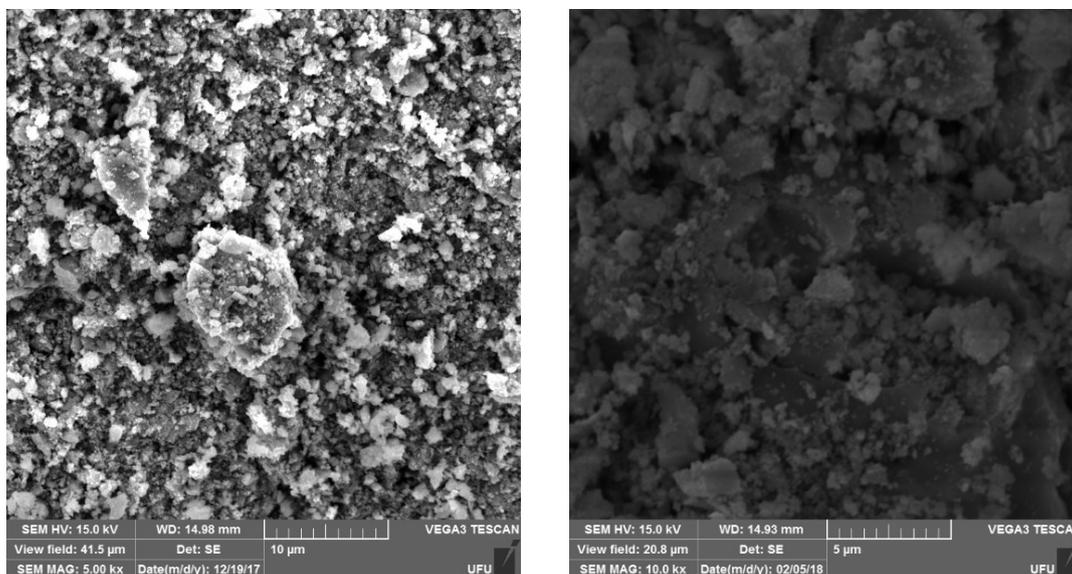
Enquanto no catalisador 10FeNb Figura 37 é possível notar a presença de um filme recobrendo a superfície do material, o que indica a polidispersão do óxido de ferro na superfície do material, confirmando o que havia sido indicado na análise de DRX. É perceptível também uma maior rugosidade no material e uma heterogeneidade no tamanho das partículas na superfície do sólido.

**Figura 37.** Micrografia obtida por MEV do 10FeNb (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).



Observa-se no sólido 10FeNb1K e 10FeNb3K (Figura 38a e 38b) a formação de aglomerados provavelmente de espécies de ferro e potássio, nota-se que as partículas têm tamanhos e formatos distintos o que confere ao sólido uma morfologia heterogênea. Nota-se a presença de uma espécie filme um pouco mais claro recobrendo a superfície de algumas partículas o que pode ser atribuído a alguma espécie de potássio o que explicaria a diminuição da cristalinidade dos picos característicos das espécies de ferro, visto no DRX. Além disso, o aumento no percentual do promotor faz com que as partículas fiquem ainda mais aglomeradas o que pode causar uma diminuição da área superficial específica e/ou uma diminuição da porosidade, podendo ser comprovado na análise de BET.

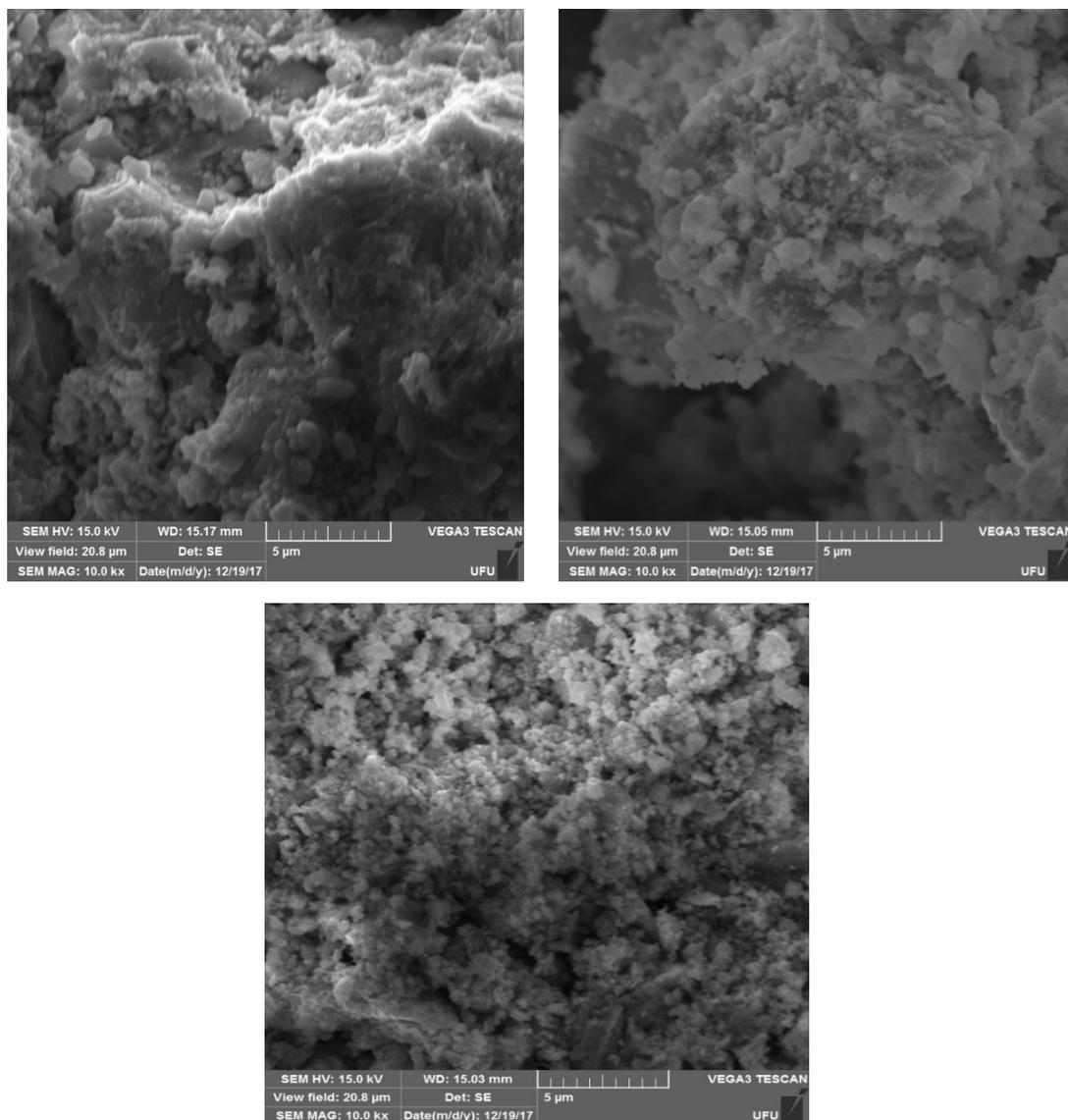
**Figura 38. (a, b).** Micrografia obtida por MEV catalisadores 10FeNb1K e 10FeNb3K respectivamente (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual de potássio para cada amostra).



Pode-se observar partículas aglomeradas da hematita utilizada na síntese dos catalisadores nas (Figuras 39a, 39b e 39c) pode-se observar claramente uma diferença na morfologia destes materiais. As imagens obtidas para o catalisador com maior teor de cobre (Figura 39) apresentam uma superfície menos rugosa e mais organizada. Também pode-se observar camadas sobrepostas na Figura com menor teor de óxido de cobre. Observando com mais cuidado a (Figura 39a) pode-se notar a presença de camadas e cavidades mais organizadas e também alguns pontos mais claros que provavelmente podem ser partículas de óxidos de ferro recobertas pelo cobre.

No DRX há uma pequena perda da intensidade dos picos atribuídos ao óxido de nióbio, essa perda de intensidade e consequentemente de cristalinidade pode ser atribuída a superfície do óxido que passou a ser recoberta pelos sítios gerados após a adição do agente promotor, o que provocou uma modificação na sua morfologia.

**Figura 39. (a, b, c).** Micrografia obtida por MEV dos catalisadores 10FeNb1Cu, 10FeNb3Cu e 10FeNb5Cu respectivamente (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual de cobre para cada amostra).



### 5.2.3 Propriedades Texturais

A análise da área superficial foi realizada para o suporte e os catalisadores pela técnica de adsorção física de nitrogênio. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K usando o aparelho Micrometrics ASAP 2020.

**Tabela 3.** Análises texturais do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e dos catalisadores (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K = potássio e Cu = Cobre e quanto aos números 1, 3 e 5 referem-se ao percentual dos promotores).

| Catalisadores                  | Área BET (m <sup>2</sup> /g) | Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g) | Dp (nm) (F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--|
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 41                           | 16                                   | -  |
| 10FeNb                         | 27                           | 13                                   | 13,2                                     |
| 10FeNb1K                       | 37                           | 12                                   | 1,50                                     |
| 10FeNb3K                       | 28                           | 12                                   | 13,2                                     |
| 10FeNb5K                       | 14                           | 6                                    | 13,7                                     |
| 10FeNb1Cu                      | 30                           | 11                                   | 1,5                                      |
| 10FeNb3Cu                      | 18                           | 6                                    | 14,6                                     |
| 10FeNb5Cu                      | 14                           | 6                                    | 15,4                                     |

De acordo com a Tabela 3 pode-se notar uma redução significativa das áreas superficiais específicas dos sólidos, tanto nos promovidos, quanto no sólido apenas impregnado com ferro.

No caso, do catalisador 10FeNb ocorre uma diminuição de área significativa o que sugere uma sinterização do material, formando aglomerados de partículas o que foi comprovado no MEV.

Verifica-se também nos catalisadores promovidos com potássio que o aumento no percentual do promotor provocou uma diminuição ainda mais significativa no tamanho das áreas e no volume de poros. De acordo com (JIFAN LI et al., 2016)<sup>112</sup>, tal efeito indica que os metais alcalinos teve uma influência negativa sobre as propriedades texturais dos catalisadores. Enquanto (WAN et al., 2008) indicaram que a adição de potássio aumenta a agregação de cristalitos de Fe, resultando em uma diminuição da área de superfície (Tabela 3).<sup>113</sup>

Além disso é possível notar de acordo com a Tabela 3 que o tamanho de partículas encontrados nos catalisadores promovidos com potássio varia de 1,5-13,79 nm indicando que o potássio não apresenta nenhum efeito óbvio sobre o tamanho das partículas do óxido de ferro, bem como o volume de poros, uma vez que tanto o aumento do tamanho de partículas como a diminuição no volume de poros não segue uma proporcionalidade.

Assim, como ocorrido nos catalisadores promovidos com potássio os catalisadores promovidos com cobre também tiveram uma diminuição de área

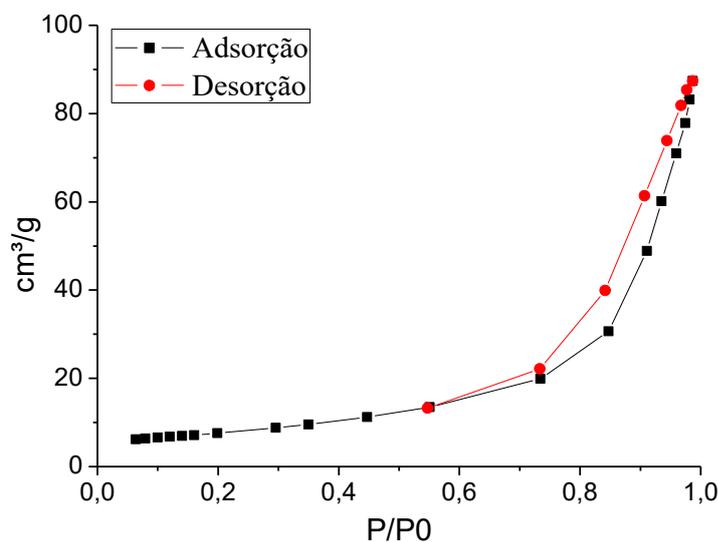
superficial específica, que pode ser atribuída a interação metal suporte a qual provocou uma sinterização do material, alterando inclusive as cavidades do sólido uma vez que ocorre a diminuição de volume de poros o que de acordo com (PENDYALA et al., 2014)<sup>114</sup> pode ser explicado por um possível bloqueio de poros no catalisador, provocado provavelmente devido ao fato do promotor de óxido de cobre ter bloqueado os Clusters o que dificulta que algumas frações dos poros adsorva o gás. Podendo ser claramente observado nos catalisadores 10FeNb3Cu e 10FeNb5Cu (Tabela 3) haja visto a diminuição brusca ocorrida no volume de poros.

Diminuição causada possivelmente por conta de algumas partículas deste promotor que se acomodou nos clusters do suporte.

#### 5.2.4 Isotermas de adsorção

O método utilizado para a determinação das áreas específicas dos suportes e catalisadores suportados mostrou resultados na faixa de materiais mesoporosos, ou seja, diâmetro médio na faixa 2-50nm.<sup>115,116</sup> A Tabela 3 contém as principais características texturais das amostras de catalisadores preparadas.

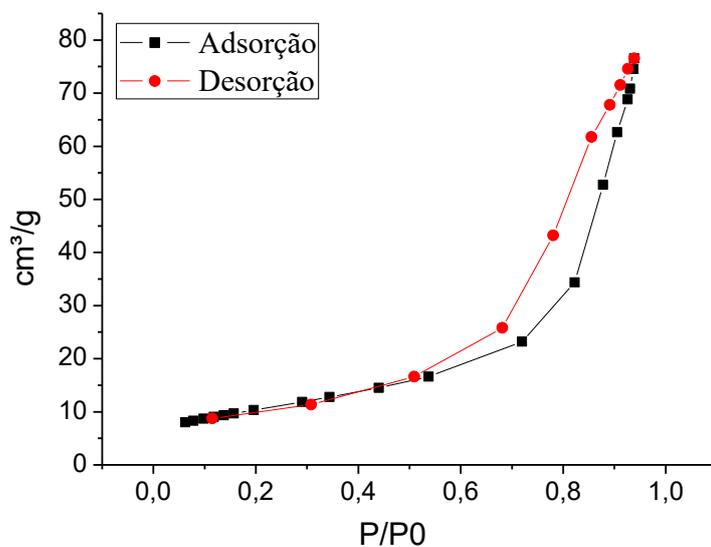
**Figura 40.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K do catalisador 10FeNb.



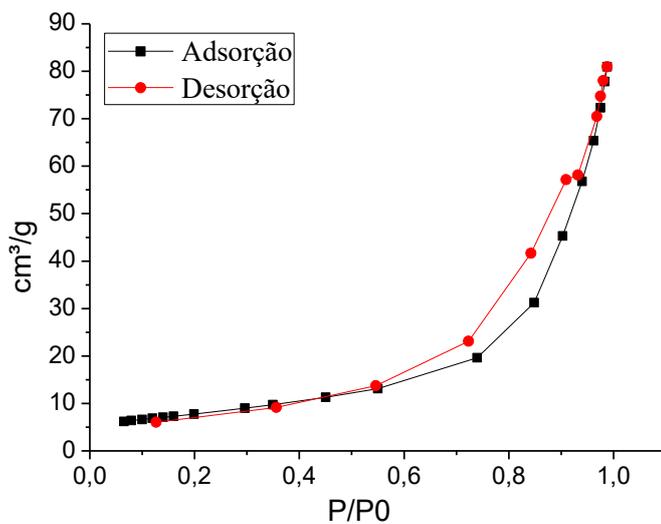
A forma das isotermas obtidas corresponde ao tipo IV, no qual se pode observar dois ramos distintos.<sup>115</sup> O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás desorvida no processo inverso. Este tipo de isoterma é característica de materiais

mesoporosos, onde a histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção.<sup>117</sup> Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que justifica o aumento da adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados a sólidos não porosos.<sup>115</sup>

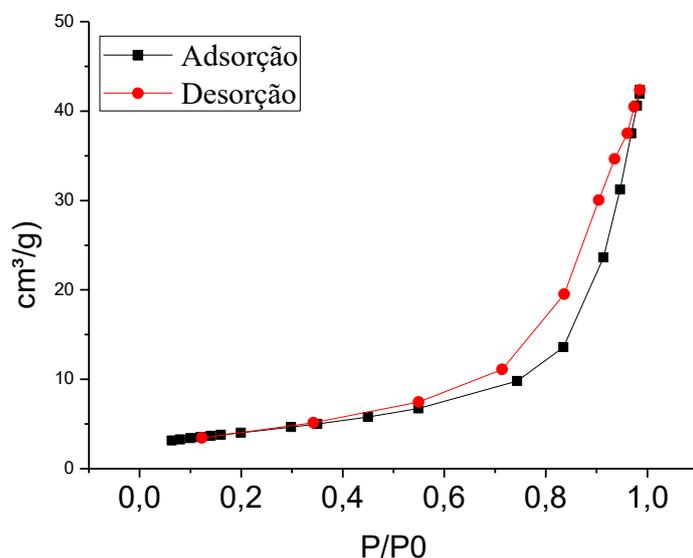
**Figura 41a.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb1K.



**Figura 42b.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb3K.

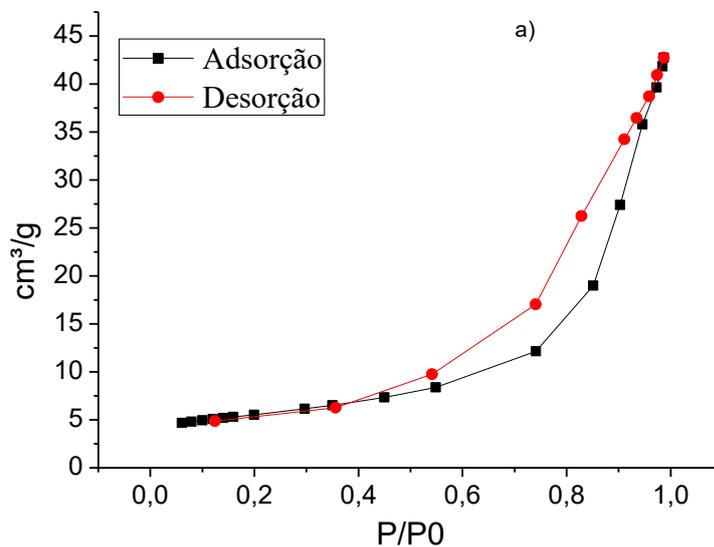


**Figura 43c.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb5K.

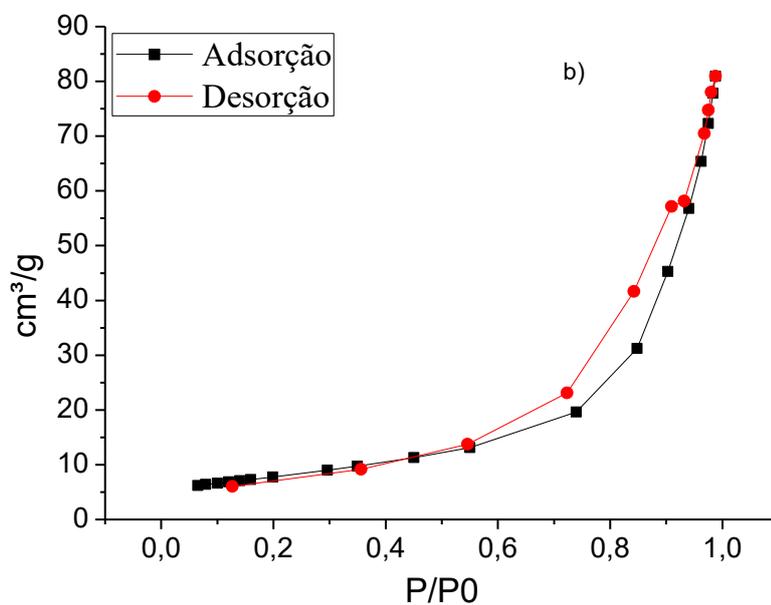


Em 1911, Zsigmondy definiu o fenômeno de condensação capilar como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa  $P/P_0$  menor que a unidade. Isso se deve ao fato de que a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor, para uma dada temperatura.<sup>118</sup> Estas curvas podem ser observadas nas Figuras 40, 41(a,b,c) e 42(a, b, c).

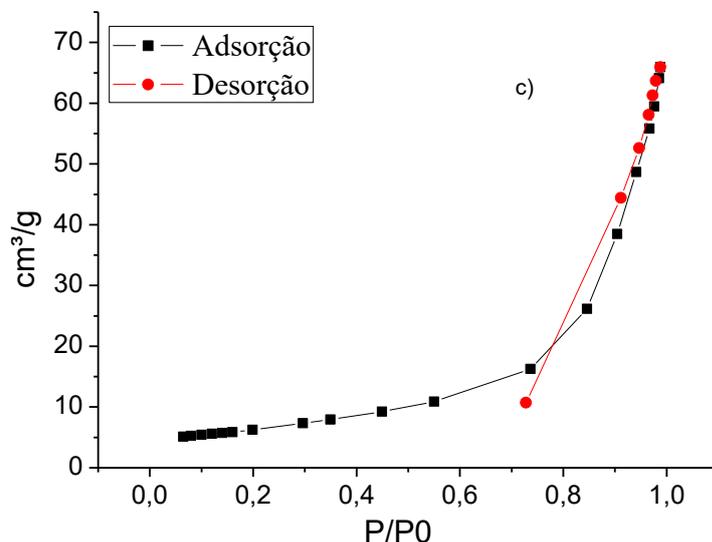
**Figura 44a.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb1Cu.



**Figura 45b.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb3Cu.



**Figura 46c.** Isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores 10FeNb5Cu.



É importante mencionar que a introdução dos metais ocasionou uma variação na área do suporte como pode ser observado na Tabela 3, e uma modificação na morfologia dos sólidos como pode ser visto nas Figuras (36, 37, 38 e 39).

### 5.2.5 Temperatura Programada de Redução TPR-H<sub>2</sub>

As análises de TPR foram realizadas tanto para o suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quanto para os catalisadores, em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo. Os resultados da análise de TPR fornecem informações sobre o estado de oxidação, interação entre o metal óxido e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos.

O suporte e os catalisadores foram inicialmente pesados, em aproximadamente 100 mg e transferidos para um reator de quartzo que pode ser acoplado à unidade multipropósito.

Todas as amostras em análise foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo gasoso de 30 mL/min H<sub>2</sub>/Ar (2-5 % v/v). O fluxo foi mantido constante através de um controlador de fluxo mássico e a temperatura controlada por um programador/controlador com início na temperatura ambiente e término a 900 °C. Ao

atingir a temperatura de 900 °C, o experimento permaneceu nessa temperatura durante 10 min para garantir que o sistema mantivesse estável.

Para a determinação do consumo de H<sub>2</sub>, foi utilizado o padrão de CuO, conforme apresentado por Abreu (2012).<sup>119</sup> Através da Equação 35, observa-se que é necessário um mol de H<sub>2</sub> para promover a redução de um mol de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>.



A Figura 43 mostra o perfil de TPR do CuO obtido. Observa-se um consumo de H<sub>2</sub> entre 300-465 °C, com máximo em 413 °C, esse pico de redução é atribuído a redução de espécies Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>.

Como a reação é 1 mol CuO: 1 mol de H<sub>2</sub>, sabendo que a massa molar do óxido de cobre é 79,5 g/mol e que a massa de CuO utilizada foi 0,015 g, determina-se a quantidade de mols de H<sub>2</sub> (n H<sub>2</sub>) necessária para reduzir o sólido Equação 36.

$$n \text{ CuO} = n \text{ H}_2 = \frac{0,015}{79,5} = 1,886 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{Eq. 36}$$

Para uma massa de 0,015 g de CuO, têm-se 1,886 x 10<sup>-4</sup> mols de CuO e, de acordo com a estequiometria da reação, 1,886 x 10<sup>-4</sup> mols de H<sub>2</sub> consumidos. Com esses dados e utilizando a área total encontrada para cada catalisador, calcula-se a quantidade real de H<sub>2</sub> consumido (em mols) através da Equação a seguir:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A \times n}{A_p} \quad \text{Eq. 37}$$

Onde:

- N<sub>H<sub>2</sub></sub> é a quantidade real de H<sub>2</sub>, em mol, consumido para redução;
- A é a área total obtida na análise da amostra;
- n é a quantidade de H<sub>2</sub> consumido na redução do CuO (n = 1,886 x 10<sup>-4</sup> mol);
- A<sub>p</sub> é a área total obtida na redução do CuO.

Com a massa de catalisador utilizada na análise (m = 0,10 g) e a massa molar, é possível obter a quantidade teórica de H<sub>2</sub> consumido, através da Equação.

$$NT = n_{\text{óxido}} \times n_{\text{H}_2\text{reação}} \quad \text{Eq. 38}$$

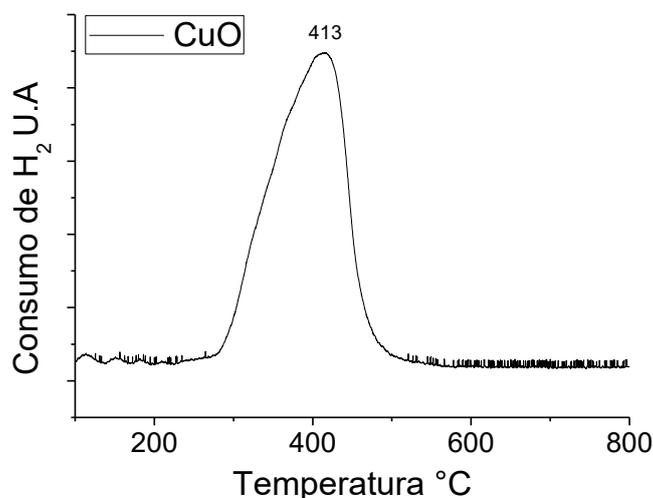
Onde;

NT = número de mols teórico consumido na redução

$n_{\text{óxido}}$  = massa de óxido utilizada dividida pela massa molar do mesmo

$n_{\text{H}_2}$  = número de mols de  $\text{H}_2$  estequiométricos na reação

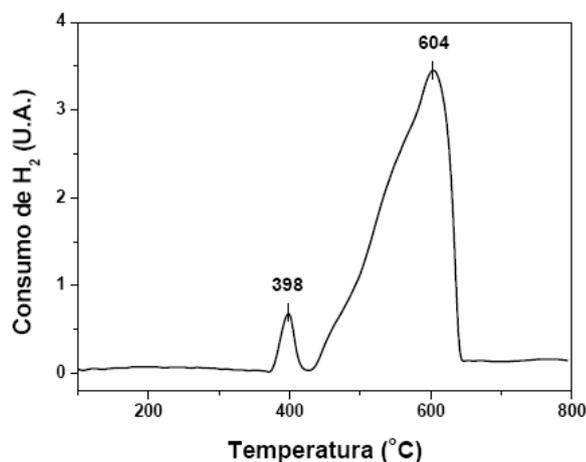
**Figura 47.** Gráfico de consumo de  $\text{H}_2$  versus temperatura para o padrão (CuO) utilizado na quantificação do consumo de  $\text{H}_2$  nas análises de redução a temperatura programada do suporte e dos catalisadores.



A curva de TPR do óxido de ferro apresenta dois picos um a  $398^\circ\text{C}$  e o segundo a  $604^\circ\text{C}$ , indicando que a redução do óxido de ferro ocorre em dois estágios, os quais segundo dados da literatura (TIERNAN et al., 2001b)<sup>120</sup> correspondem a redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e subsequente redução do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recém-formado para o  $\text{Fe}^\circ$  (ferro metálico), conforme as Equações 39 e 40. É importante notar que o consumo de hidrogênio na primeira etapa da redução é de somente 11,11% do total requerido para a redução completa do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 48.** Perfil de redução à temperatura programada do óxido de Ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>121</sup>

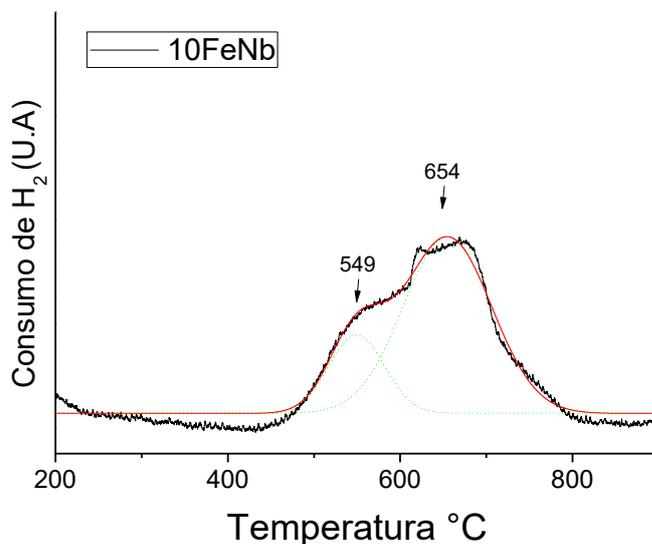


No caso do catalisador contendo apenas ferro (10FeNb) Figura 45, o perfil do TPR apresenta uma modificação nos picos se comparado ao perfil do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 44), tanto para o primeiro estágio de redução quanto para o segundo, já que ambos os estágios de redução estão bastante deslocados para temperaturas mais altas, indicando que este metal tem uma interação forte com o suporte.

De acordo com o consumo de hidrogênio e as Equações 39 e 40 é possível inferir que o primeiro pico está relacionado a redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e o segundo estado de redução correlaciona-se a redução das espécies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}^{\circ}$  ambos deslocados para temperaturas superiores.

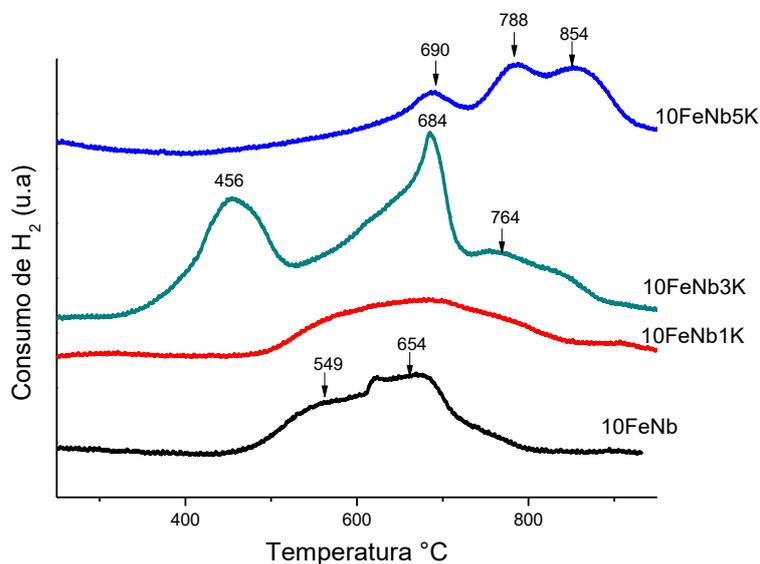
A Tabela 4 mostra que o percentual de redução no catalisador 10FeNb foi de 8,13% indicando mais uma vez a interação entre o metal e o suporte o que dificulta a maior redução das espécies de ferro presentes.

**Figura 49.** TPR do catalisador 10FeNb (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).



O padrão de redução dos catalisadores bimetálicos contendo ferro e potássio suportados em nióbio Figura 46, mostrou um comportamento intermediário se comparado ao catalisador contendo apenas o ferro, mas foi possível identificar que a presença do potássio ocasiona um deslocamento do pico de redução associado ao óxido de ferro, para temperaturas maiores. Isto indica que o potássio interage com o óxido de ferro possivelmente formando algum tipo de liga após a redução. Nota-se no catalisador 10FeNb1K a presença de apenas um pico, na faixa de 500-830°C que se relaciona com as transições nos estados de oxidação do ferro e provavelmente a redução dos óxidos mistos de ferro-potássio.

**Figura 50.** TPR dos catalisadores promovidos com potássio (a letra Fe= 10% Ferro, K= potássio, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e quanto aos números 1, 3 e 5 refere-se ao percentual de potássio na amostra).



Ao se comparar os catalisadores 10FeNb3K e 10FeNb5K ao catalisador 10FeNb1K Figura 46 observa-se que diferentemente do catalisador com menor percentual do promotor, o qual apresentou apenas um pico largo de consumo de hidrogênio, os demais possuem três picos de redução, e a medida que o percentual do promotor foi aumentado, estes picos foram deslocados para temperaturas maiores.

Alguns autores afirmam que o potássio inibe a redução dos catalisadores de ferro quando o hidrogênio é utilizado como agente redutor.<sup>122,123</sup> Como o potássio é um promotor alcalino a princípio ele inibe a adsorção dissociativa de H<sub>2</sub> a medida que aumenta a sua carga no catalisador, isso pode ser o resultado da forte interação entre óxido de potássio e óxido de ferro, que suprime a adsorção de hidrogênio na superfície do catalisador e, portanto, restringe a redução do óxido de ferro.<sup>124</sup>

Através da análise da Tabela 4 percebe-se que a medida que foi aumentado a carga de K nos catalisadores o consumo de hidrogênio também aumentou fato que vai de encontro com alguns trabalhos divulgados na literatura aberta, os quais indicam que o aumento no percentual de potássio ocasiona um menor consumo de hidrogênio.<sup>125,126,127,128</sup> Esses autores afirmam que o potássio é de fato um doador de elétrons e sua forte interação com o óxido de ferro suprime a adsorção de hidrogênio na

superfície do catalisador, restringindo assim a redução de partículas de óxido de ferro subjacentes e / ou vizinhas ao promotor de potássio.

Porém no trabalho publicado por (DAS et al., 2013) eles verificaram que nos catalisadores de ferro promovidos com potássio na faixa de 0,5 – 1,0% (em peso) de potássio, de fato ocorre uma diminuição do consumo de hidrogênio com o aumento da carga do mesmo, o que está de acordo com o relatado pelos autores acima. Contudo, neste mesmo trabalho (DAS et al. 2013), revelam que os catalisadores de ferro quando promovidos com potássio com uma carga maior, especificamente entre 1-5%, embora ocorra uma interação entre as espécies de ferro e potássio, o consumo de hidrogênio também aumenta, comportamento análogo ao ocorrido com os catalisadores 10FeNb3K e 10FeNb5K (Figura 46).

**Tabela 4** Dados quantitativos do TPR após a síntese.

| <b>Catalisador</b> | <b>Consumo de H<sub>2</sub><br/>(mmol.gcat<sup>-1</sup>)</b> | <b>Razão molar<br/>[H<sub>2</sub>/Me]</b> |
|--------------------|--|---|
| 10FeNb             | 0,19   | 0,081                                     |
| 10FeNb1K           | 0,20   | 0,084                                     |
| 10FeNb3K           | 0,25   | 0,104                                     |
| 10FeNb5K           | 0,48   | 0,203                                     |
| 10FeNb1Cu          | 0,45   | 0,190                                     |
| 10FeNb3Cu          | 0,37   | 0,156                                     |
| 10FeNb5Cu          | 0,23   | 0,097                                     |

Esse fenômeno pode ser explicado, por meio da formação de uma fase mista de óxido de ferro e potássio formados no catalisador, as quais promovem uma estabilização dos óxidos de ferro, porém em maiores estágios de temperatura também são reduzidas provocando um maior consumo de H<sub>2</sub>.

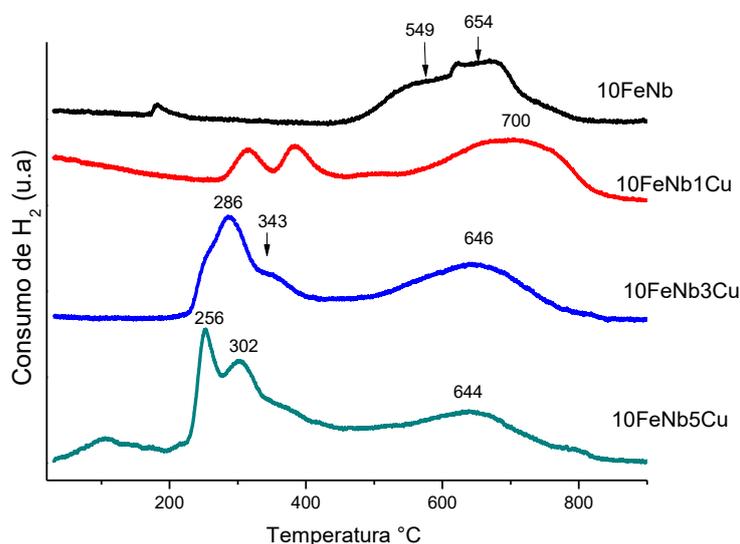
Desse modo, quantidade de hidrogênio consumido sugerem que o primeiro pico de consumo de H<sub>2</sub> é resultado da redução de K<sub>2</sub>O-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e que o segundo pico é causado por uma maior redução de xFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO. Pode-se inferir que a quantidade de promotor utilizada nos catalisadores de óxido de ferro aumentou a taxa de redução de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> (fases mistas de potássio e ferro) K<sub>2</sub>O-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as quais foram imediatamente decompostos em magnetita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>129</sup>Esta etapa é seguida por uma

redução adicional da magnetita para a wustita e posteriormente no terceiro estágio ocorre uma possível redução do FeO (wustita) a Fe e íons potássio possivelmente presentes na superfície do catalisador. Assim, as análises de TPR indicam claramente que a presença de íons potássio influenciam a redutibilidade dos catalisadores.

O comportamento de redução dos catalisadores foi estudado por redução programa da temperatura utilizando-se H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>). Os perfis de TPR do catalisador 10FeNb (Figura 45) e dos catalisadores de Fe / promovidos com CuO são apresentados na (Figura 47).

O perfil de TPR do suporte de Nióbio (não mostrado) não exibiu nenhum pico de redução sob as condições utilizadas no TPR. Para o catalisador 10FeNb dois picos de redução foram identificados, com consumo máximo de H<sub>2</sub> nas temperaturas de 549°C e 654°C respectivamente, tais picos como já mencionado anteriormente estão relacionados a redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e o segundo estado de redução correlaciona-se a redução das espécies Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sup>0</sup> conforme a Figura 45.

**Figura 51.** TPR dos catalisadores promovidos com Cu (a letra Fe= 10% Ferro, Nb= Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e quanto a números 1, 3 e 5 refere-se ao percentual de Cobre na amostra).



Os perfis de TPR para os catalisadores 10FeNb modificados com Cu (Figura 47). apresentaram um comportamento distinto se comparado ao catalisador 10FeNb (Figura 45) uma vez que foi observado três picos de redução para os catalisadores promovidos. Todos os catalisadores que sofreram adição do óxido de cobre apresentaram os dois primeiros picos de redução em temperaturas bem menores que a

temperatura de redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se comparado com o catalisador 10FeNb sugerindo que tais picos não podem ser relacionados a redução dessas espécies ou apenas a redução delas.

O surgimento dos picos de redução em temperatura mais baixas indicam uma maior facilidade de redução, que pode ser em parte atribuída a uma interação mais fraca entre o óxido de ferro e o suporte provocada pela presença do promotor. Esses picos de redução em temperaturas mais baixas podem ser correlacionados redução do óxido de cobre ou ainda a redução de óxidos mistos  $\text{FeCuO}_x$ .<sup>37,130</sup>

É possível verificar que a medida que o teor de CuO é aumentado os dois primeiros picos de redução foram deslocados para temperaturas cada vez menores o que ratifica o efeito que o promotor provoca no catalisador

Os perfis de TPR dos catalisadores promovidos com CuO (Figura 47.) mostram os dois primeiros picos de redução deslocados para temperaturas mais baixas. O primeiro pico desses catalisadores pode ser atribuído a provável redução de pequenos aglomerados de CuO e o segundo pico pode ser correlacionado à redução de um óxido misto  $\text{FeCuO}_x$  que forma uma liga de FeCu, sugerindo a alta interação entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e CuO.<sup>37</sup> Este efeito foi relatado em um outro trabalho que utilizou o  $\text{TiO}_2$  como suporte.<sup>130</sup> A localização deste pico de redução a temperaturas mais baixas do que as espécies de ferro, e próximas a temperaturas de redução usual do CuO evidencia o papel da adição de cobre no comportamento de redução de um catalisador de ferro suportado, e pode ser atribuído à formação de uma liga de CuFe.<sup>37</sup>

Quanto ao terceiro pico de redução que aparece nos três catalisadores promovidos com CuO, é possível verificar que este aparece em temperaturas um pouco mais elevadas que a temperatura apresentada para redução das espécies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}^\circ$  no catalisador 10FeNb, este efeito pode ser atribuído tanto a redução de espécies FeCu que não foram completamente reduzidas em uma temperatura menor, quanto a redução das próprias espécies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}^\circ$  que teve a temperatura de redução deslocada para temperaturas maiores em função da interação com o suporte provocada pela adição do promotor.

A Tabela 4 indica que todos os catalisadores promovidos com óxido de cobre apresentaram um maior consumo de hidrogênio do que o catalisador 10FeNb, o que está de acordo com a literatura aberta, uma vez que o cobre facilita a redução das espécies de ferro, porém com o aumento do teor de CuO o consumo de hidrogênio diminui, se comparado entre si os três catalisadores promovidos com o óxido de cobre, indicando

que a maior carga de CuO nos catalisadores, provoca uma maior interação entre as espécies CuO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o que pode favorecer a formação cada vez maior de uma liga FeCu o que justificaria a diminuição do consumo de H<sub>2</sub> a medida que se aumenta a carga de CuO. Um outro fator que pode justificar a diminuição no consumo de hidrogênio com o aumento da carga de óxido de cobre nos catalisadores é o tamanho das partículas, pois quanto maior as partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menor a dispersão e por consequência menor o consumo de hidrogênio o que estaria em consonância com os resultados de DRX ver Tabela 3.

### **5.3 Testes Catalíticos**

É válido salientar que em função da demora no tempo reacional para a síntese de Fischer-Tropsch atingir a fase pseudo-estacionária, os testes catalíticos foram conduzidos conforme um plano de execução visando obter resultados com o máximo de isoconversões possíveis (conversões de CO idênticas em condições catalíticas diferenciadas).

#### **5.3.1 Ativação e condição reacional**

Para fazer a ativação foi utilizado uma massa de 1,5 g de catalisador, em seguida a massa foi conduzida a um reator de fluxo contínuo submetidos a um fluxo de hidrogênio de 30 mL/min, com uma rampa de aquecimento que atinge 500 °C em 7 h e permanece a 500 °C por 12 h, em seguida a temperatura foi reduzida para 250 °C (temperatura de reação) em uma hora. Após atingir a temperatura de reação o reator foi pressurizado a 20 bar, após atingida essas condições então as reações foram iniciadas.

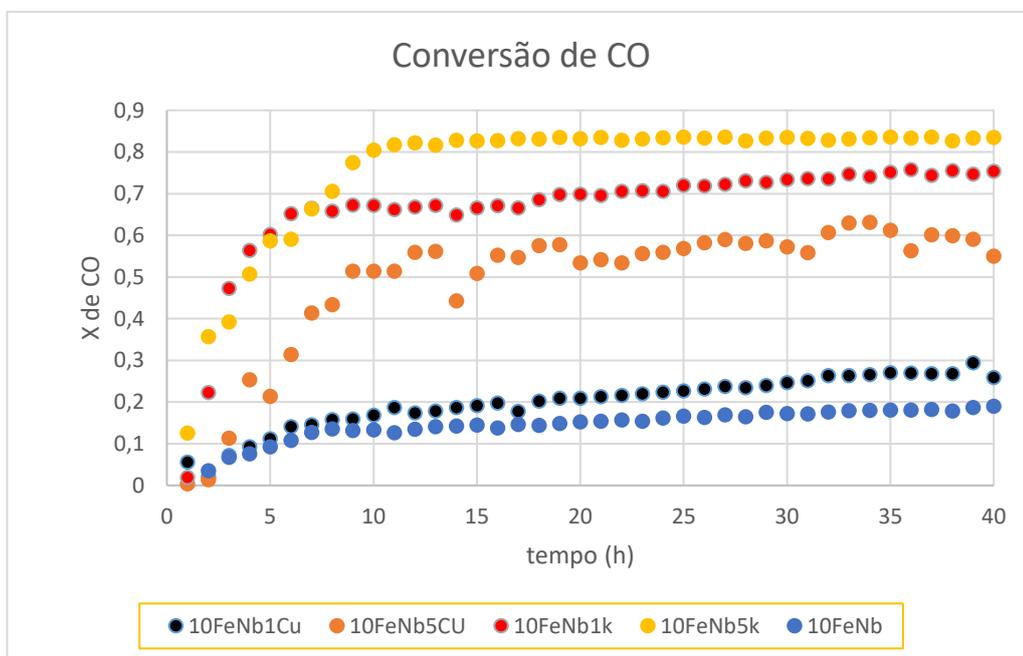
#### **5.3.2 Testes catalíticos**

De acordo com a Figura 48 pode-se perceber que a adição dos promotores foi de fundamental importância no que tange o aumento da conversão de CO em hidrocarbonetos. E estes fenômeno observado em todos os catalisadores promovidos, uma vez que o catalisador não promovido teve conversão em torno de 20% ao passo que os materiais promovidos tanto com cobre quanto com potássio tiveram valores de conversão de monóxido de carbono bem maiores que o catalisador 10FeNb como pode ser comprovado na Figura 48.

No que diz respeito aos catalisadores promovidos com potássio verificou-se que o aumento na conversão se comparado ao catalisador não promovido foi de 3 a 4 vezes mais para os catalisador promovido com potássio, é possível notar também que o aumento no percentual desse promotor de 1% para 5% não levou a um aumento significativo da conversão de CO.

Uma possível explicação para o aumento da conversão nos catalisadores promovidos é que o potássio tende a doar elétron para o ferro que tende a aceitar facilitando assim a adsorção de CO. Conseqüentemente, esse efeito eletrônico aumenta de maneira sistemática a velocidade de carburação dos catalisadores promovidos com potássio e em função disso há um aumento significativo da conversão. Por outro lado, com o aumento dessa atividade catalítica e com a maior facilidade na adsorção e dissociação do CO provocada pelo efeito eletrônico do promotor básico, justifica-se a tendência no aumento da seletividade para hidrocarbonetos mais leves  $C_1$  e  $C_2-C_4$  se comparado ao catalisador não promovido como pode ser visto na Tabela 5.

**Figura 52.** Conversão de CO dos catalisadores 10FeNb, 10FeNb1K, 10FeNb5K, 10FeNb1Cu e 10FeNb5Cu.



No que tange os catalisadores promovidos com cobre pode-se verificar que eles apresentaram conversões maiores que o catalisador não promovido e que o aumento da

razão desse promotor aumentou significativamente a atividade catalítica como pode-se notar na Figura 48.

Adição do Cu como promotor para catalisadores de ferro altera a superfície Fe-Nb, originando interfaces condutoras com diferentes distribuições eletrônicas de densidade, neste caso ocorre um acúmulo de densidade eletrônica no átomo de Cu. Esta distribuição de densidade eletrônica indica que a presença de Cu gera um local eletronicamente diferente devido à forte interação entre Fe-Cu, que possivelmente promove a reestruturação eletrônica do sítio ativo à medida que ocorre a reação FT, o que geraria maior estabilidade na atividade catalítica fator esse que explicaria o aumento significativo da conversão de CO nestes catalisadores se comparados ao catalisador não promovido.<sup>88</sup>

No tocante a seletividade dos catalisadores promovidos com cobre verificou-se que a seletividade para hidrocarbonetos mais leves C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> foi ainda maior que o demais catalisadores. Embora a função do cobre na facilitação da redução do catalisador tenha sido amplamente aceita, sua influência na distribuição do produto FT ainda não foi bem abordada na literatura aberta, porém uma possível explicação para o maior direcionamento para a formação dos hidrocarbonetos citados acima poderia ser devido a uma possível diminuição da disponibilidade de átomos de hidrogênio requeridos para a propagação da cadeia.<sup>88</sup>

**Tabela 5.** Tabela com os resultados dos testes catalíticos

| * $\alpha$ | GHSV<br>min <sup>-1</sup> | Catalisador | Seletividade (%) |                |                                |                                 |                                  |                   |                 |            |
|------------|---------------------------|-------------|------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|------------|
|            |                           |             | XCO<br>(%)       | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> .C <sub>11</sub> | C <sub>12</sub> -C <sub>19</sub> | C <sub>20</sub> + | CO <sub>2</sub> | Oxigenados |
| 0,8        | 30,38                     | 10FeNb      | 19,9             | 6,6            | 8,1                            | 33,6                            | 41,5                             | 3,4               | 4               | 2,8        |
| 0,8        | 30,43                     | 10FeNb1K    | 75,2             | 16             | 9                              | 20,7                            | 23,3                             | 6,2               | 23              | 1,8        |
| 0,8        | 30,36                     | 10FeNb5K    | 82,3             | 10             | 24                             | 10,3                            | 7,5                              | 14,1              | 33              | 1,1        |
| 0,8        | 30,27                     | 10FeNb1Cu   | 29,3             | 14             | 17,1                           | 13,6                            | 25,3                             | 11                | 17              | 2          |
| 0,79       | 30,25                     | 10FeNb5Cu   | 60,1             | 20,6           | 14                             | 34,4                            | 4,5                              | 0                 | 20              | 6,5        |

\*Probabilidade de crescimento da cadeia hidrocarbônica

De acordo com outros trabalhos realizados no grupo de pesquisa, foi possível verificar a influência do GHSV na SFT para catalisadores de ferro e de acordo com esses trabalho chegou-se a conclusão que na faixa de 20 a 40 min<sup>-1</sup> a maior tendência para formação de na faixa da gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) e do diesel (C<sub>12</sub>-C<sub>19</sub>), razão pela qual

optamos por essa faixa de trabalho, de maneira que os resultados obtidos neste trabalho estão em consonância com os resultados obtidos anteriormente no grupo como podemos verificar na Tabela 5. **Erro! Indicador não definido.**

Para calcular a velocidade espacial horária gasosa (GHSV) foi utilizada a Equação 42.

$$GHSV = \frac{Fv_{\text{gás de entrada}} * D_{\text{Cat}}}{m_{\text{Cat}}} \quad \text{Eq. 42}$$

$D_{\text{cat}}$  = densidade do catalisador

$Fv_{\text{gás de entrada}}$  = Fluxo volumétrico do gás reacional ( $H_2/CO = 2:1$ )

$m_{\text{Cat}}$  = massa do catalisador

A probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ) obtida para os testes catalíticos atingiram valores entre 0,79-0,80. Correlacionando tal resultado com a Figura 1, a qual detalha a clássica distribuição das seletividades da síntese de Fischer-Tropsch como uma função de  $\alpha$ , é possível observar a distribuição teórica das seletividades e comparar com as seletividades obtidas neste trabalho, conforme a Tabela 6.

**Tabela 6** Comparação das seletividades através da probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ).

| Fração de Hidrocarboneto                   | Resultados deste trabalho (%) | Resultados Teóricos baseados na Figura 1 (%) |
|--|-------------------------------|--|
| C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> (gasolina) | ≈ 10,3 - 34,4                 | ≈ 26 - 48                                    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>19</sub> (diesel)  | ≈ 4,5 - 41,5                  | ≈ 5 - 15                                     |
| C <sub>20+</sub>                           | ≈ 0 - 20,1                    | ≈ 0 - 2                                      |

Os dados comparativos da Tabela 6 reportam uma diferença entre os valores teóricos e os valores encontrados neste trabalho, o que nos permite afirmar que independente do valor de  $\alpha$  os catalisadores direcionaram para a formação das frações hidrocarbônicas desejadas no que diz respeito a síntese de Fischer-Tropsch, isto em relação aos demais produtos.

## 6 CONCLUSÕES

O catalisador que apresentou o melhor desempenho para a reação de *water gas shift reaction* (WGS) foi o 10FeAl. Além disso, o catalisador 10FeAl apresentou maior tamanho de partícula que os demais catalisadores, demonstrando que há uma maior dispersão do óxido de ferro na alumina e que existe uma maior interação entre o óxido de nióbio e o óxido de ferro.

Ficou evidenciado que a presença do nióbio nos catalisadores funcionou como um promotor negativo para (WGS) em função do efeito (Strong Metal Support Interaction- SMSI), este efeito provoca alterações na redutibilidade do suporte e na energia de adsorção da fase ativa, modificando drasticamente a superfície do material, causando uma influência muito grande na atividade e seletividade do catalisador como pôde ser comprovado nos resultados de TPR e nos testes catalíticos.

Todos os sólidos formados apresentaram morfologias distintas, comprovadas por meio das micrografias MEV.

Foi possível melhorar a conversão dos catalisadores com a adição dos promotores, no que diz respeito ao potássio esse fenômeno se deve ao fato deste doar elétron para o ferro facilitando a dissociação do CO.

Quanto aos catalisadores promovidos com cobre o aumento da atividade se deve ao fato deste criar nas proximidades do Fe, sobre a superfície do suporte locais ativos, interfaces condutoras com diferentes distribuições de densidade eletrônica. O sistema FeCu apresenta uma grande interação entre ambos os metais e a acumulação de densidade eletrônica próxima ao átomo de cobre. Além disso, a adição de Cu aparentemente aumenta a estabilidade dos catalisadores e a taxa de redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, espécie que tem maior atividade para a reação.

A estabilidade térmica dos catalisadores foi modificada com a presença dos promotores, bem como as seletividades para hidrocarbonetos leves e pesados.

Os catalisadores promovidos tanto com potássio quanto com cobre foram bem mais ativos que o catalisador não promovido.

Os catalisadores apresentaram seletividade dentro do desejado para SFT em detrimento dos demais produtos, haja visto que privilegiaram a formação de cadeias hidrocarbônicas na faixa da gasolina ( $C_5-C_{11}$ ) e do diesel ( $C_{12}-C_{19}$ ), tendo um relativo destaque para a formação destes combustíveis os catalisadores 10FeNb5Cu e 10FeNb1K respectivamente, quanto a produção de ceras ( $C_{20+}$ ) o catalisador 10FeNb5K destacou-se frente aos demais catalisadores promovidos.



## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Testar os catalisadores gerados nesse trabalho em uma reação de Fischer-Tropsch cujo o gás de síntese seja oriundo de biomassa.

Investigar o efeito dos promotores cobre e potássio concomitantemente em catalisadores de ferro suportados em nióbio.

Propor um novo método de preparação tanto do suporte, quanto do próprio catalizador em si, visando melhorar ainda mais suas propriedades texturais e estruturais.

## 8 REFERÊNCIAS

---

<sup>1</sup>COSTA, Daniele; GÓIS, Joaquim; BRANCO, David Castelo; DANKO, Anthony; FIÚZA, António. **Panorama Da Exploração De Gás Natural Não Convencional (Shale Gas) No Mundo**. 8º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia/V Congresso de Engenharia de Moçambique Maputo, 4-8 Setembro 2017; Ed: J.F. Silva Gomes et al.; Publ: INEGI/FEUP, 2017.

<sup>2</sup>CHANDRA, V. **Fundamentals of Natural Gas: An International Perspective**. USA: PennWell Corp. 2006.

<sup>3</sup>AIL, S. S.; DASAPPA, S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. n. 58, p. 267–286. 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>

<sup>4</sup>RYAN, M. S.; JUSTINUS, A. S.; ROBERT, C. B.; ALEXANDRU, P.; DAVID, D. H. **Techno-Economic Analysis of Biofuels Production Based on Gasification**, National Renewable Energy Laboratory. Colorado, US. 2010.

<sup>5</sup>SANTANA, C. N. **Síntese de Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção De Co Em Aglomerados Metálicos**. Projeto Final de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Escola de Química, 2006.

<sup>6</sup>LOPEZ-FONSECA, R.; JIMENEZ-GONZALEZ, C.; B. DE RIVAS, J.I. GUTIERREZ-ORTIZ, **Applied Catalysis a-General**. n. 437, p. 53-62, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.014>

<sup>7</sup>RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V. dos; FREITAS, L. dos S.; SANTOS, R. G. V. de M.; SOUZA, M. de M. V. M. Atual Estágio de Desenvolvimento da Tecnologia GTL e Perspectivas para o Brasil. **Quim. Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704-1716, 2011.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000004>

<sup>8</sup>HANS S. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. n. 186, p. 3–12, 1999.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00160-X)

<sup>9</sup>GAO, J.; WU, B.; ZHOU, L.; YANG, Y.; HAO, Xu.; XU, Y.; LI, Y. Product Distribution of Fischer-Tropsch Synthesis in Polar Liquids. **Chinese Journal Of Catalysis**. n. 32, 12, 2011.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60285-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60285-9)

<sup>10</sup>DALAI, A. K.; DAVIS, B. H.; Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 348, 1–15, 2008.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.021>

---

<sup>11</sup>ALMEIDA, E. L. F. de; DUNHAM F. B.; BOMTEMPO J. V.; BICALHO R. G.. **O Renascimento de uma Tecnologia Madura: O Processo Fischer-Tropsch de Conversão de Gás em Combustíveis Líquidos**. XXII Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica, UFRJ, 2002.

<sup>12</sup>ANDERSON, R. B. **The Fischer-Tropsch Synthesis**. Academy Press, Orlando, 1984.

<sup>13</sup>XIAOHONG, Z.; H, SU.; XUZHUANG, Y. Catalytic performance of a three-dimensionally ordered macroporous Co/ZrO<sub>2</sub> catalyst in Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n. 360, p. 16–25, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.03.024>

<sup>14</sup>OLUSOLA, O. J.; ADEDIRAN, M. M.; TIENA, C. A.; SUDIP, M. Increasing carbon utilization in Fischer–Tropsch synthesis using H<sub>2</sub>-deficient or CO<sub>2</sub>-rich syngas feeds. **Fuel Processing Technology**. n. 9, p.136–144, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.017>

<sup>15</sup>JAHANGIRI, H.; BENNETT, J.; MAHJOUBI, P.; WILSON, K.; GU, S. A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. **Catal. Sci. Technol.** v.4, p. 2210–2229, 2014.  
DOI: [10.1039/C4CY00327F](https://doi.org/10.1039/C4CY00327F)

<sup>16</sup>HALLAC, B. B.; KEYVANLOO, K.; HEDENGREN, J. D.; HECKER, W. C. E ARGYLE, M. D. An optimized simulation model for iron-based Fischer–Tropsch catalyst design: Transfer limitations as functions of operating and design conditions. **Chemical Engineering Journal**. n. 263, p. 268–279, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.108>

<sup>17</sup>VAN DER LAAN, G. P.; BEENACKERS, A. A. C. M. Hydrocarbon Selectivity Model for the Gas-Solid Fischer-Tropsch Synthesis on Precipitated Iron Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. n. 38, v. 4, p. 1277–1290, 1999.  
<https://doi.org/10.1021/ie980561n>

<sup>18</sup>CHANG, J.; BAI, L.; TENG, B.; ZHANG, R.; YANG, J.; XU, Y.; XIANG, H.; LI, Y. Kinetic modeling of Fischer–Tropsch synthesis over catalyst in slurry phase reactor. **Chemical Engineering Science**. n. 62, p.18-20, p. 4983–4991, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.031>

<sup>19</sup>BROWN, R. C.; STEVENS, C. **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**. Wiley Series in Renewable Resource: Wiley, 2011.  
<https://doi.org/10.1002/9781119990840>

<sup>20</sup>SUEHIRO, Y.; IHARA, M.; KATAKURA, K.; NAKAMURA, A.; SAKAMOTO, A.; KAWAZUISHI, K.; KAJIYAMA, R.; FUJIMOTO, K.; OHNISHI, Y.; OKADO, H. E SHIMIZU, T. **New GTL Process - Best Candidate for Reduction of CO<sub>2</sub> in Natural Gas Utilization**. In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition: Society of Petroleum Engineers, 2013.

---

<sup>21</sup>NIMA, M.; MIROSLAW, L. W.; KIYARASH, R.; TSOLAKIS, Athanasios, MAHMOUDI, Hamid. A comprehensive study of kinetics mechanism of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-based catalyst. **Chemical Engineering Science**. n. 17, p. 32–60, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.05.022>

<sup>22</sup>LOX, E. S.; FROMENT, G. F. Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. Kinetic modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. n. 32, v. 2, p. 71–82, 1993.

<https://doi.org/10.1021/ie00013a011>

<sup>23</sup>LEE, H.-J.; CHOI, J.-H.; GARFORTH, A.; HWANG, S. Conceptual Design of a Fischer-Tropsch Reactor in a Gas-to-Liquid Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 54, v. 26, p. 6749–6760, 2015.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00556>

<sup>24</sup>AIL, S.S.; DASAPPA, S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. n. 58, p. 267–286, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>

<sup>25</sup>MEERMAN, J.C.; RAMÍREZ, A.; TURKENBURG, W.C.; FAAIJ, A. P. C. Performance of simulated flexible integrated gasification poly generation facilities, Part A: A technical-energetic assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. n. 15, p. 2563–2587, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.03.018>

<sup>26</sup>SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary screening-technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass derived syngas. **Technical report, National Renewable Energy Laboratory**, 2003.

<https://doi.org/10.2172/1216404>

<sup>27</sup>PUSKAS, I.; HURLBUT, R.S. Comments about the causes of deviations from the Anderson-Schulz-Flory distribution of the Fischer-Tropsch reaction products. **Catalysis Today**. n. 84, p. 1-2, p. 99-109, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00305-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00305-5)

<sup>28</sup>SNEL, R. Deviations of Fischer-Tropsch products from an Anderson-Schulz-Flory distribution. **Catalysis Letters**, n. 1, p. 327-330, 1988.

<https://doi.org/10.1007/BF00774875>

<sup>29</sup>SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions. **Review Applied catalysis A-General**, n. 186, p. 91-107, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00166-0)

<sup>30</sup>IGLESIA, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Review Applied Catalysis A-General**, n. 161, p. 59-78, 1997.

[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5)

- 
- <sup>31</sup>DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch Synthesis: reaction mechanisms for iron catalysts. **Catalysis Today**. n. 141, 25-33, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.005>
- <sup>32</sup>RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, Vagner dos.; FREITAS, L. dos S.; SANTOS, R. G. V. de M.; SOUZA, M. de M. V. M. Atual Estágio De Desenvolvimento Da Tecnologia Gtl E Perspectivas Para O Brasil. **Quim Nova**. n. 34, v. 10, p. 1704-1716, 2011.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000004>
- <sup>33</sup>DIJK, H. A. J. V. The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study transiente isotopic tracing. **Technische Universiteit Eindhoven**. [S.I]. 2001.
- <sup>34</sup>BEZERRA, V. V. L. **Síntese De Fischer-Tropsch Sobre Catalisadores Convencionais e Estruturado Para Obtenção De Combustíveis Líquidos**. Dissertação. Universidade Federal De Pernambuco. 2015.
- <sup>35</sup>ESPINO, O. E. E. **Estudo de nano partículas de ferro suportadas e não suportadas para a reação de Fischer-Tropsch**. Dissertação. Puc-Rio, 2015.
- <sup>36</sup>ANDERSON, R. B. The Fischer-Tropsch Synthesis. **Academic Press**, New York, 1984.
- <sup>37</sup>CANO, L. A.; GARCIA BLANCO, A. A.; LENER, G.; MARCHETTI, S. G.; SAPAG, K. Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts. **Catalysis Today**. n. 282, p. 204–213, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.054>
- <sup>38</sup>VOSOUGHI, V.; D, A. K.; ABATZOGLOU, N.; HU, Y. Performances of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. n. 547, p. 155-163, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.032>
- <sup>39</sup>O'BRIEN, R. J; XU, L; SPICER, R. L; BAO, S; MILBURN, D.R; DAVIS, B. H. Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Today**. n. 36, p. 325-334, 1997.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00246-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00246-5)
- <sup>40</sup>CORDEIRO, Luciano. **Influência do suporte em catalisadores de Ni aplicados à reforma a vapor do ácido acético**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. 2016.
- <sup>41</sup>LI, H.; WANG, S.; LING, F.; LI, J. Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. n. 244, p. 33-40. 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.050>
- <sup>42</sup>HART, L. D. **Alumina: Science and technology handbook**. Westerville, OH, 1990.

- 
- <sup>43</sup>COELHO, R. J. L. **Avaliação crítica de pesquisas realizadas no laboratório de matérias-primas particuladas e sólidos não-metálicos (Impsol) sobre hidróxidos e óxidos de alumínio.** Tese Livre Docente. Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 369, 2008.
- <sup>44</sup>CHIANG, Y. M. B. D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics – principles for ceramic science and engineering.** New York, John Wiley & Sons Inc., 1997.
- <sup>45</sup>ROSÁRIO, D. C. C. Do. **Estudo da Influência dos íons Mg<sup>2+</sup> e Zr<sup>4+</sup> na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. 2012.
- <sup>46</sup>JOHNSON, M. F. L. Surface-area stability of aluminas. **Journal of Catalysis**, v. 123, n. 1, p. 245-259, 1990.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90173-H](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90173-H)
- <sup>47</sup>WEFERS, K.; MISRA, C. **Aluminum Company of America**, Pennsylvania, 1987.
- <sup>48</sup>CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 92, 2005.
- <sup>49</sup>LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. **Journal of the American Ceramic Society**. n. 81, v. 8, p. 1995-2012. 1998.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>
- <sup>50</sup>BOZZOLO, G.; FERRANTE, J.; NOEBE, R. D.; GOOD, B.; HONEYCY, F. S.; ABEL, P. Surface segregation in multicomponent system: modeling of surface allots and alloy surfaces. **Computational Materials Science**, n. 2, v. 15, p. 169-195, 1999.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(99\)00007-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(99)00007-5)
- <sup>51</sup>LESAIN, C.; GLOMM, W. R.; BORG, O.; ERI, S.; RYTTER, E.; OYE, G. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with large pore size and their performance in Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. n. 35, p. 131-135, 2008.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.008>
- <sup>52</sup>CASSINELLI, W. H. **Catalisadores de Pd suportados em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma do metano: influência do La na Estrutura Superficial, Atividade e Seletividade.** São Carlos, Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2006.
- <sup>53</sup>SCHULZ, H. **Self organization in Fischer–Tropsch synthesis with iron- and cobalt catalysts.** n. 228, p. 113-122, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.060>
- <sup>54</sup>HIRSA, M. T. G.; KRIJN, P. de J. Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review. **ACS Catal.** n. 3, p. 2130–2149, 2013.  
<https://doi.org/10.1021/cs4003436>

- 
- <sup>55</sup>CHENG, K.; VIRGINIE, M.; VITALY, V. O.; CORDIER, C.; PETR. A. C. MIKHAIL, I. I, SÉBASTIEN P.; YE, W.; KHODAKOV, A. Y. Pore size effects in high-temperature Fischer–Tropsch synthesis over supported iron catalysts. **Journal of Catalysis**. n. 328, p. 139–150, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.007>
- <sup>56</sup>RAMOSHIBIDU, P. M.; NICO, F.; M. CLAEYS.; ERICVAN, S. Strong-metal–support interaction by molecular design: Fe–silicate interactions in Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**. n. 289, p. 140–150, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.02.002>
- <sup>57</sup>SOARES, R. R.; SCHMAL, A. F. M. Effect of preparation method on 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Fischer-Tropsch Synthesis. **Catalysis Today**. n. 16, p. 361–370, 1993.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80075-C](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80075-C)
- <sup>58</sup>NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**. n. 99, v. 12, p. 3603–3624, 1999.  
<https://doi.org/10.1021/cr9800208>
- <sup>59</sup>ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M. “Ligand And Geometric Effects On Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Pt-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts”, **Journal of catalysis**. n. 171, v. 2, p. 134–143, 1997.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1835>
- <sup>60</sup>MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A. C.; NORONHA, F. B. Fischer-Tropsch synthesis on anchored Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the nature of the surface and the effect on chain growth, **Journal of Physical Chemistry B**., n. 110, p. 9155–9163, 2006.  
<https://doi.org/10.1021/jp060175g>
- <sup>61</sup>CAGNOLI, M.V.; ALVAREZ, A.M.; GALLEGOS, N.G.; Mossbauer and XPS spectroscopies studies of SMSI effect on Fe/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis, **Applied Catalysis A: General**. n. 326, p. 113–119, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.04.005>
- <sup>62</sup>ZIOLEK, M. Niobium – containing catalysts – the state of the art. **Catalysis Today**. n. 78, p. 1–4, p. 47–64, 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00340-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00340-1)
- <sup>63</sup>ZHAO, Y; ZHOU, X; YE, L.; S. CH.; TSANG, E. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Catalysts Nano Rev.**, n. 3, p. 17631, 2012.  
<https://doi.org/10.3402/nano.v3i0.17631>
- <sup>64</sup>ARPINI, B.H.; BARTOLOMEU, A. DE A.; C KLEBER, ANDRADE, Z.; SILVA-FILHO, L.C. DA.; V. LACERDA JR. Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry. **Curr. Org. Synth.** n. 12, p. 570–583, 2015.  
<https://doi.org/10.2174/157017941205150821125817>
- <sup>65</sup>ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**. n. 285, p. 211–225, 2017.

---

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.013>

<sup>66</sup>SUN, Q.; FU, Y.; YANG, H.; AUROUX, A.; SHEN, J.: Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NbOPO<sub>4</sub>. **Catalysts J. Mol. Catal. A: Chem.** n. 275, p. 183–193, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.06.008>

<sup>67</sup>FERNANDES, D. R.; ROCHA, A.S.; MAI, E. F.; MOTA, C. J. A.; SILVA, V.T. da. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.** p. 425–426, p. 199–204, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.020>

<sup>68</sup>CHAGAS, P.; OLIVEIRA, H.S.; MAMBRINI, R.; HYARIC, M. LE.; ALMEIDA, M.V.; OLIVEIRA, L.C.A. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Appl. Catal. A: Gen.**, n. 4, p. 88–92, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.007>

<sup>69</sup>BASSAN, I. A. L.; NASCIMENTO, D. R.; GIL, R. A. S. S.; SILVA, M. I. P. da; MOREIRA, C. R.; GONZALEZ, W. A.; FARO JR, A. C.; ONFROY, T.; LACHTER, E.R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Proc. Technol.** n. 106, p. 619–624, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.054>

<sup>70</sup>SOUZA, T. E.; PADULA, I. D.; TEODORO, M. M. G.; CHAGAS, P.; RESENDE, J. M.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for was teglycerol conversion to produces ol ketal. **Catal. Today Catalise Today**, n. 254, p. 83–89, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.027>

<sup>71</sup>MENDES, F. M. T.; NORONHA, F. B.; SOUZA, C. D. D.; SILVA, M. A. P. da; GASPAR, A. B.; SCHMAL, M. The effect of pressure on promoted Ru and Re-Co/Niobia catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis.** n. 147, p. 361-366, 2004.

[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80078-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80078-8)

<sup>72</sup>ALI, S.; MOHDZABIDI, N.A.; SUBBARAO, D. Effect of niobium promoters on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch reaction. **J. Fuel Chem. Technol.** n. 40, p. 48–53, 2012.

[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(12\)60006-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(12)60006-1)

<sup>73</sup>MEJÍA, C.H.; DEN OTTER, J.H.; WEBER, J.L.; DE JONG, K.P. Crystalline niobia with tailored porosity as support for cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General.** v. 548, p.143–149, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.016>

<sup>74</sup>NALWA, H. S. **Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials.** Academic Press, v. 1, p. 613–648, 2001.

<https://doi.org/10.1016/B978-012513910-6/50003-7>

---

<sup>75</sup>ARPINI, B. H.; BARTOLOMEU, A. A.; ANDRADE, C. K. Z.; SILVA-FILHO, L. C. da.; JUNIOR, V. L. Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry. **Current Organic Synthesis**. n. 12, p. 570–583, 2015.

<https://doi.org/10.2174/157017941205150821125817>

<sup>76</sup>HAJEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2. Ed. Weinheim: Wileyvch, 2006.

<sup>77</sup>CHONCO, Z. H.; FERREIRA, A.; LODYA, L.; CLAEYS, M.; VAN STEEN, E. Comparing silver and copper as promoters in Fe-based Fischer–Tropsch catalysts using delafossite as a model compound. **Journal of Catalysis**, n. 307, p. 283–294, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.005>

<sup>78</sup>ARSALANFAR, M.; MIRZAEI, A. A.; BOZORGZADEH, H. R.; SAMIMI, A.; GHOBADI, R. Effect of support and promoter on the catalytic performance and structural properties of the Fe–Co–Mn catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. n. 20, v. 4, p. 1313–1323, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.011>

<sup>79</sup> SOUZA, G. de. **Preparação, Caracterização e Desempenho de Catalisadores a Base de Ferro na Síntese de Fischer-Tropsch**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

<sup>80</sup>SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**. 2. Ed., Nova York: McGraw-Hill, Inc., 1991.

<sup>81</sup>LUO, M.; O'BRIEN, R.J.; BAO, S.; DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: induction and steady-state activity of high alpha potassium promoted iron catalysts. **Applied Catalysis A: General**, n. 239, p. 111-120, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00379-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00379-4)

<sup>82</sup>ZHAO, G.; ZHANG, C.; QIN, S.; XIANG, H.; LI, Y. J. **Mol. Catal. A: Chem.**, n.286, p. 137-142, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.02.019>

<sup>83</sup>PENDYALA, V. R. R.; JACOBS, G.; MOHANDAS, J. C.; LUO, M.; HAMDEH, H. H.; JI, Y.; RIBEIRO, M. C.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch Synthesis: Effect of Water Over Iron. **Based Catalysts**. n. 140, p. 3–4, p. 98–105, 2010.

<https://doi.org/10.1007/s10562-010-0452-7>

<sup>84</sup>LI, S.; KRISHNAMOORTHY, S.; LI, A.; MEITZNER, G. D.; IGLESIA, E. Promoted Iron-Based Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties. **J. Catal**, n. 206, p. 202-217, 2002.

<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3506>

<sup>85</sup>WIELERS, A. F. H.; HOP, C. E. C. A.; VAN BEIJNUM, J.; VAN DER KRAAN, A. M.; GEUS, J. W. On the Properties of Silica-Supported Bimetallic Fe-Cu Catalysts Part I. Preparation and Characterization. **Journal of Catalysis**. n. 121, p. 364-374, 1990.

[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90245-F](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90245-F)

---

<sup>86</sup>WIELERS, A. F. H.; KOEBRUGGE, G. W.; GEUS, J. W. On the Properties of Silica-Supported Bimetallic Fe-Cu Catalysts Part II. Reactivity in the Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**. n. 121, p. 375-385, 1990.

[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90246-G](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90246-G)

<sup>87</sup>DUAN, X.; WANG, D.; QIAN, G.; WALMSLEY, J. C.; HOLMEN, A.; CHEN, D.; ZHOU, X. Fabrication of K-promoted iron/carbon nanotubes composite catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins. **Journal of Energy Chemistry**. n. 25, v. 2, p. 311-317, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.01.003>

<sup>88</sup>LI, S.; LI, A.; KRISHNAMOORTHY, S.; IGLESIA, E. Effects of Zn, Cu, and K Promoters on the Structure and on the Reduction, Carburization, and Catalytic Behavior of Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. **Catal. Lett.** n. 77, p. 197-205, 2001.

<https://doi.org/10.1023/A:1013284217689>

<sup>89</sup>LUQUE, R.; LIN, C.; WILSON, K.; CLARK, J. **Handbook of Biofuels Production**, United Kingdom: Woodhead Publishing Limited. 2011.

<sup>90</sup>ESPINOZA, R.L.; STEYNBERG, A.P.; JAGER, B.; VOSLOO, A.C.; Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. **Applied Catalysis A: General**, n.186, p. 1-2, p. 13-26, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00161-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00161-1)

<sup>91</sup>DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catalysis Today**. n. 71, p. 3-4, p. 227-241, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)

<sup>92</sup>ESPINO, O. E. E. **Estudo de nano partículas de ferro suportadas e não suportadas para a reação de Fischer-Tropsch**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2015.

<sup>93</sup>VAN DER LAAN, G. P.; BEENACKERS, A. A. C. M.. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: **CATAL. REV. SCI. EN**, v. 41, p. 255-318, 1999.

<https://doi.org/10.1081/CR-100101170>

<sup>94</sup>RAHIMPOUR, M.R.; ELEKAEI, H. A comparative study of combination of Fischer-Tropsch synthesis reactors with hydrogen-permselective membrane in GTL technology. **Fuel Processing Technology**. n. 90, p. 747-761, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.011>

<sup>95</sup>MOAZAMI, N.; WYSZYNSKI, M. L.; MAHMOUDI, H.; TSOLAKIS, A.; ZOU, Z.; PANAHIFAR, P.; RAHBAR, K. **Modelling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis of simulated N<sub>2</sub>-rich syngas over Co/SiO<sub>2</sub>: Hydrocarbon production**. *Fuel* 154, p. 140-151, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.049>

---

<sup>96</sup>CHABOT, G.; GUILLET, R.; COGNET, P.; GOURDON, C. A mathematical modeling of catalytic milli-fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Influence of tube diameter on Fischer-Tropsch selectivity and thermal behavior. **Chemical Engineering Science**. n. 127, p. 72-83, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.015>

<sup>97</sup>SHIN, D. Y.; HA, K. S.; PARK, M. J.; KWAK, G.; LEE, Y. J.; JUN, K.W. **CFD modeling of a modular reactor for the Fischer-Tropsch synthesis: Effectiveness of a micro-scale cross-current cooling channel**. *Fuel*.158, p. 826-834, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.040>

<sup>98</sup>SIE.S.T, SENDEN. M. M. G, VAN WECKEN. M. M. H. Conversion of Natural Gas to Transportation Fuel via The Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS). **Catalysis Today**. n. 8, p. 371-394, 1991.

[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80058-H](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80058-H)

<sup>99</sup>SKOOG, D. A. **Princípios da análise instrumental**. 5<sup>o</sup> ed. Editora Bookman. Porto Alegre, p. 270-287, 2002.

<sup>100</sup>BORGES, Frederico Sodré. **Elemento de Cristalografia**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.

<sup>101</sup>ROSENO K. T. C. **Estudo dos catalisadores paládio/zircônia sulfatada e paládio/alumina sulfatada na redução do nox com metano e etanol**. Tese de Doutorado em Ciências, Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

<sup>102</sup>VID, D.; ANINA, B.; Gomes, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico]. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

<sup>103</sup>BOZZOLA, J. J.; RUSSEL, L. D. **Electron microscopy: principles and techniques for biologists**. **Sudbury: MA Jones and Bartlett**, 2<sup>a</sup> ed., 1999.

<sup>104</sup>RODELL, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportado por TiO<sub>2</sub>**. **Ciência e Engenharia de Materiais**, USP, São Carlos, SP, Brasil, 2001.

<sup>105</sup>LOWELL, S. **Introduction to Power Surface Area and Porosity**- 2<sup>a</sup> ed., **Champion and Hall**, London, 1982.

<sup>106</sup>MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A.; SOARES, R. R.; NORONHA, F. B.; SCHMAL, M. **Catalysis Today**. n. 78, p. 449–458, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00327-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00327-9)

<sup>107</sup>ZHANG, X.; DOU, G.; WANG, Z.; LI, L.; WANG, Y.; WANG, H.; HAO, Z. Selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S over iron oxide supported on alumina-intercalated Laponite clay catalysts. **Journal of Hazardous Materials**. n. 260, p. 104–111, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.008>

- 
- <sup>108</sup>KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. “Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior,” **Catalysis Today**, n. 8, v. 1, p. 27–36, 1990.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-N)
- <sup>109</sup>PAULIS, M.; MARTÍN, M.; SORIA, D. B.; DÍAZ, A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone, **Applied Catalysis A**, n. 180, p. 1-2, p. 411–420, 1999.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00379-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00379-2)
- <sup>110</sup>KAWABATA, T.; FUJISAKI, N.; SHISHIDO, T.; NOMURA, K.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Improved Fe/Mg-Al hydrotalcite catalyst for Baeyer–Villiger oxidation of ketones with molecular oxygen and benzaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n. 253, p. 279–289, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.077>
- <sup>111</sup>RAMÍREZ, J. P. Active iron sites associated with the reaction mechanism of N<sub>2</sub>O conversions over steam-activated FeMFI zeolites. **Journal of Catalysis**, n. 227, p. 512–522, 2004.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.08.005>
- <sup>112</sup>LI, J.; CHENG, X.; ZHANG, CHENGHUA.; CHANG, Q.; WANG, J.; WANG, X.; ZHENGANG, LV.; DONG, W.; YANG, Y.; LI, Y. Effect of alkalis on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Alkali-FeOx interaction, reduction, and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, n. 528, p. 131–141, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.006>
- <sup>113</sup>WAN, H.; WU, B.; ZHANG, C.; XIANG, H.; YONGWANG, L. Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n. 283, p. 33–42, 2008.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.013>
- <sup>114</sup>PENDYALA, V. R. R.; JACOBS, G.; HAMDEH, H. H.; SHAFER, W. D.; SPARKS, D. E.; HOPPS, S.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch Synthesis: Effect of Activation Gas After Varying Cu Promoter Loading Over K-Promoted Fe-Based Catalyst. **Catal. Lett.** n. 144, p.1624–1635, 2014.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1302-9>
- <sup>115</sup>SILVA, U. A. R da; VIRGENS. C. F das; SILVA, D. A. de S; SOARES, R.R. “Study of the influence of different synthesis methods and precipitating agents in generation of nanoparticles of zirconium oxide”. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 5, n. 6, p. 6232–6252, 2019.  
<https://doi.org/10.34117/bjdv5n6-131>
- <sup>116</sup>SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Editora Synergia. Rio de Janeiro, n. 183, 2011.
- <sup>117</sup>WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology; Micromeritics Instruments Corp. **Norcross**, n. 24, 1997.

---

<sup>118</sup>GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press**, London, n. 41, 1982.

<sup>119</sup>ABREU, A. J. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avaliados para as reações de reforma do metano.** Tese de doutorado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

<sup>120</sup>TIERNAN, M. J.; BARNES, P. A.; PARKES, G. M. B., New approach to the investigation of mechanisms and apparent activation energy for the reduction of metal oxides using constant reaction rate temperatures-programmed reduction. **J. Phys. Chem.** n.103, p. 338-345, 1999.  
<https://doi.org/10.1021/jp983233+>

<sup>121</sup>DA SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2004.

<sup>122</sup>QIN, S.; ZHANG, C.; WU, B.; XU, J.; XIANG, H.; LI, Y. Fe–Mo catalysts with high resistance to carbon deposition during Fischer–Tropsch synthesis. **Catal Lett.** n. 139, p. 123–128, 2010.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-010-0417-x>

<sup>123</sup>RANKIN, J.L.; BARTHOLOMEW, C.H. Effects of Potassium and Calcination Pretreatment on the Adsorption and Chemical/Physical Properties of Fe/SiO. **J Catal.** n. 100, p. 533–540, 1986.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90126-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90126-0)

<sup>124</sup>DAS, S. K.; MOHANTY, P.; MAJHI, S.; PANT, K. K. CO-hydrogenation over silica supported iron based catalysts: Influence of potassium loading. **Applied Energy.** n. 111, p. 267–276, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.070>

<sup>125</sup>YANG, Y.; XIANG, H-W.; XU, Y-Y.; BAI, L.; LI, Y-W. Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer–Tropsch syntheses. **Applied Catalysis A: General.** p. 266, p. 81–194, 2004.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(04\)00143-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(04)00143-7)

<sup>126</sup>LI, T.; VIRGINIE, M.; KHODAKOV, A. Y. Effect of potassium promotion on the structure and performance of alumina supported carburized molybdenum catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A, General.** n. 542, p. 154–162, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.018>

<sup>127</sup>MARTINELLI, M.; VISCONTI, C. G.; LIETTI, L.; FORZATTI, P.; BASSANO, C.; Deiana, P. CO<sub>2</sub> reactivity on Fe–Zn–Cu–K Fischer–Tropsch synthesis catalysts with different K-loadings. **Catalysis Today.** n. 228, p. 77–88, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.018>

---

<sup>128</sup>ZHANG, H.; MA, H.; ZHANG, H.; YING, W.; FANG, D. Effects of Zr and K Promoters on Precipitated Iron-Based Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. **Catal Lett.** n. 142, p. 131–137, 2012.

<https://doi.org/10.1007/s10562-011-0739-3>

<sup>129</sup>KNELL, A.; MONTI, D.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. Catalytic dehydrogenation of 10,11-dihydro-5Hdibenz [b.f] azepine (iminodibenzyl) to 5H-dibenz [b.f] azepine (iminostilbene) over potassium-promoted iron oxides: effect of steam, potassium promotion and carbon dioxide treatment. **Applied Catalysis A: General.** n. 124, p. 367-390, 1995.

[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)00278-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)00278-9)

<sup>130</sup>ZHOU, DONGSHENG.; LI, BO.; MA, ZHAOXIA.; HUANG, X.; ZHANG, XI.; YANG, H. Synergy between FeO<sub>x</sub> and CuO<sub>x</sub> in FeCuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-hBN composites for NO reduction with NH<sub>3</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** n. 409, p.183–190, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.023>