

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

GABRIEL GARCIA SILVA

ESTUDO DO EFEITO PROMOTOR DO MANGANÊS EM CATALISADOR DE FERRO
SUPOORTADO POR ÓXIDO DE NÍOBIO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT)

UBERLÂNDIA - MG

2022

GABRIEL GARCIA SILVA

ESTUDO DO EFEITO PROMOTOR DO MANGANÊS EM CATALISADOR DE FERRO
SUPORTADO POR ÓXIDO DE NÍOBIO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial
para obtenção do título de bacharel em Química
Industrial.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

UBERLÂNDIA - MG

2022

GABRIEL GARCIA SILVA

ESTUDO DO EFEITO PROMOTOR DO MANGANÊS EM CATALISADOR DE FERRO
SUPPORTADO POR ÓXIDO DE NIÓBIO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial
para obtenção do título de bacharel em Química
Industrial.

Área de concentração: Físico-Química

Uberlândia, 16 de Agosto de 2022

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares – Orientador (UFU)

Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio (UFU)

Msc. Izabela da Silva Lima (UFU)

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo estímulo, auxílio e compreensão e ao Pedro por todo apoio, companheirismo e incentivo. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo apoio, estímulo e auxílio proporcionado durante a graduação.

As minhas amigas Maria Laura e Letícia por toda experiência que passamos juntos dentro e fora da universidade.

Ao Daniel, pela amizade incrível que construímos nesses anos e que pretendo levar para a vida inteira. Sou eternamente grato por todos momentos juntos.

Ao Pedro, pelo companheirismo e incentivo acadêmico e por estar comigo em todos os momentos de necessidade.

Aos meus colegas do pensionato Andreza, Sabrina, Letícia, Mayara e Diogo pelos bons momentos juntos.

Ao professor e amigo Ricardo pelo incentivo, motivação e orientação nesta caminhada acadêmica.

Aos colegas de laboratório Ana Gabriela, Ana Laura, Diogo, Hídila, Ivan, Izabela, Naiara e Victor por terem deixado os dias no laboratório mais tranquilos.

A Izabela, Antônio Otávio e Eduardo por aceitarem fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

Aos professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao secretário Hugo, por estar sempre a disposição em resolver os problemas enfrentados durante o curso.

A Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade.

A FAU e FAPEMIG pela bolsa concedida durante os anos de pesquisa.

RESUMO

A Síntese de Fischer-Tropsch tem sido usada para a produção de biocombustíveis a partir da biomassa. Catalisadores promovidos com manganês podem favorecer um crescimento da cadeia carbônica, além de gerar produtos de maior valor agregado. Desse modo, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de catalisadores de ferro suportados em óxido de nióbio promovidos com diferentes concentrações de manganês (1, 3 e 5% m/m catalisador) para a produção de hidrocarbonetos líquidos através da reação de Fischer-Tropsch. Os resultados demonstraram que a adição de manganês em catalisadores de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch favorece o crescimento da cadeia carbônica, redução da formação de CH₄ e CO₂, aumento da seletividade para C₅+ e aumento na proporção olefina/parafina. Nesse contexto, este trabalho abre espaço para estudos futuros visando o hidrocessamento desses produtos para produção de bioquerosene a partir de catalisadores/rotas industriais mais seletivas.

Palavras-chave: Fischer-Tropsch, Biocombustíveis, Catalisadores.

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch Synthesis has been used for the production of biofuels from biomass. Catalysts promoted with manganese can favor the growth of the carbon chain, in addition to generating products with higher added values. Thus, the present work aimed to evaluate the performance of iron catalysts supported on niobium oxide promoted with different concentrations of manganese (1, 3 and 5 % m/m catalyst) for the production of liquid hydrocarbons through the Fischer-Tropsch. The results showed that the addition of manganese in Fe catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis favors the growth of the carbon chain, reduction in the formation of CH₄ and CO₂, increase in selectivity for C₅+ and increase in the olefin/paraffin ratio. In this context, this work opens space for future studies aimed at the hydroprocessing of these products for the production of biokerosene from more selective catalysts/industrial routes.

Keywords: Fischer-Tropsch Synthesis, Biofuels, Catalysts.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Fluxograma simplificado de uma planta <i>Gas-to-Liquid</i> ou <i>Biomass-to-Liquid</i>	15
Figura 2 –	Ilustração da reação de hidrocraqueamento.....	18
Figura 3 –	Ilustração do mecanismo do carbeno.....	19
Figura 4 –	Ilustração do mecanismo do enol/oxigenados.....	20
Figura 5 –	Ilustração do mecanismo de Inserção de CO.....	21
Figura 6 –	Distribuição dos produtos da SFT em função da probabilidade de crescimento de cadeia α	22
Figura 7 –	Esquema da unidade da Síntese de Fischer-Tropsch.....	28
Figura 8 –	Fotografia da unidade de Fischer-Tropsch utilizada.....	29
Figura 9 –	Rampa de aquecimento para redução das amostras.....	38
Figura 10 –	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do suporte (A), e dos catalisadores 15Fe/Nb ₂ O ₅ (B), 1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ (C), 3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ (D), e 5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ (E).....	41
Figura 11 –	Gráficos da Redução a Temperatura Programada dos catalisadores, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb ₂ O ₅ , (B) 1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ , (C) 3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ , (D) 5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ e (E) Mistura física 15Fe/Nb ₂ O ₅	43
Figura 12 –	Padrões de difração de raios-X dos catalisadores calcinados, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb ₂ O ₅ , (B) 1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ , (C) 3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	44
Figura 13 –	Padrões de difração de raios-X das misturas físicas das espécies que compõem o catalisador, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb ₂ O ₅ , (B) 1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ , (C) 3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	45
Figura 14 –	Padrões de difração de raios-X das amostras passivadas, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb ₂ O ₅ , (B) 1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ , (C) 3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	46
Figura 15 –	Espectros UV-Vis dos catalisadores calcinados, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb ₂ O ₅ , (B) 1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ , (C) 3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	47

Figura 16 –	Espectros UV-Vis das misturas físicas das espécies que compõem o catalisador, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb ₂ O ₅ , (B) 1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ , (C) 3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	48
Figura 17 –	Gráfico de seletividade na reação de Fischer-Tropsch à 250 °C, 20 bar e GHSV = 1600 h ⁻¹	49
Figura 18 –	Gráfico da razão olefina/parafina dos produtos obtidos na reação de Fischer-Tropsch à 250 °C, 20 bar e GHSV = 1600 h ⁻¹	50
Figura 19 –	Rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo para os produtos gasosos.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Comparação de catalisadores de Ferro utilizados na SFT.....	24
Tabela 2 –	Propriedades texturais dos catalisadores.....	41
Tabela 3 –	Composição mássica dos catalisadores quantificados através do XRF.....	42
Tabela 4 –	Tamanho das partículas de óxido de ferro presentes nos catalisadores.....	46
Tabela 5 –	Resultados dos testes catalíticos realizados à 250 °C e 20 bar de pressão.....	49
Tabela 6 –	Resultados dos testes catalíticos realizados à 275 °C e 20 bar de pressão.....	50
Tabela 7 –	Condições do detector do tipo FID.....	60
Tabela 8 –	Condições do detector do tipo TCD.....	60
Tabela 9 –	Programação do forno do cromatógrafo para os produtos gasosos.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASF	Anderson Shulz Flory
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DRX	Difração de Raios-X
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector por Ionização de Chama)
FRX	Fluorescência de Raios-X
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FAU	Fundação de Apoio Universitário
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i> (Velocidade Espacial Horária do Gás)
GPCATT	Grupo de Processos Catalíticos e Termoquímicos
RTP	Redução a Temperatura Programada
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> (Detector por Condutividade Térmica)
UV-Vis	Ultravioleta Visível
UFU	Universidade Federal de Uberlândia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1.	Obtenção de combustíveis líquidos	15
3.2.	Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch	18
3.3.	Mecanismo do carbeno	19
3.4.	Mecanismo enol/oxigenados	20
3.5.	Mecanismo de inserção de CO	21
3.6.	Distribuição de Anderson-Shulz-Flory (ASF)	22
3.7.	Fases ativas	23
3.8.	Catalisadores de ferro	23
3.9.	Suportes	25
3.10.	Suportes de Nb ₂ O ₅	25
3.11.	Promotores	26
3.12.	Manganês como promotor	26
4	PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1.	Materiais e métodos	28
4.2.	Unidade de Fischer-Tropsch	29
4.3.	Metodologia de cálculo	30
4.3.1.	Cromatografia	30
4.3.2.	Parâmetros cinéticos	31
4.3.2.1.	Conversão de monóxido de carbono (CO)	31
4.3.2.2.	Seletividade para CH ₄ e CO ₂	32
4.3.2.3.	Seletividade para C ₂ , C ₃ , C ₄ e C ₅ +	33
4.3.2.4.	Cálculo da velocidade espacial horária do gás (GHSV)	34
4.4.	Preparação dos catalisadores	35
4.4.1.	Preparo do suporte	35
4.4.2.	Impregnação do ferro no suporte	35
4.4.3.	Impregnação do manganês nos catalisadores	35
4.4.4.	Preparo das misturas físicas	35
4.4.5.	Passivação	36
4.5.	Caracterizações dos catalisadores	36
4.5.1.	Medida da área superficial específica	36

4.5.2. Fluorescência de Raios-X.....	36
4.5.3. Difração de Raios-X	36
4.5.4. Redução à Temperatura Programada.....	37
4.5.5. Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis	38
4.6. Testes catalíticos	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1. Caracterização dos catalisadores.....	41
5.2. Teste catalítico.....	49
6 CONCLUSÕES	53
7 PRÓXIMAS ETAPAS E SUGESTÕES	54
REFERÊNCIAS	55
APÊNDICE A – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	61

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética brasileira está crescendo de maneira significativa, sendo setor de transporte um dos maiores consumidores de energia do Brasil. Em 2021 o consumo de energia desse setor correspondeu a 32,5% do consumo total do país, com destaque ao aumento de 32,8% para querosene de aviação comparado com o ano de 2020 (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2022). Com isso, surge uma preocupação em relação ao meio ambiente e aumenta-se o interesse pela busca de fontes alternativas, como os biocombustíveis.

O Brasil apresenta uma vasta disponibilidade de matéria-prima acessível para a produção de biocombustíveis, o que implica na vontade de se investir nesse campo. Além disso, os biocombustíveis são essenciais para a “descarbonização” no setor de transporte. Em um cenário sustentável, o uso de biocombustíveis quadruplicará até 2040 (EPE, 2019).

Uma das fontes dos biocombustíveis, é a partir da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). No início do século XX, motivados pela produção em massa de automóveis movidos a diesel ou gasolina, introdução das aeronaves e reconhecimento da alta eficiência do petróleo em relação ao carvão, alguns países iniciaram uma busca pelo desenvolvimento de processos químicos para produção de combustíveis sintéticos. A Alemanha foi o primeiro país a sintetizar petróleo quando Friedrich Bergius em 1913 e Franz Fischer e Hans Tropsch em 1926 desenvolveram um processo de converter gás de síntese em petróleo. Na época, as plantas de liquefação de carvão foram crescendo, e atingiu um pico de produção em 1944 de 23 milhões de barris de combustível sintético (STRANGES, 2007).

A síntese Fischer – Tropsch, consiste na transformação de uma mistura gasosa de CO e H₂, denominada como gás de síntese, em hidrocarbonetos multi carbonados, que podem ser combustíveis líquidos e produtos químicos. Devido a STF ser considerada uma reação que possui a utilização de várias fontes de carbono não petrolíferas (como carvão, gás natural, biomassa e CO₂) para fornecer energi, o desenvolvimento de catalisadores eficientes recebeu uma renovação muito interesse nos últimos anos (LYU, et. al, 2020; CHENG, 2017 e KHODAKOV, 2007).

Os catalisadores mais comumente utilizados são de cobalto, ferro e rutênio suportados em óxidos irredutíveis como Al₂O₃, SiO₂ e redutíveis como TiO₂ e Nb₂O₅. Este último é fortemente estudado por grupos brasileiros devido não somente por sermos o maior produtor deste, mas também à alta seletividade apresentada à formação de hidrocarbonetos de longa cadeia.

Neste sentido, o GPCATT da UFU vem estudando tanto catalisadores de cobalto como de ferro suportados em Nb_2O_5 (SANTOS, 2012 e SILVA, 2019) na SFT. No que diz respeito a catalisadores de $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, foi visto que catalisadores de $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ levam a maior formação de gasolina e diesel e também foi estudado o efeito promotor do potássio e cobre a este catalisador.

O manganês é um metal que vem sendo estudado como promotor estrutural e eletrônico ao catalisador de ferro, levando à formação seletiva de olefinas de cadeia longo e prevenindo a formação de metano (BADOGA, 2020). Ele promove a formação olefinas, todavia, nenhum trabalho é reportado deste em catalisadores contendo Nb_2O_5 .

Portanto, o objetivo principal deste TCC é avaliar o desempenho de catalisadores de ferro suportados em óxido de nióbio promovidos com diferentes concentrações de manganês para a produção de hidrocarbonetos líquidos através da reação de Fischer-Tropsch, bem como investigar a influência de condições reacionais na performance dos catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch.

2 OBJETIVOS

Avaliar o desempenho de catalisadores de ferro suportados em óxido de nióbio promovidos com diferentes concentrações de manganês para a produção de hidrocarbonetos líquidos através da reação de Fischer-Tropsch, bem como investigar a influência de condições reacionais na performance dos catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

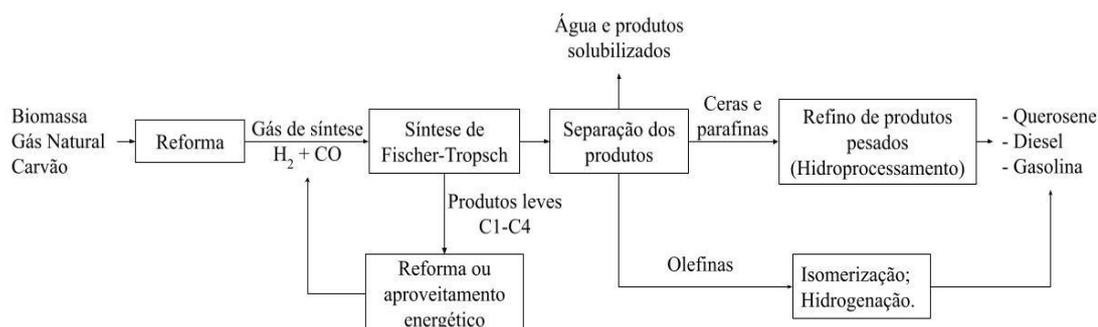
A complexidade no processo da SFT está na previsão dos produtos formados. Porém, com o uso de diversos catalisadores e técnicas de caracterização, pôde-se chegar a vários mecanismos de reações que são descritos de maneira precisa. Os principais catalisadores dessa reação, são catalisadores à base de Ferro e Cobalto, por apresentarem melhor performance na síntese de Fischer-Tropsch. (MOUSAVI, 2015).

Sendo assim, métodos de caracterização são necessários para analisar o desempenho dos catalisadores que serão utilizados nos estudos. Diversos autores analisam informações sobre estrutura e método empregado na preparação dos catalisadores, sendo possível estudar a dispersão e localização do metal (fase ativa) no suporte, suporte e promotores, dentre outros (SILVA, 2018).

3.1. Obtenção de combustíveis líquidos

O processo de obtenção de combustíveis líquidos através da biomassa ou do gás natural por meio da SFT pode ser dividido em três etapas: Produção do gás de síntese, conversão do gás de síntese e beneficiamento. O processo está representado de maneira simplificada na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma simplificado de uma planta *Gas-to-Liquid* ou *Biomass-to-Liquid*.



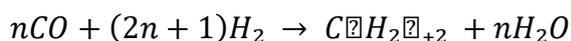
Fonte: Adaptado de RAMOS (2011).

A produção de gás de síntese é a maneira mais sustentável da utilização da biomassa, recuperando boa parte de seu potencial energético. As principais tecnologias para a produção do gás de síntese são: torrefação, carbonização, pirólise, gaseificação e combustão (SUOPAJÄRVI, 2013; BATIDZIRAI, 2013; PATEL 2011; LEVENDIS, 2011). Há muitas pesquisas direcionadas nessa área favorecendo o avanço dessa tecnologia. Um dos principais fatores a se levar em conta na produção do gás de síntese é a proporção de H_2/CO , pois para cada tipo de reação, há uma relação molar que favorece os produtos.

A conversão do gás de síntese se dá através da SFT e é geralmente catalisada por catalisadores heterogêneos, usualmente composto por metais suportados e promotores que auxiliam no aumento da conversão. A síntese se baseia na hidrogenação do monóxido de carbono para a formação de hidrocarbonetos lineares e preferencialmente pesados para o uso como combustível sintético. As principais reações da SFT são:

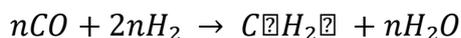
Produtos desejados

Alcanos:



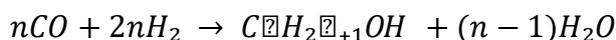
(1)

Alcenos:



(2)

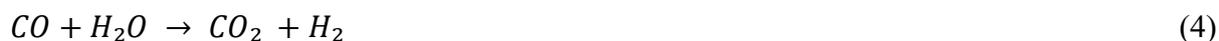
Álcoois:



(3)

Produtos indesejados

Reação de Water-Gas-Shift (WGS):



Deposição de coque:



Deposição de Boudouard:



Os produtos da SFT são determinados por diversos fatores, incluindo propriedades do catalisador, tipo de reator e condições reacionais (REZVANI, 2015). A síntese de Fischer-Tropsch é um processo extremamente exotérmico, onde a temperatura influencia fortemente a seletividade da reação. Por exemplo, o aumento da temperatura pode levar ao aumento da produção de metano devido ao aumento da taxa de terminação da cadeia.

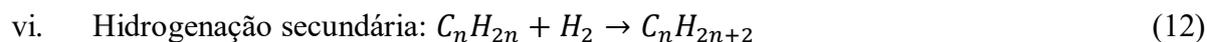
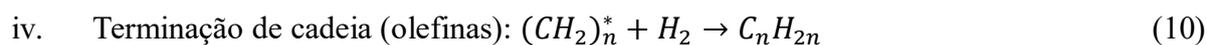
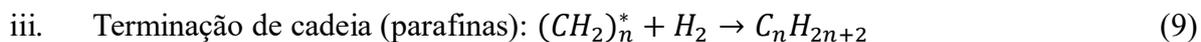
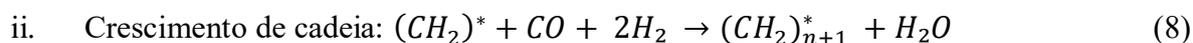
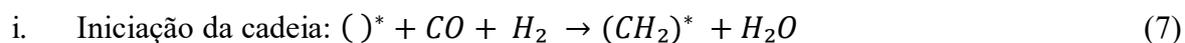
O catalisador é normalmente composto por uma fase ativa, um suporte e promotores. As principais fases ativas dos catalisadores usados na SFT são metálicos, devido sua facilidade de formar complexos com o monóxido de carbono e de se dissociar em monômeros de etileno. Os suportes são usados para garantir a estabilidade do catalisador e para promover a dispersão da fase ativa em sítios porosos. Os suportes mais comuns para catalisadores usados na SFT são a sílica e a alumina, que possuem altos valores de área superficial e volume de poros (KAYVANLOO, 2016).

Os promotores são de extrema importância para auxiliar na seletividade e conversão da reação. Para cada produto de interesse, são usados diferentes promotores e proporções (SPATH, 2003). Muitos metais de transição já foram usados como catalisador para a SFT, seja como fase metálica ou como promotor de outros catalisadores. Os mais comuns são os do grupo VIII, principalmente o Ferro (Fe) e o Cobalto (Co) devido à alta atividade e seletividade para a reação e ao baixo custo que apresentam. (RAUCH, 2013; RYTTER, 2016)

Os reatores mais comuns para a SFT são os reatores de leito fixo, leito fluidizado e leito de lama. Os reatores de leito fixo são geralmente preferidos por conta da sua flexibilidade para aplicação em diferentes escalas de produção, além de apresentar conversões mais altas e não ser necessário uma etapa de separação do catalisador com os produtos da reação (YIJUN, 2007 e WANG, 2003). Isso faz com que esse tipo de reator seja o mais usado atualmente. Os reatores de leito fluidizado podem operar em temperaturas e pressões mais altas, o que pode levar a maiores eficiências. Esse tipo de reator agrega transferências de calor mais altas, melhora no controle de temperatura e facilidade no manuseio do catalisador (CHIN, 2005). Já os reatores de leito de lama apresenta um menor gradiente de temperatura, maior homogeneidade para reações exotérmicas e menor perda de carga em comparação com os outros tipos de reatores.

O hidrocessamento também é uma etapa muito importante para a produção de biocombustíveis. Um dos componentes mais importantes para o hidrocessamento é um

Vários autores estudaram possíveis mecanismos para a reação da SFT e a maioria deles concordam que a síntese envolve etapas de iniciação, propagação e terminação (VAN, 2001). Essas etapas foram resumidas por Förtsch (2015) da seguinte maneira:

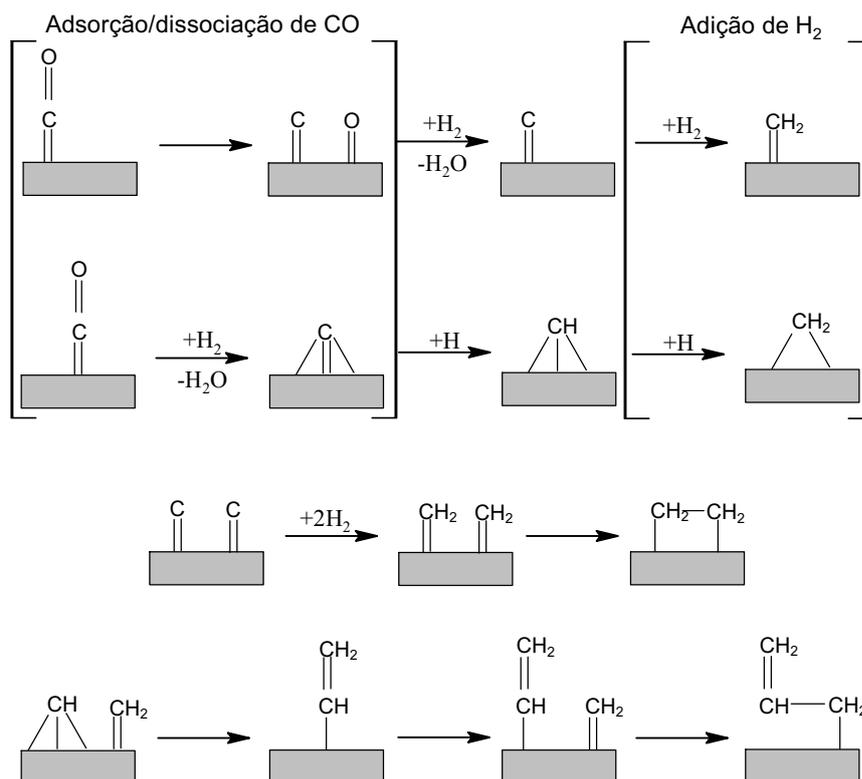


Os monômeros mais importantes que foram estudados são: Metileno (-CH₂-), Hidroxicarbeno (-CHOH-) e CO, o que dá origem aos 3 principais mecanismos conhecidos: Carbeno, enol/oxigenados e inserção de CO (BASHA, 2015).

3.3. Mecanismo do carbeno

O mecanismo do carbeno, ilustrado na Figura 3, foi o primeiro mecanismo proposto por Fischer e por Tropsch em 1926, e continua sendo base de discussões nas pesquisas atuais (VAN, 2001). A proposta é o crescimento da cadeia através da inserção de CH₂.

Figura 3 – Ilustração do mecanismo do carbeno.



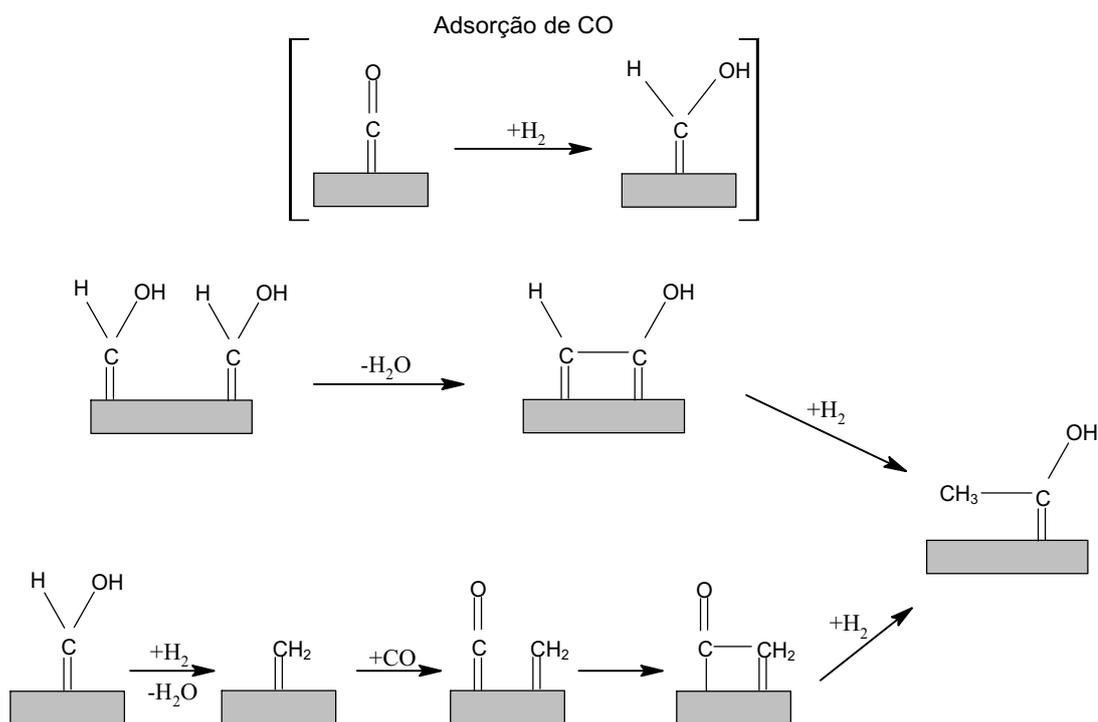
Fonte: Adaptado de BASHA, 2015.

Nesse mecanismo, o CO é adsorvido na superfície do catalisador e então são hidrogenados em CH₂ e H₂O. O CH₂ adsorvido pode ser novamente hidrogenado para CH₃ ou ser inserido em uma outra ligação carbono-metal de um molécula C_nH_m adsorvido e proporcionar o crescimento da cadeia. A terminação ocorre com a redução através de hidrogênio para formação de alcanos ou por α -eliminação para a formação de α -olefinas

3.4. Mecanismo enol/oxigenados

Outro importante mecanismo é o enol/oxigenados, também conhecido como mecanismo do hidroxicarbeno devido ao monômero responsável pelo crescimento da cadeia (BASHA, 2015). Nesse mecanismo, o H₂ reage com o CO adsorvido na superfície do catalisador formando o intermediário Metal-CHOH, como pode ser visto na Figura 4. A reação pode prosseguir de duas formas: a primeira é um enol reagindo com outro, na segunda opção, ocorre primeiro a hidrogenação do intermediário para a formação da espécie Metal-CH₂ e, posteriormente, esse intermediário reage com o CO adsorvido. A terminação para ambas opções se daria através da eliminação de água para formação de alcanos, ou redução da ligação carbono-metal para formação de álcoois.

Figura 4 – Ilustração do mecanismo do enol/oxigenados.



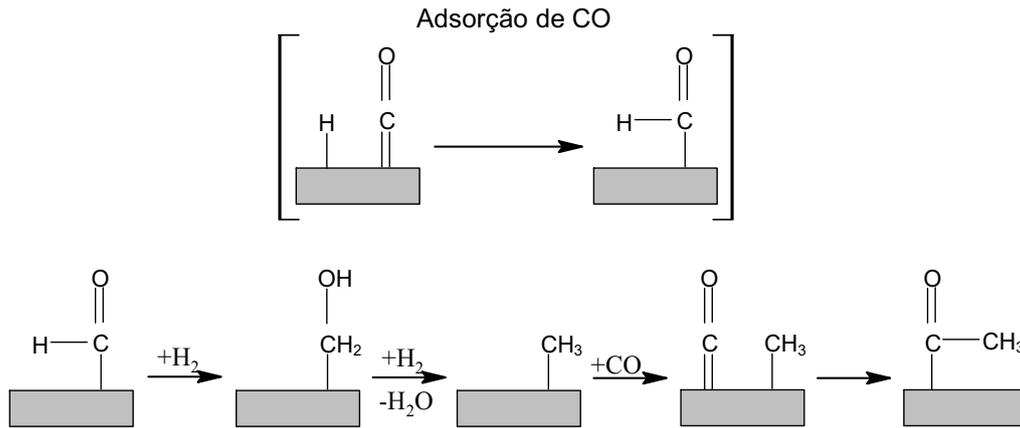
Fonte: Adaptado de BASHA, 2015.

3.5. Mecanismo de inserção de CO

O mecanismo da inserção de CO (Figura 5) é muito parecido com o mecanismo do carbeno, porém, envolve o crescimento da cadeia através da inserção de moléculas de CO em ligações metal-alquila. A primeira etapa desse mecanismo é a adsorção de CO na superfície do catalisador, seguido pela hidrogenação do carbono e do oxigênio. Com a remoção da água, surge a primeira espécie metal-alquila, que reage com outras moléculas de CO adsorvidas, permitindo o crescimento da cadeia (CIOBICA, 2002). A terminação se dá majoritariamente pela eliminação do oxigênio em forma de água.

Percebe-se que os mecanismos apresentados não conseguem prever toda gama de produtos que podem ser obtidos através da síntese de Fischer-Tropsch. Assume-se, portanto, que vários mecanismos, inclusive os descritos anteriormente, acontecem simultaneamente e alguns com uma maior predominância dependendo do catalisador utilizado (BASHA, 2015).

Figura 5 – Ilustração do mecanismo de inserção de CO.



Fonte: Adaptado de BASHA, 2015.

3.6. Distribuição de Anderson-Shulz-Flory (ASF)

A distribuição dos produtos da SFT podem ser previstas através do modelo de Anderson-Shulz-Flory (ASF). Esse modelo se baseia na capacidade do catalisador nas etapas de propagação e terminação de cadeia, e pode ser representado da seguinte forma:

$$W_n = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (13)$$

Onde W_n é a fração mássica de um hidrocarboneto com n átomos de carbono e α é a probabilidade de crescimento de cadeia, que é definida pela seguinte fórmula (NAKHAEI, 2013):

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (14)$$

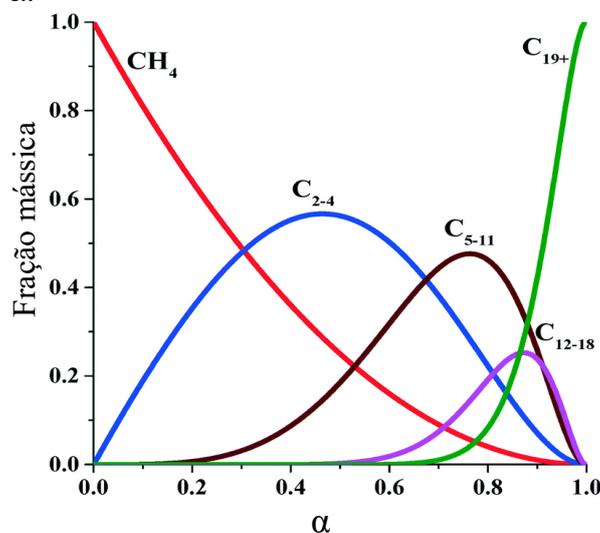
onde r_p e r_t são as velocidades de propagação e terminação respectivamente.

Com o objetivo de facilitar os cálculos do valor de α , aplica-se logaritmo neperiano na Equação XIII e obtêm-se:

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \cdot \ln \alpha + \ln\left[\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right] \quad (15)$$

A distribuição dos produtos com relação ao α obtido está representado na figura 6.

Figura 6 – Distribuição dos produtos da SFT em função da probabilidade de crescimento de cadeia α .



Fonte: YANG (2017, p. 4586).

Porém o modelo de ASF não é tão preciso para prever a seletividade na SFT devido a alguns desvios que foram observados com o tempo: formação de metano maior do que o esperado; produção de eteno menor que o esperado e maior seletividade para produtos pesados (CHENG, 2017 e TODIC, 2013).

3.7. Fases ativas

As fases ativas mais utilizadas na síntese de Fischer-Tropsch são o cobalto e o ferro. Os catalisadores de cobalto são os mais utilizados em menores temperaturas por conta de suas vantagens catalíticas, por exemplo, altas conversões e seletividade na produção de parafinas de cadeia longa (HINCHIRANAN, 2008). Porém a principal desvantagem do cobalto é seu elevado preço em relação ao ferro.

As principais vantagens do ferro são as variações de produtos obtidos, possibilidade de variações de condições reacionais e altas proporções de olefina/parafina. Sua principal desvantagem se encontra na alta seletividade para a reação de WGS, que contribui para a desativação do catalisador. Porém com o auxílio de alguns promotores nos catalisadores de ferro, é possível diminuir a seletividade para a reação de WGS e ainda torná-lo mais seletivo.

3.8. Catalisadores de ferro

Os catalisadores de Ferro são muito utilizados na SFT devido sua alta resistência às condições reacionais utilizadas, alta conversão de monóxido de carbono e ao baixo custo de produção. Apesar disso, os catalisadores de Ferro tendem a promover uma reação secundária chamada de Water-Gas-Shift (WSG), onde o monóxido de carbono reage com a água que é formada no processo e gera dióxido de carbono e hidrogênio (SCHULZ, 1999). Com isso, os catalisadores de Ferro estão susceptíveis à desativação devido às altas concentrações do dióxido de carbono e dos vapores de água formados na reação. Portanto, faz-se necessário promover os catalisadores de Ferro com metais que diminuam sua seletividade na produção de CO₂ e de metano (CH₄).

Alguns autores mostraram que o aumento da proporção de hidrogênio e monóxido de carbono do gás de síntese, levam à maior produção de hidrocarbonetos leves, e que a elevação da pressão reacional aumenta a quantidade de hidrocarbonetos pesados (TU, 2015; TODIC, 2016). Também foi visto, pelos mesmos autores, que nanocatalisadores aumentam a seletividade para hidrocarbonetos pesados.

Outros autores propõe catalisadores que possuem as funções de produzir hidrocarbonetos pesados (SFT) e hidrocrackear esses hidrocarbonetos para atingir uma seletividade na faixa desejada (SARTIPI, 2014). Esses catalisadores são chamados de catalisadores bifuncionais, e são muito importantes para a síntese de combustíveis líquidos. Entretanto, o uso de zeólitas modifica o núcleo dos catalisadores, além de dispersar a fase ativa e “prender” do lado de fora do catalisador, tornando-o menos eficiente. Portanto, uma forma de evitar isso, seria o encapsulamento do catalisador de Fischer-Tropsch com a zeólita, ou com outro catalisador de hidrocessamento. A Tabela 1 apresenta os principais catalisadores de Ferro utilizados na síntese de Fischer-Tropsch.

Tabela 1 – Comparação de catalisadores de Ferro utilizados na SFT.

Catalisador	Conversão de CO (%)	Seletividade C ₅₊ (%)	Condições reacionais	Fonte
Mn-KCuFe/mAl ₂ O ₃	95	81,0	T = 270 °C, P = 20,5 bar, H ₂ /CO = 1,25 GHSV = 2000 h ⁻¹	(BADOGA, 2020)
Mg-KCuFe/mAl ₂ O ₃	93	74,0	T = 270 °C, P = 20,5 bar, H ₂ /CO = 1,25 GHSV = 2000 h ⁻¹	(BADOGA, 2020)
FeKCuzn	13	85,3	T = 200 °C, P = 20 bar, H ₂ /CO = 2	(LI, 2002)

Fe/mAl ₂ O ₃	95	54,8	T = 270 °C, P = 20,5 bar, H ₂ /CO = 1,25 GHSV = 2000 h ⁻¹	(BADOGA, 2020)
KFe/SiO ₂	43	79	T = 260 °C, P = 15 bar, H ₂ /CO = 2, GHSV = 2000 h ⁻¹	(LI, 2016)
FeKCo	55	48	T = 250 °C, P = 20 bar, H ₂ /CO = 2.	(MONTE, 2019)

m = mesoporoso.

Fonte: O autor.

Os principais produtos da SFT utilizando ferro como catalisador são gasolina e diesel, com uma alta proporção de olefina/parafina (YAN, 2014). Além disso, catalisadores de ferro podem ser operados em uma larga variedade de temperaturas e proporções de H₂/CO por conta da sua resistência e os produtos gerados são variados entre alcanos, alcenos e oxigenados de cadeia lineares (FU, 2015).

3.9. Suportes

Os suportes dos catalisadores são essenciais na performance da SFT. Os suportes mais comuns são metais óxidos, como alumina, sílica e nióbia (HINCHIRANAN, 2008). Para que um suporte seja considerado bom, ele deve contribuir com a melhora na performance da síntese. Algumas das importantes características que um suporte deve ter são: proporcionar uma interação metal-suporte, promover a dispersão das partículas metálicas, dar acidez ao catalisador, e ter boas propriedades texturais (FU, 2015; SURISSETTY, 2010). Os melhores suportes são aqueles que são fáceis de se manipular para produzir propriedades texturais ótimas (ARSALANFAR, 2014).

3.10. Suportes de Nb₂O₅

O Brasil possui a maior empresa produtora de nióbio no mundo (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM). O nióbio é característico por sua resistência mecânica. Mais de 80% do nióbio produzido é usado em ligas que vão desde aços estruturais até superligas projetadas para suportar altas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos (CARLOS, 2019).

Esse óxido pode ter grande influência na atividade e seletividade de catalisadores devido a forte interação metal-suporte que o nióbio proporciona. Essa propriedade é atribuída pela migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica e ainda é discutida por dois modelos principais: Geométrico e Eletrônico (SCHMAL, 2000 e NOWAK, 1999). O modelo geométrico explica esse efeito como um recobrimento da fase ativa por espécies reduzidas do suporte, quando a redução se passa em temperaturas acima de 500 °C, impedindo o acesso dos reagentes aos sítios metálicos. Já o modelo eletrônico diz respeito à transferência de elétrons das espécies reduzidas do suporte para a fase ativa, alterando sua energia de adsorção de moléculas hidrocarbonáticas (KO, 1983).

3.11. Promotores

Os promotores são espécies químicas que, ao adicionar pequenas quantidades no preparo do catalisador, conferem melhorias nas propriedades catalíticas (NALWA, 2001). Os catalisadores heterogêneos são usualmente compostos de um suporte, fase ativa e promotores que auxiliam na atividade e seletividade do catalisador. Além disso, os promotores têm funções estruturais, na inibição de atividade, funções eletrônicas e morfológicas (ARSALANFAR, 2014).

3.12. Manganês como promotor

O manganês é o 12º elemento químico mais abundante na crosta terrestre. Esse metal faz parte da composição de dezenas de minerais, sob a forma de dióxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. O minério é destinado a diversos usos não-metalúrgicos, como para componentes de pilhas e bateria, na agricultura, além de atuar como agente oxidante devido sua riqueza em elétrons (GONÇALVES, 2016).

O manganês atua no catalisador de forma estrutural e eletrônica, especialmente para a produção de olefinas leves. Esse promotor em catalisadores para a SFT atua na redução do tamanho da partícula, no aumento da área superficial e volume de poros, aumento da basicidade do catalisador, facilita a adsorção dissociativa do CO e inibe adsorção de H₂, e previne a hidrogenação de olefinas (SHI, 2020, CHEN, 2018; LI, 2013 e LI, 2007).

O manganês também promove a redução da seletividade de metano, aumento da seletividade de olefinas e de C₅+ (BADOGA, 2020). Devido sua alta densidade eletrônica e

poder doador de elétrons, o manganês aumenta a adsorção de CO e contribui com a probabilidade do crescimento de cadeia, logo, conseqüentemente, com a formação de hidrocarbonetos pesados. Devido a sua densidade eletrônica, esse promotor também atua como um promotor estrutural (LIU, 2019 e TAO, 2007).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e métodos

Os reagentes necessários para a preparação dos catalisadores, foram:

- Nitrato de Ferro (III) nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) – Synth;
- Cloreto de Manganês (II) tetra hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) - Synth;
- Hidróxido de amônio 30% (NH_4OH) – Sigma-Aldrich;
- Ácido nióbico HY-340 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – CBMM.

Os gases utilizados para teste catalítico, caracterização e preparação de catalisadores, foram:

- Argônio - White Martins;
- Hélio - White Martins;
- Hidrogênio - White Martins;
- Mistura de H_2 (2% mol/mol) e Argônio (98% mol/mol) – White Martins;
- Mistura de CO (20% mol/mol) e Ar (80% mol/mol) – White Martins;
- Mistura: propano, buteno-1, butadieno, isobutano, n-butano e hidrogênio;
- Mistura de propileno 10% e argônio (90%) - White Martins;
- CO_2 ultra puro – White Martins;
- Mistura P-10: Metano (10% mol/mol) e argônio (90% mol/mol) – White Martins;
- Gás de síntese: Mistura de hidrogênio (64% mol/mol), monóxido de carbono (32% mol/mol) e hélio (4% mol/mol) – White Martins;
- Ar sintético – White Martins
- Nitrogênio - White Martins;
- Ar comprimido – compressor.

Os equipamentos utilizados para preparação e caracterização de catalisadores, e quantificação dos produtos foram:

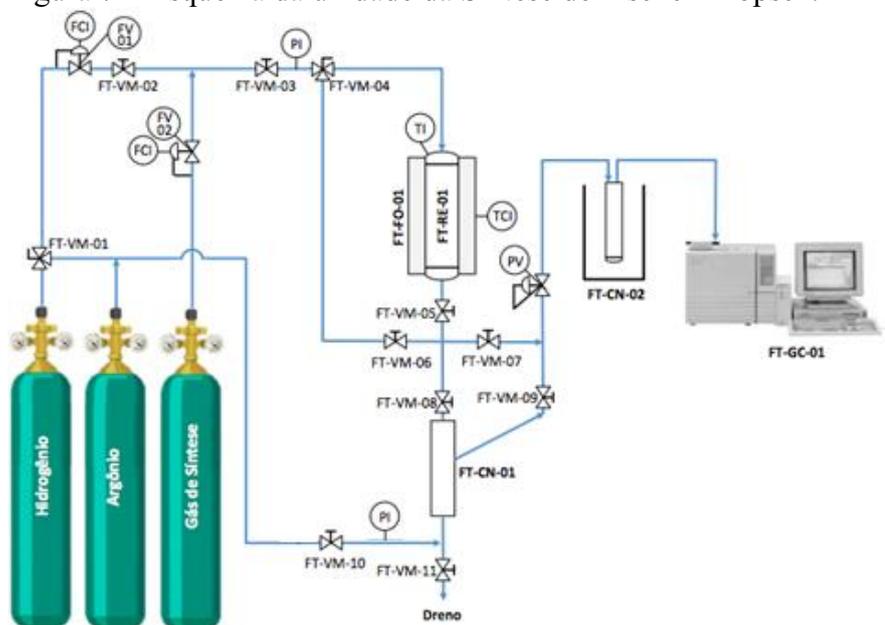
- Cromatógrafos a gás modelo GC 17A – Shimadzu;
- Interface cromatógrafo/microcomputador CBM-102 – Shimadzu;
- Coluna cromatográfica empacotada “Haysep D 80/100 6m-1/8 in” – Shimadzu;

- Auto-Injetor modelo AOC-20i – Shimadzu;
- Coluna cromatográfica capilar Zebron ZB-5HT Inferno – Phenomenex;
- Espectrômetro de massas modelo QMS 422 – Balzers;
- Difrator de raios X modelo XRD-6000 – Shimadzu;
- Área de Superfície Acelerada e Porosidade (ASAP 2020 Plus);
- Espectrômetro de fluorescência de raios – X (FRX) – Bruker S8 Tiger
- Espectrofotômetro UV-Vis (UV-2501) – Shimadzu.

4.2. Unidade de Fischer-Tropsch

A unidade para reproduzir os processos da Síntese de Fischer-Tropsch (Figura 7) foi montada no Laboratório do Grupo de Processos Catalíticos e Termoquímicos, localizado na cidade de Uberlândia-MG, na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), campus Santa Mônica. Foram criadas duas unidades idênticas que funcionam em paralelo, ou seja, independentes, possibilitando a realização de mais reações em menores intervalos de tempo.

Figura 7 – Esquema da unidade da Síntese de Fischer-Tropsch.

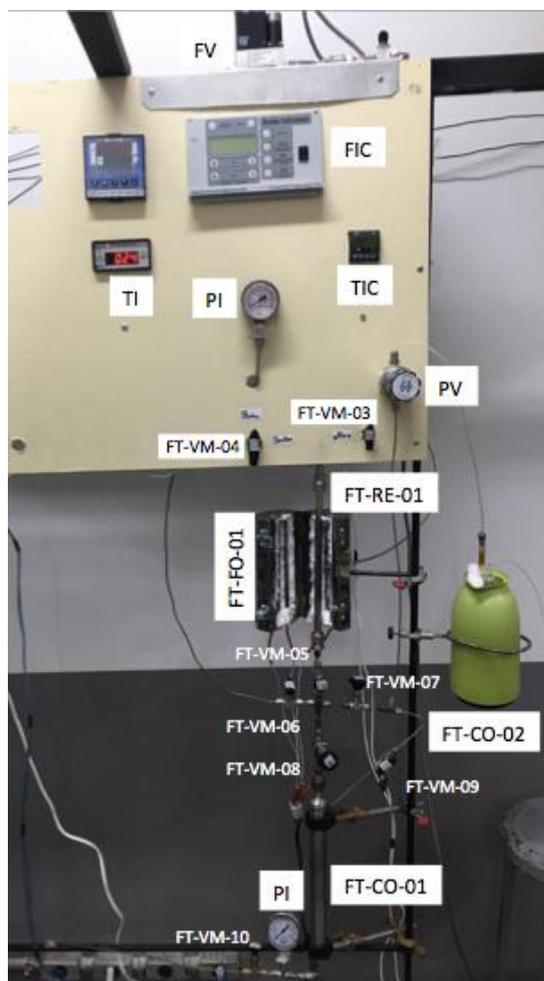


Fonte: O autor.

Os equipamentos foram tagueados, sendo: VM: Válvula Manual, FV: Válvula Controladora de Vazão, FCI: Indicador e Controlador de Vazão, PI: manômetro, TI: termopar, TCI: Indicador e Controlador de Temperatura, FT-FO-01: forno, FT-RE-01: Reator de Leito

Fixo, FT-CN-01: condensador à temperatura ambiente, FT-CN-02: condensador à baixas temperaturas, FT-GC-01: cromatograma gasoso.

Figura 8 – Fotografia da unidade de Fischer-Tropsch utilizada.



Fonte: O autor.

4.3. Metodologia de cálculo

4.3.1. Cromatografia

A cromatografia gasosa é uma técnica empregada na separação de uma mistura gasosa para sua posterior identificação através dos detectores do tipo Ionização por Chama (FID) ou Condutibilidade Térmica (TCD). Ela se baseia na velocidade da qual o analito gasoso é transportado por meio de uma fase estacionária por uma fase móvel, que é também chamado de gás de arraste (HARRIS, 2010).

Sendo assim, para poder identificar quantitativamente os compostos que são injetados, é necessário fazer uma calibração do equipamento com um gás padrão para que seja determinado os fatores de calibração absoluta dos componentes das amostras.

A calibração foi feita pelo método de calibração pontual por meio de padrões externos onde se obtém uma curva de calibração externa (curva analítica). Nesse método, deve-se injetar uma série de amostras com concentrações conhecidas e diferentes para elaborar um gráfico em que relacione fração molar do analito com área obtida no cromatógrafo. Nesse caso, as diferentes concentrações são obtidas misturando uma certa vazão do gás de interesse com uma outra vazão de gás inerte, e, com os fluxos de gases conhecidos, obtêm-se a fração molar correspondente. Tendo-se um comportamento linear, pode-se relacionar a equação da reta com a equação 16.

$$y_i = f_i \cdot A_i + \beta \quad (16)$$

onde y_i é a fração molar, f_i é o fator de resposta, A_i é a área obtida no cromatógrafo e β corresponde ao limite de detecção, que deve ser próximo de zero.

Portanto, após se obter o coeficiente angular da curva de calibração é possível realizar os cálculos de seletividade dos produtos da reação apenas com as áreas obtidas pelo cromatógrafo.

4.3.2. Parâmetros cinéticos

4.3.2.1. Conversão de monóxido de carbono (CO).

Utilizando a equação de Clapeyron, dividindo pela variável tempo (t) e considerando uma fração molar do gás y_i obtêm-se a equação 17.

$$F_i = \frac{P}{RT} * V_{gás} * y_i \quad (17)$$

onde F_i é vazão molar de i e $V_{gás}$ é vazão volumétrica total.

A conversão de CO é a quantidade de CO reagida sobre a quantidade de CO total que alimenta o sistema, que pode ser vista na equação 18.

$$X_{CO} = \frac{F_{CO\ ent} - F_{CO\ sai}}{F_{CO\ ent}} \quad (18)$$

Onde:

X_{CO} = Conversão de CO.

Por meio da equação 17, é possível concluir que a razão da vazão molar de dois gases é igual a razão das frações molares desses gases:

$$\frac{F_{CO\ sai}}{F_{Ar\ sai}} = \frac{y_{CO\ sai}}{y_{Ar\ sai}} \quad (19)$$

O argônio é um gás de referência, portanto ele não reage, e a quantidade que entra no sistema é a mesma que sai. Ou seja, pode-se considerar que $F_{Ar\ sai} = F_{Ar\ ent}$. Portanto, a vazão molar do CO de saída é:

$$F_{CO\ sai} = \frac{F_{Ar\ ent} * y_{CO\ sai}}{y_{Ar\ sai}} \quad (20)$$

Aplicando-se a equação 20 na equação 18, tem-se a equação 21.

$$X_{CO} = 1 - \frac{F_{Ar\ ent} * y_{CO\ sai}}{F_{CO\ ent} * y_{Ar\ sai}} \quad (21)$$

De maneira similar à equação 19, a razão das vazões molares é igual a razão de suas frações molares. Portanto:

$$X_{CO} = 1 - \frac{y_{Ar\ ent} * y_{CO\ sai}}{y_{CO\ ent} * y_{Ar\ sai}} = 1 - \frac{y_{CO\ sai} / y_{Ar\ sai}}{y_{CO\ ent} / y_{Ar\ ent}} \quad (22)$$

4.3.2.2. Seletividade para CH₄ E CO₂.

A seletividade para qualquer produto é dada entre razão do produto pela quantidade de CO reagida:

$$S_{C1} = \frac{F_{C1}}{F_{CO\ ent} - F_{CO\ sai}} \quad (23)$$

onde S_{C_1} é a seletividade de metano formado em base molar.

De maneira análoga à equação 20, o F_{C_1} pode ser calculado da seguinte forma:

$$F_{C_1} = \frac{F_{Ar\ ent} * y_{C_1\ sai}}{y_{Ar\ sai}} \quad (24)$$

O consumo de CO pode ser obtido por meio da equação 18 apenas remanejando-a da seguinte forma:

$$F_{CO\ ent} - F_{CO\ sai} = X_{CO} * F_{CO\ ent} \quad (25)$$

Aplicando-se a equação 24 e a equação 25 na Equação 23, tem-se a Equação 26.

$$S_{C_1} = \frac{F_{Ar\ ent} * \frac{y_{C_1\ sai}}{y_{Ar\ sai}}}{F_{C_1\ ent} * \left[1 - \frac{\frac{y_{Ar\ sai}}{y_{CO\ ent}}}{\frac{y_{Ar\ ent}}{y_{Ar\ sai}}} \right]} \quad (26)$$

Ou seja:

$$S_{C_1} = \frac{\frac{y_{C_1\ sai}}{y_{Ar\ sai}}}{\left(\frac{y_{CO\ ent}}{y_{Ar\ ent}} \right) * \left[1 - \frac{\frac{y_{Ar\ sai}}{y_{CO\ ent}}}{\frac{y_{Ar\ ent}}{y_{Ar\ sai}}} \right]} = \frac{\frac{y_{C_1\ sai}}{y_{Ar\ sai}}}{\left[\frac{y_{CO\ ent}}{y_{Ar\ ent}} - \frac{y_{CO\ sai}}{y_{Ar\ sai}} \right]} \quad (27)$$

A seletividade do CO₂ é calculada da mesma maneira que do CH₄.

$$S_{CO_2} = \frac{\frac{y_{CO_2\ sai}}{y_{Ar\ sai}}}{\left[\frac{y_{CO\ ent}}{y_{Ar\ ent}} - \frac{y_{CO\ sai}}{y_{Ar\ sai}} \right]} \quad (28)$$

4.3.2.3. Seletividade para C₂, C₃, C₄ e C₅+

Para hidrocarbonetos que possuem de 2 a 4 carbonos na composição, pode-se determinar sua seletividade da seguinte forma:

$$S_{C_n} = \frac{n * F_{C_n}}{F_{CO\ ent} - F_{CO\ sai}} \quad (29)$$

Onde:

$C_n = C_2, C_3$ e C_4

Análogo à Equação 24:

$$F_{C_n} = \frac{F_{C_1} * y_{C_n \text{ sai}}}{y_{C_1 \text{ sai}}} \quad (30)$$

Aplicando a equação 24 na equação 29, têm-se a equação 31.

$$S_{C_n} = \frac{F_{C_1}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}} * n * \frac{y_{C_n \text{ sai}}}{y_{C_1 \text{ ent}}} = S_{C_1} * n * \frac{y_{C_n \text{ sai}}}{y_{C_1 \text{ ent}}} \quad (31)$$

Portanto, na seletividade de C_{5+} , utiliza-se a equação 32.

$$S_{C_{5+}} = 1 - S_{CO_2} - \sum_{n=1}^4 S_{C_n} - S_{oxi}. \quad (32)$$

Para o cálculo de seletividade para oxigenado e hidrocarbonetos C_{5+} , aplica-se a equação 23 e obtêm-se:

$$S_i = \frac{F_i}{X_{CO} * F_{CO_{ent}}} = \frac{F_i}{\frac{X_{CO} * p V y_i}{RT}} \quad (33)$$

4.3.2.4. Cálculo da Velocidade Espacial Horária Do Gás (GHSV)

A velocidade espacial horária do gás, ou *Gas Hourly Space Velocity* (GHSV), como é mais conhecido, indica a proporção de volume de gás presente na alimentação do reator com o volume de catalisador utilizado. Portanto, esse valor, dado pelo inverso do tempo (h^{-1} , min^{-1} etc.), pode ser calculado da seguinte forma:

$$GHSV = \frac{V_{gás} * m_{cat}}{\rho_{cat}} \quad (34)$$

Onde $V_{gás}$ é a vazão volumétrica de entrada do gás, m_{cat} é a massa de catalisador e ρ_{cat} densidade do catalisador.

4.4. Preparação dos catalisadores

4.4.1. Preparo do suporte

O material utilizado para a preparação do suporte foi o ácido nióbico (HY-340) fornecido pela CBMM. Para isso, foi realizada uma calcinação desse material na mufla, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até 500 °C, e em seguida mantida nessa temperatura por 4 horas.

4.4.2. Impregnação do ferro no suporte

A impregnação do ferro (15% Fe m/m) foi realizada pelo método de precipitação-deposição (WOLKE, 2021), utilizando uma solução aquosa de nitrato de ferro (III) nonahidratado. A solução foi aquecida até 70 °C e, sob agitação e acompanhando o pH, foi adicionado lentamente o hidróxido de amônia 30% até o pH = 9,5. Após atingir essas condições, esperou-se 6 minutos e realizou-se a filtração, lavagem até o pH neutro, secagem a 100 °C durante a noite e por fim a calcinação a 400 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtendo-se o catalisador de 15% de ferro em nióbio que foi denominado 15Fe/Nb₂O₅.

4.4.3. Impregnação do manganês nos catalisadores.

A adição do manganês (1, 3 e 5% m/m) foi feita a partir do método de impregnação por via seca e, posteriormente, o material foi seco e calcinado sob as mesmas condições descrita para a fase ativa, obtendo-se os catalisadores com 1, 3 e 5% de manganês que foram denominados 1Mn-15Fe/Nb₂O₅, 3Mn-15Fe/Nb₂O₅ e 5Mn-15Fe/Nb₂O₅. Ao final de cada etapa, os materiais obtidos foram peneirados em peneiras com um Mesh Tyler de 200 (0,075 mm).

4.4.4. Preparo das misturas físicas.

Também foram preparadas misturas físicas dos componentes dos catalisadores para se estudar o tipo de ligação formada no método de preparação e sua influência nas propriedades dos catalisadores. Para isso, calcinou-se todos os componentes separadamente e macerou-se com as mesmas proporções dos catalisadores.

4.4.5. Passivação

A passivação de um catalisador é um processo executado após a ativação do mesmo, que consiste no recobrimento da fase ativa reduzida com uma camada fina oxidada protetora, que impede a oxidação; ou melhor, preservação da fase ativa. Dessa forma, é possível fazer caracterizações como DRX, UV-vis etc. dos catalisadores e analisar a fase ativa “preservada”. Após a ativação do catalisador, este é purgado com fluxo de inerte (50 mL/min de Argônio) à temperatura de redução durante 1h e posteriormente resfriado a 273 K. A passivação se dá após fluxo de mistura gasosa contendo 1 a 5% de O₂ a temperatura de 273 K durante 30 minutos.

4.5. Caracterizações dos catalisadores

4.5.1. Medida da área superficial específica

Um grupo de informações muito importantes para se estudar sobre o catalisador são as propriedades texturais. A área superficial e o volume e diâmetro dos poros são de extrema importância para determinar a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Essas informações foram obtidas através das isotermas de adsorção de nitrogênio (N₂) pela teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.5.2. Fluorescência de Raios-X

A técnica de fluorescência de raios-X consiste na interação da amostra com raios-X, as quais deixam os elétrons excitados a um nível superior de energia. Ao retornar ao seu estado de menor energia, há uma liberação de fóton e os comprimentos de onda emitidos por cada elemento são característicos, e podem ser facilmente identificados (ASFORA, 2010)

4.5.3. Difração De Raios-X

A Difração de Raios-X (DRX) também é uma importante técnica de caracterização dos catalisadores, principalmente cristalinos. As análises foram feitas utilizando α CuK como fonte de radiação com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. O tamanho das partículas foi calculado pelo método de Scherrer:

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (35)$$

onde d_{hkl} é a dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração, $\beta_{\frac{1}{2}}$ é a largura da meia altura corrigida da linha de difração, expressa em radianos, θ_{hkl} é o ângulo do pico de difração, K é a constante de Scherrer que tem o valor de 0,89 e λ é o comprimento de onda da radiação empregada (0,15418 nm para radiação de CuK).

Para o cálculo do diâmetro médio das partículas de ferro que são encontradas na forma de Fe_2O_3 , segue-se a seguinte fórmula:

$$d_{Fe} = \sqrt[3]{\frac{2MM_{Fe} \cdot \rho_{Fe_2O_3}}{MM_{Fe_2O_3} \cdot \rho_{Fe}}} \cdot d_{Fe_2O_3} \quad (36)$$

Utilizando dados da literatura das massas molares e das densidades das espécies metálicas, a equação resulta em:

$$d_{Fe} = 0,78 \cdot d_{Fe_2O_3} \quad (37)$$

É possível também calcular a dispersão (D_{Fe}) dos sítios metálicos de ferro na superfície dos catalisadores:

$$D_{Fe} (\%) = \frac{600 \cdot MM_{Fe} \cdot \sigma_{Fe}}{N_{Av} \cdot \rho_{Fe}} \cdot \frac{1}{d_{Fe}} \quad (38)$$

Com os dados da literatura, essa equação pode ser resumida em:

$$D_{Fe} (\%) = \frac{122,5}{d_{Fe}} \quad (39)$$

4.5.4. Redução à Temperatura Programada

A Redução à Temperatura Programada (RTP) é uma técnica utilizada para obter informações sobre o método de preparação dos catalisadores, suportes e de tratamentos térmicos, através do perfil de redução da amostra. Por meio dessa técnica é possível obter

informações sobre as interações dos metais, formações de ligas metálicas, natureza das fases e a influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador.

Essa caracterização consiste em monitorar, em fase contínua, a quantidade de hidrogênio que entra no detector do massas. A amostra é submetida a um aumento programado de temperatura, enquanto uma mistura gasosa de 2% de hidrogênio flui através dela. Portanto, quando há um consumo de hidrogênio, entende-se que a amostra reagiu com hidrogênio, reduzindo suas fases metálicas.

Para essa análise, utiliza-se aproximadamente 150 mg de catalisador, e submete-se a uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C sob fluxo de 30 mL/min de H₂/Ar (2%). É necessário também fazer uma análise com um padrão, para se saber quanto de hidrogênio equivale à área obtida após a integração do gráfico. Neste trabalho foi utilizado o óxido de cobre (CuO), visto que é um composto que pode-se considerar ~100% redutível.

4.5.5. Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis

Os catalisadores também foram analisados pela espectrofotometria na região do UV-Visível. O suporte do catalisador (Nb₂O₅) foi utilizado como “branco”, para a medida de reflectância dos catalisadores. Os dados de reflectância foram transformado em unidades de pseudo-absorbância pela função de Kubelka-Munk (DZIMBEG-MALCIC, 2011), que pode ser descrita da seguinte forma:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (40)$$

Essa equação relaciona os coeficientes de absorção (K) e espalhamento (S) com a reflectância (R_{∞}).

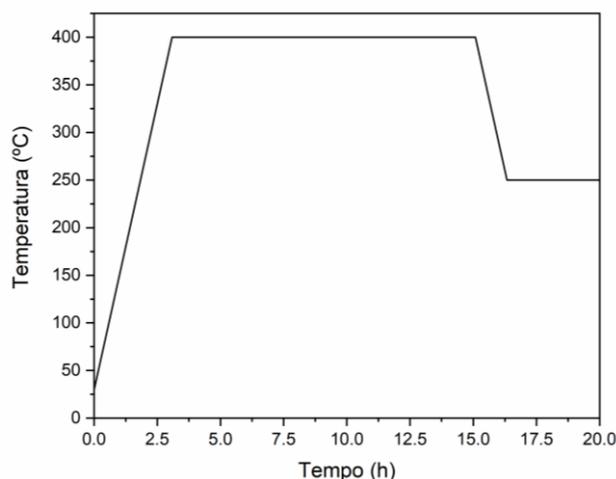
4.6. Testes catalíticos

Para a realização do teste catalítico, pesa-se 1,00 g de catalisador e a mesma massa de quartzo e mistura os dois componentes. O quartzo serve como condutor, para garantir um aquecimento uniforme no catalisador. Em seguida essa mistura é transferida para o reator (FT-RE-01).

Posteriormente, é realizado o teste de estanqueidade para garantir que não haja vazamentos de gases nas tubulações e conexões montadas na unidade. Portanto, ao montar o reator com o catalisador no sistema, primeiramente deve-se abrir o cilindro de hidrogênio. São fechadas as válvulas FT-VM-10 e 11. A válvula de três vias FT-VM-01 é posicionada abrindo o fluxo de hidrogênio e pela válvula FT-VM-04 o fluxo é direcionado para o reator. Todas as outras válvulas manuais ficam abertas. É aberta totalmente a válvula controladora de vazão FV-01 e por fim controla-se a pressão do reator por meio da válvula back pressure, PV. Ao atingir a pressão de 20 bar no manômetro (PI), realiza-se o teste de estanqueidade em todas as tubulações e conexões do sistema. Posteriormente, o sistema é despressurizado, abrindo totalmente a válvula *back pressure* PV.

Após esse procedimento, começa-se o tratamento de redução para que o catalisador tome a sua forma ativa, por isso essa etapa é também denominada de ativação. Para isso, colocou-se uma vazão do gás hidrogênio em 50 mL/min no FIC e as fechou-se as válvulas FT-VM-08 e 09. Então programou-se no TCI a rampa de aquecimento de temperatura do forno FT-FO-01, apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Rampa de aquecimento para redução das amostras.



Fonte: O autor.

O forno é configurado para aumentar a sua temperatura, a uma taxa de 2 °C/min, até 400 °C. Ao atingir 400 °C, a temperatura fica constante por 12 horas, e por fim é reduzida até 250 °C, a qual é a primeira temperatura da reação.

Ao realizar o tratamento de redução do catalisador, pode-se então dar início a reação da Síntese de Fischer-Tropsch. O próximo passo é pressurizar o reator até 20 bar com H₂

umentando a vazão do gás e apertando a válvula *back pressure*. Após o isolamento do reator, que ocorre com o fechamento da válvula FT-VM-05 e com troca de posição da válvula FT-VM-04, é interrompido a vazão de hidrogênio, fechando as válvulas FT-VM-01, FV-01, FT-VM-02 e 05.

Para preparar o sistema antes de dar início a reação, abre-se o cilindro de gás de síntese, e se configura no controlador FCI (FV-02), a vazão máxima, e pressuriza-se o sistema com o auxílio da válvula *back pressure* (PV). Quando o sistema chega a 20 bar, diminui-se a vazão do gás de síntese para o valor desejado e inicia-se o processo de carga. A carga é a injeção de gás de síntese puro no cromatógrafo, para que se tenha um valor de referência de entrada de CO e de argônio para se realizar os cálculos de conversão e seletividade. Por fim, o gás é direcionado para o reator, mudando a posição da FT-VM-04, fechando a FT-VM-06, abrindo as válvulas FT-VM-05, 08 e 09.

Após a verificação da estabilidade da reação, realiza-se a coleta dos drenos (produtos líquidos) dos condensadores FT-CN-01 e 02. Para esse procedimento, deve-se fechar as válvulas FT-VM-08 e 09 e abrir a válvula FT-BM-07, para o isolamento do condensador. Por fim, abre-se a válvula FT-VM-11 lentamente para a retirada dos produtos condensados do condensador FT-CN-01. Ao retirar todo o líquido, fecha-se a válvula FT-VM-11. Após esse procedimento, é necessário pressurizar novamente o sistema do condensador FT-CN-01, abrindo a válvula FT-VM-10 lentamente até que a pressão no manômetro aponte 20 bar. Por fim, para voltar o sistema à configuração original, deve-se abrir as válvulas FT-VM-08 e 09 e fechar a válvula FT-VM-07. No condensador FT-CN-02, a coleta dos produtos líquidos é mais simples, já que esse é um condensador à pressão atmosférica, basta retirar as tubulações e verter os produtos no local desejado.

Os produtos gasosos da reação são injetados no cromatógrafo gasoso automaticamente em um intervalo de tempo de 70 minutos entre as injeções. Sendo assim, pode-se identificar, precisamente, os compostos que são gerados, e, através de uma calibração, quantificá-los.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

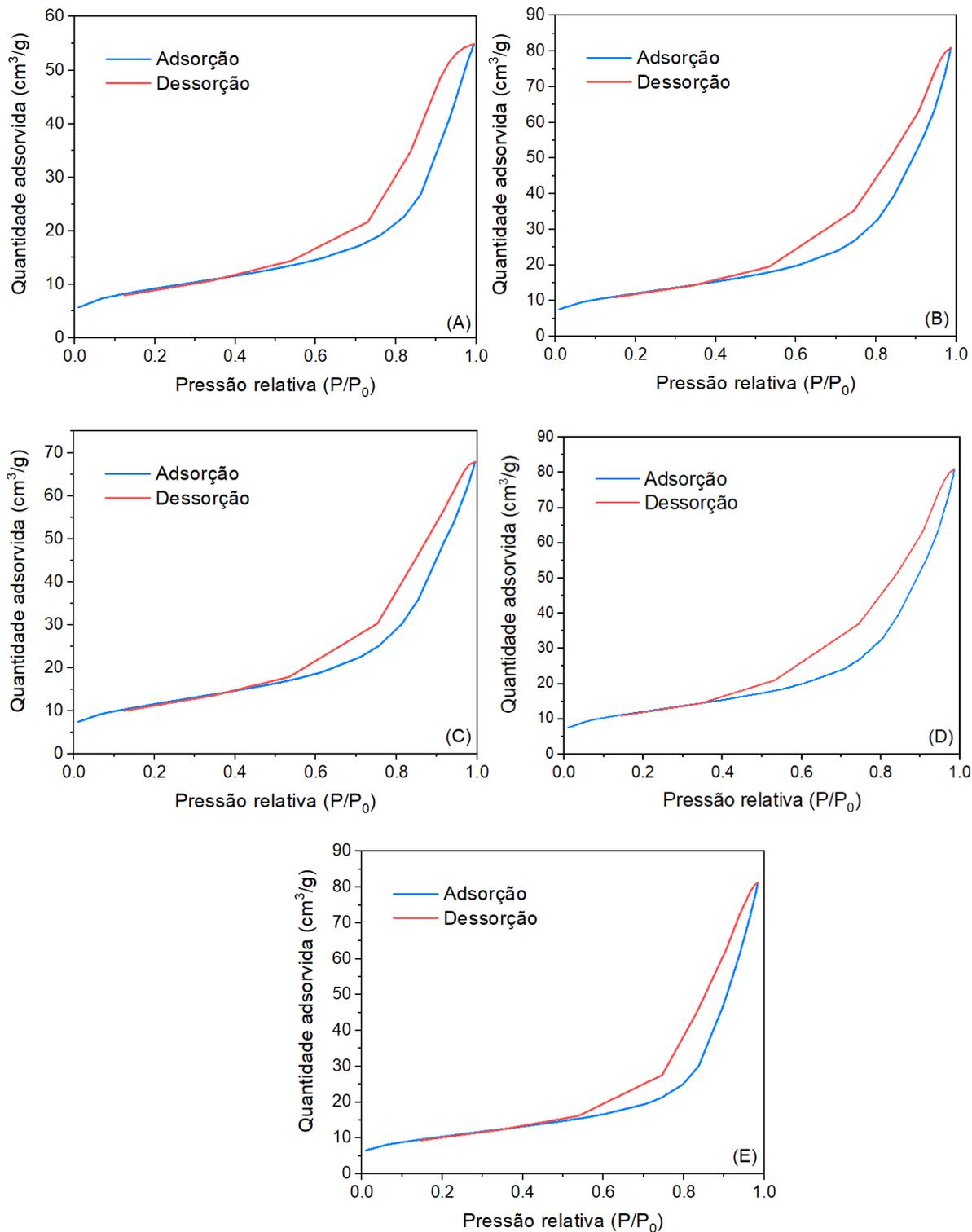
5.1. Caracterização dos catalisadores

Os gráficos das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ podem ser encontrados na Figura 10. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. As isotermas das amostras realizadas se assemelham às isotermas do tipo IV de Brunauer, característicos de sólidos mesoporosos. As áreas superficiais e outras informações das propriedades texturais dos catalisadores estão demonstradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisadores	Área superficial	Volume de poros	Diâmetro de poros
	BET (m ² /g)	(cm ³ /g)	(nm)
Nb ₂ O ₅	33,2	0,08	10,2
15Fe/Nb ₂ O ₅	43,1	0,12	11,4
1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	41,5	0,10	9,91
3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	39,5	0,11	12,1
5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	37,3	0,12	13,0

Figura 10 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do suporte (A), e dos catalisadores 15Fe/Nb₂O₅ (B), 1Mn-15Fe/Nb₂O₅ (C), 3Mn-15Fe/Nb₂O₅ (D), e 5Mn-15Fe/Nb₂O₅ (E).



Fonte: O autor.

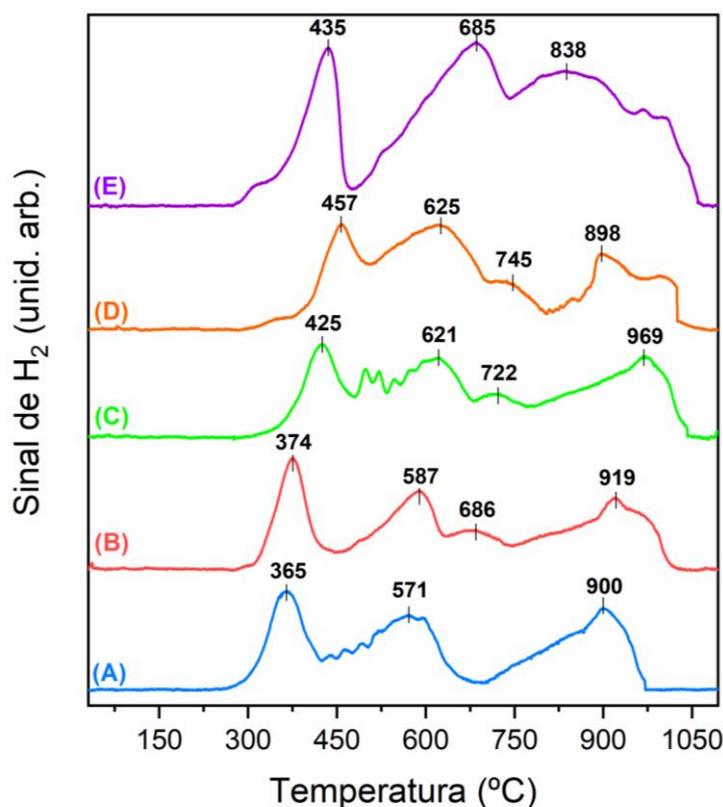
Os resultados do XRF se encontram na Tabela 3. Percebe-se que os catalisadores foram preparados com as quantidades de materiais muito próximas das desejadas teoricamente. Nas análises de XRF também foram identificadas quantidades muito pequenas de contaminantes, como titânio, silício e cloro.

Tabela 3 – Composição mássica dos catalisadores quantificados através do XRF.

Catalisadores	% Nióbio	% Ferro	% Manganês
15Fe/Nb ₂ O ₅	84,06	15,35	-
1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	83,11	15,03	1,22
3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	81,17	15,02	3,33
5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	78,83	14,24	6,48

A Figura 11 mostra o perfil de redução dos catalisadores. O primeiro pico de redução dos catalisadores corresponde à redução do Fe₂O₃ para Fe₃O₄. Nos catalisadores sintetizados, a temperatura para essa redução varia entre 365 e 457 °C. Percebe-se que houve um aumento na temperatura dessa redução com o aumento do teor de manganês do catalisador. Um segundo pico característico varia entre 571 e 625 °C que corresponde à redução de Fe₃O₄ para FeO, que também aumenta a temperatura de redução com o aumento do teor de manganês. O terceiro pico da redução do ferro acontece entre 898 e 969, que corresponde à redução de FeO para ferro metálico (Fe) (ZIELIŃSKI, 2010).

Figura 11 – Gráficos da Redução à Temperatura Programada dos catalisadores, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb₂O₅, (B) 1Mn-15Fe/Nb₂O₅, (C) 3Mn-15Fe/Nb₂O₅, (D) 5Mn-15Fe/Nb₂O₅ e (E) Mistura física 15Fe/Nb₂O₅.



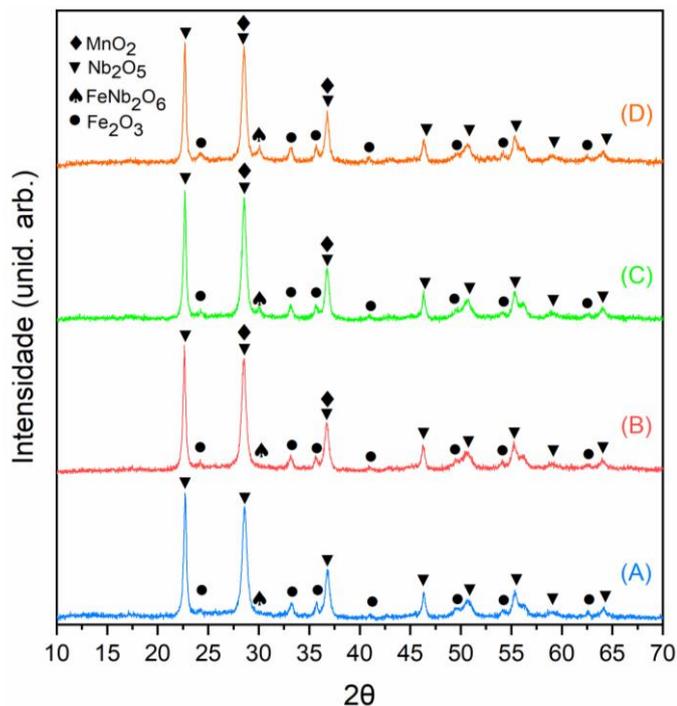
Fonte: O autor.

Além dos picos de redução do ferro, percebe-se dois outros picos de redução em torno de 270 °C e 500 °C. Esses picos são evidenciados na mistura física, e indica a redução de MnO₂ para Mn₂O₃ e de Mn₂O₃ para MnO respectivamente (ZHANG, 2018). É possível perceber que a primeira redução do manganês é pouco expressa nos catalisadores calcinados, e a segunda redução aumenta gradativamente a intensidade de acordo com a quantidade do metal no catalisador.

Os difratogramas dos catalisadores calcinados podem ser vistos na Figura 12. Perfis de difração mais acentuados em torno de 2θ igual a 22, 28, 37, 46, 51, 56, 59, 64 ° são observados em todas amostras e são indexados à estrutura ortorrômbica do óxido de nióbio (Nb₂O₅) (ICSD n° 025765). Além disso, as análises de DRX mostram a formação das fases Fe₂O₃ (na forma de hematita ou magnetita) (ICSD n° 024791) e MnO₂ (ICSD n° 80-1098), sugerindo que as nanopartículas de óxido de ferro e manganês estão bem distribuídas e incorporadas no suporte. Observa-se ainda que, com a incorporação da fase promovida há a formação de um pico em

torno de 2θ igual a 30° e é indexado ao complexo FeNb_2O_6 (ICSD n° 201962). Esses resultados sugerem que o manganês aumentou a dispersão do óxido de ferro no suporte levando a uma maior interação entre o ferro e o nióbio (BADOGA, 2020).

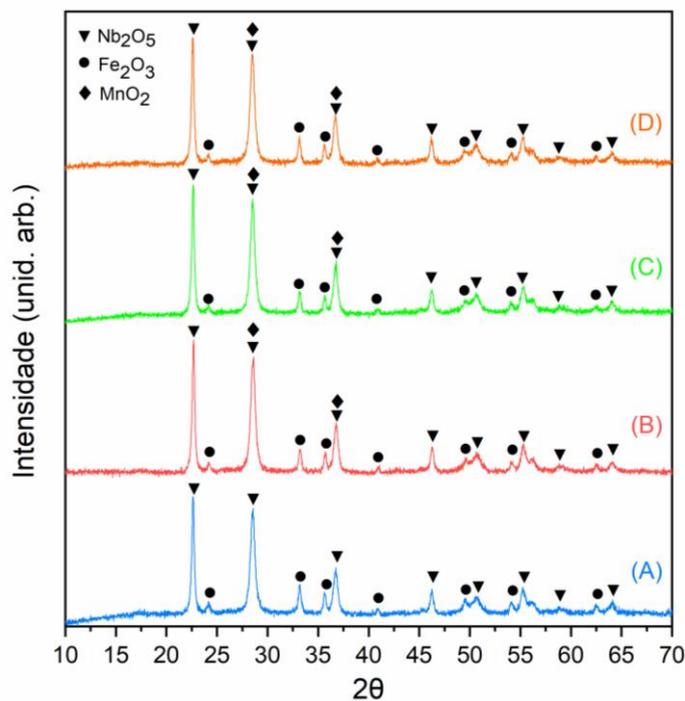
Figura 12 – Padrões de difração de raios-X dos catalisadores calcinados, onde (A) representa o catalisador $15\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, (B) $1\text{Mn}-15\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, (C) $3\text{Mn}-15\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e (D) $5\text{Mn}-15\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.



Fonte: O autor.

As análises de DRX também foram realizadas com misturas físicas para fins comparativos e análise das ligações formadas no processo de síntese do catalisador. Na Figura 13 são apresentados os difratogramas obtidos para essas amostras. Nota-se que o pico que antes era observado em torno de 2θ igual a 30° não se apresenta, o que significa que não há a presença da espécie FeNb_2O_6 nas misturas físicas. Pode-se dizer, portanto, que ocorre uma interação entre o metal e o suporte após o preparo do catalisador.

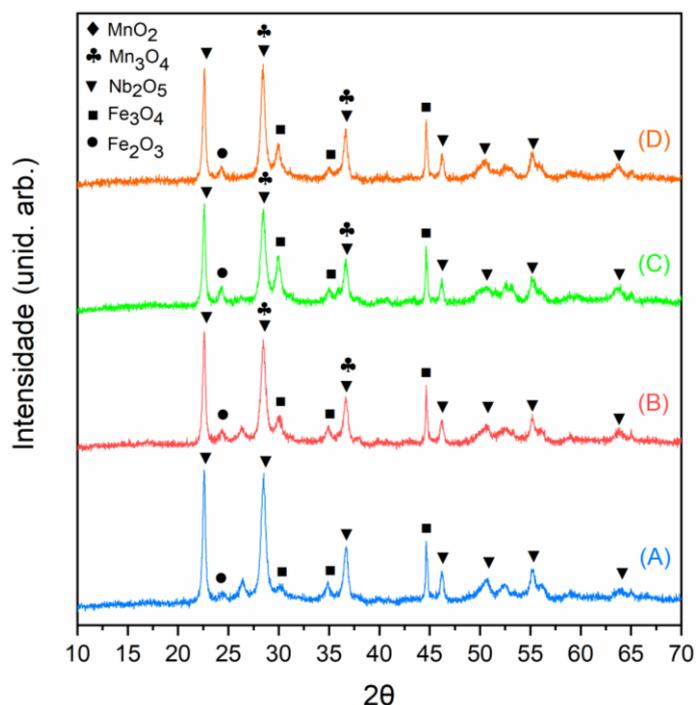
Figura 13 – Padrões de difração de raios-X das misturas físicas das espécies que compõem o catalisador, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb₂O₅, (B) 1Mn-15Fe/Nb₂O₅, (C) 3Mn-15Fe/Nb₂O₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb₂O₅.



Fonte: O autor.

Os padrões de difração de raios-X das amostras passivadas podem ser encontrados na Figura 14. Nota-se uma grande diferença nos picos da amostra calcinada, visto que, a amostra passivada simula um catalisador “ativado”. Portanto, muitas espécies aparecem reduzidas, como no caso do Fe₃O₄, e do Mn₃O₄, e as espécies que antes estavam oxidadas, praticamente não aparecem, com exceção do pico de Fe₂O₃ em 2θ igual a 24°.

Figura 14 – Padrões de difração de raios-X das amostras passivadas, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb₂O₅, (B) 1Mn-15Fe/Nb₂O₅, (C) 3Mn-15Fe/Nb₂O₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb₂O₅.



Fonte: O autor.

Para os cálculos dos diâmetros de partícula de Fe₂O₃, utilizou-se o pico de 2θ igual a 33°, e aplicou-se a equação 34. Os resultados podem ser encontrados na Tabela 4. Observa-se que o diâmetro das partículas nas misturas físicas são maiores que nos catalisadores calcinados, o que indica que as partículas no catalisador estão bem dispersas.

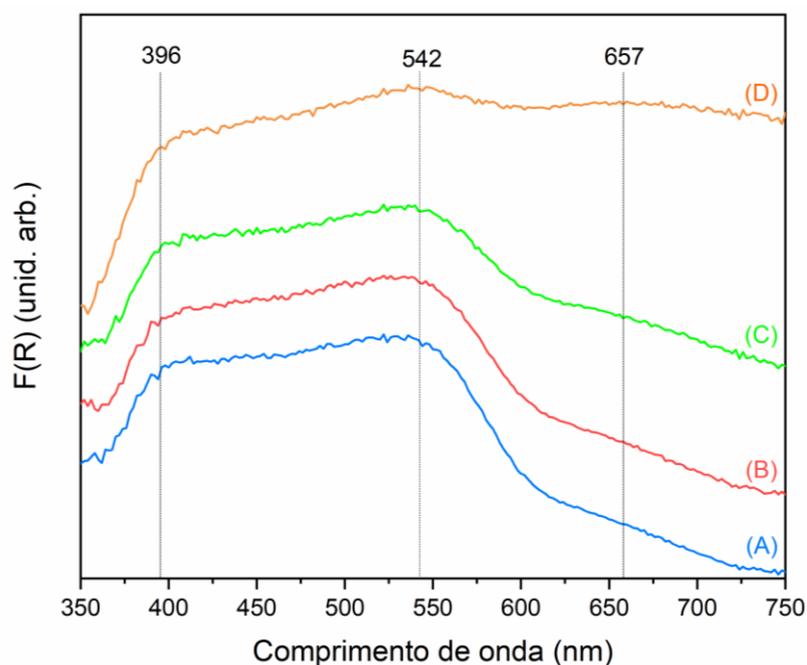
Tabela 4 – Tamanho das partículas de óxido de ferro presentes nos catalisadores.

Catalisadores	Tamanho de partícula Fe ₂ O ₃ (nm)		Tamanho de partícula Fe ₃ O ₄ (nm)
	Calcinados	Mistura física	
5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	20,3	24,1	42,0
3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	24,0	23,2	42,0
1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	22,0	24,1	49,7
15Fe/Nb ₂ O ₅	20,0	24,1	36,4

Os espectros de Uv-Vis dos catalisadores calcinados estão presentes na Figura 15, onde foi utilizado o Nb₂O₅ como “branco”. Os gráficos apresentados indicam que o Fe₂O₃ possui

uma alta absorção na região do visível. É possível perceber duas fortes absorções que ocorrem em 400 nm e em 550 nm características das transições $t_1 \rightarrow t_2$ e $t_1 \rightarrow t_e$ do íon Fe^{3+} . Também é observado que o aumento do teor de manganês contribui para o aumento de uma banda localizada a aproximadamente 650 nm, que é característico de transições d-d do Mn(IV) (SONG, 2018 e ZHAO, 2019).

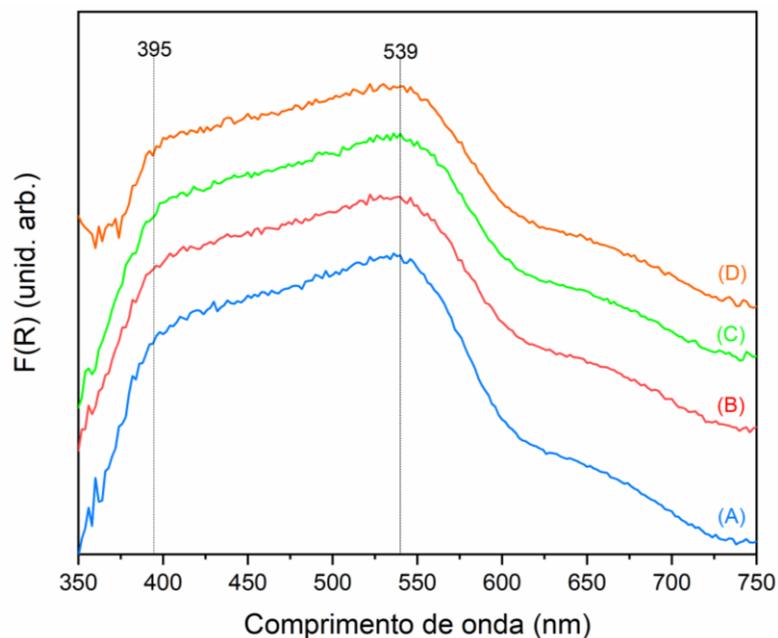
Figura 15 – Espectros UV-Vis dos catalisadores calcinados, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb₂O₅, (B) 1Mn-15Fe/Nb₂O₅, (C) 3Mn-15Fe/Nb₂O₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb₂O₅.



Fonte: O autor.

Os gráficos de UV-vis das misturas físicas, encontradas na Figura 16, apresentaram um perfil muito semelhante ao dos catalisadores. Uma notável diferença, é que não há um “ombro” referente ao manganês (660 nm). Isso provavelmente acontece por conta de que a interação suporte-promotor nos catalisadores facilita na transição do manganês, e na mistura física as transições do ferro são mais intensas, de forma que as transições do manganês sejam difíceis de serem observadas.

Figura 16 – Espectros UV-Vis das misturas físicas das espécies que compõem o catalisador, onde (A) representa o catalisador 15Fe/Nb₂O₅, (B) 1Mn-15Fe/Nb₂O₅, (C) 3Mn-15Fe/Nb₂O₅ e (D) 5Mn-15Fe/Nb₂O₅.

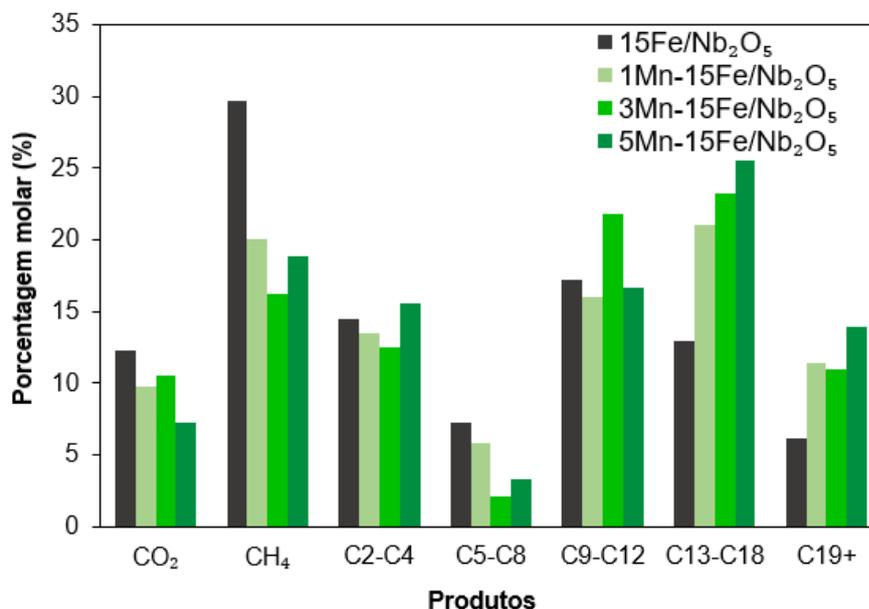


Fonte: O autor.

5.2. Teste catalítico

A seletividade dos catalisadores aplicados na SFT à 250 °C, 20 bar e 1600 h⁻¹ de GHSV estão presentes na Figura 17. A seletividade para os produtos obtidos na SFT demonstra que a presença do manganês como fase promovida em catalisador de ferro reduz a formação de metano (CH₄) (de aproximadamente 30% em 15Fe/Nb₂O₅ para aproximadamente 16% em 1Mn-15Fe/Nb₂O₅) e para dióxido de carbono (CO₂). Além disso, há um aumento da seletividade para hidrocarbonetos pesados (C5+).

Figura 17 – Gráfico de seletividade na reação de Fischer-Tropsch à 250 °C, 20 bar e GHSV = 1600 h⁻¹.



Fonte: O autor.

Outras condições reacionais foram testadas a fim de se obter mais informações relacionadas aos catalisadores. A Tabela 5 mostra os resultados catalíticos realizados a 250 °C e utilizando 20 bar de pressão.

Tabela 5 – Resultados dos testes catalíticos realizados à 250 °C e 20 bar de pressão.

Catalisador	GHSV (h ⁻¹)	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)					Razão Olefina/Parafina
			CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	Oxigenados	
15Fe/Nb ₂ O ₅	500	31	11.9	27.5	13.0	44.4	3.2	0,44
	1600	13	12.3	29.7	14.5	40.4	3.1	0,38
1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	500	32	8.8	17.9	10.5	59.9	2.9	0,75
	1600	11	9.8	20.1	13.5	54.2	2.4	0,73
3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	500	31	8.6	14.3	11.5	63.1	2.5	1,9
	1600	9	10.5	16.2	12.5	58.2	2.6	1,8
5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	500	27	8.5	16.5	14.3	58.0	2.7	1,5
	1600	14	7.2	18.8	15.6	55.5	2.9	1,3

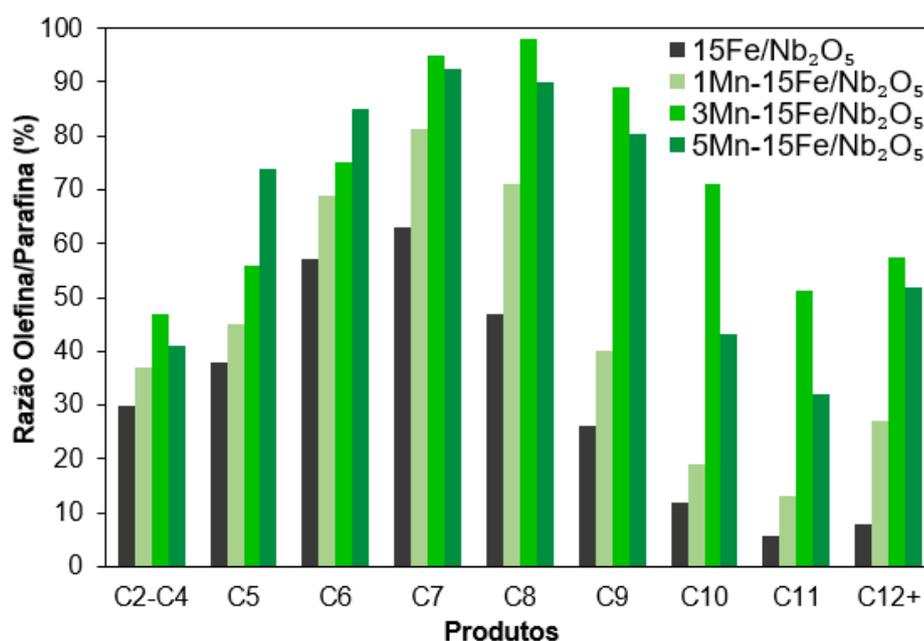
Percebe-se que, um GHSV menor implica em maiores valores de conversão. Isso ocorre pois um menor GHSV implica em um fluxo de gás de síntese de entrada menor, e, portanto, os

reagentes ficam em contato com o catalisador por mais tempo, melhorando a eficiência da reação. Além disso, nota-se que o manganês proporciona um aumento na razão de olefina/parafina dos produtos, o que gera um maior valor agregado a eles.

Esses resultados indicam que como o manganês é um promotor doador de elétrons, esse facilita a adsorção dissociativa de CO, o que leva a um aumento da probabilidade de crescimento de cadeia e, em consequência, leva a formação de hidrocarbonetos mais pesados.

A Figura 18 apresenta a distribuição da razão olefina/parafina dos produtos obtidos do teste catalítico realizado à 250 °C, 20 bar de pressão e 1600 h⁻¹ de GHSV.

Figura 18 – Gráfico da razão olefina/parafina dos produtos obtidos na reação de Fischer-Tropsch à 250 °C, 20 bar e GHSV = 1600 h⁻¹.



Observa-se que o catalisador contendo apenas ferro possui uma produção de olefinas razoável, especialmente para hidrocarbonetos de 6 a 8 carbonos. A adição do manganês, no entanto, aumenta expressivamente a quantidade relativa de olefina produzida, e aumenta a faixa carbônica ótima (de 7 a 9 carbonos no catalisador com 3% de manganês).

Também foram realizados testes catalíticos à 275 °C para avaliar a influência da temperatura na reação de Fischer-Tropsch (Tabela 6).

Tabela 6 – Resultados dos testes catalíticos realizados à 275 °C e 20 bar de pressão.

Catalisador	GHSV (h ⁻¹)	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)				Razão Olefina/Parafina	
			CO ₂	CH ₄	C2-C4	C5+ Oxigenados		
15Fe/Nb ₂ O ₅	500	48	19,6	32,1	19,4	21,4	7,5	0,42
	1600	20	23,6	34,5	16,4	17,7	7,8	0,38
1Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	500	49	13,8	20,3	26,4	32,8	6,7	0,74
	2500	18	14,4	29,2	27,6	21,9	6,9	0,71
3Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	500	48	12,9	21,3	26,4	32,7	6,7	1,5
	2700	16	13,4	24,1	29,8	25,3	7,4	1,2
5Mn-15Fe/Nb ₂ O ₅	500	45	13,5	23,5	25,6	30,9	6,5	1,3
	1600	20	19,2	27,0	26,4	19,2	8,2	0,9

Percebe-se que houve um aumento de conversão com o aumento de temperatura quando se compara as mesmas velocidades espaciais horária do gás. Porém, nota-se que a seletividade para hidrocarbonetos mais pesados foi diminuída e houve um aumento na seletividade para CO₂ e metano. Isso ocorre pois a reação de formação de hidrocarbonetos pesados é exotérmica, ou seja, libera calor, e, portanto, é favorecida em temperaturas menores.

6 CONCLUSÕES

Os catalisadores preparados apresentaram uma fase cristalina característica do niobato de ferro (FeNb_2O_6) que pode indicar uma fase ativa na SFT. A área superficial do catalisador aumentou com a adição do ferro, e diminuiu proporcionalmente à quantidade de manganês adicionada. As análises de fluorescência de raios-X indicaram que os catalisadores foram sintetizados com as quantidades esperadas.

O tamanho das partículas de ferro nos catalisadores calcinados foram menores que nas misturas físicas, o que indica que o método de preparação foi eficiente na dispersão da fase metálica no suporte.

Os catalisadores foram bem desenvolvidos, evidenciado pelas técnicas de caracterização empregadas no trabalho, e apresentaram seletividade dentro do desejado para a SFT, uma vez que foi favorecido a formação de cadeias hidrocarbônicas na faixa da gasolina ($\text{C}_5\text{-C}_{12}$), do querosene ($\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$), do diesel ($\text{C}_{16}\text{-C}_{19}$) e parafinas (C_{19+}).

Foi possível concluir que a síntese de hidrocarbonetos pesados se trata de uma reação exotérmica, no qual é favorecida em temperaturas menores e há uma grande liberação de calor.

A diminuição da vazão de entrada de gás de síntese favorece a conversão de CO e a formação dos produtos desejados, visto que o mesmo tem um tempo maior de contato com o catalisador, facilitando o crescimento da cadeia.

A adição de manganês em catalisadores de ferro aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch acrescenta claros efeitos na redução da formação de CH_4 e CO_2 , aumento da seletividade para C_{5+} , distribuição dos produtos e aumento na proporção olefina/parafina. Desse modo, este trabalho abre espaço para estudos futuros visando a isomerização desses produtos para produção de bioquerosene a partir de catalisadores/rotas industriais mais seletivas.

7 PRÓXIMAS ETAPAS E SUGESTÕES

Avaliar o desempenho dos promotores de cobre e potássio em catalisadores contendo manganês em $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$, visando a redução na produção de metano e de gás carbônico (CO_2), e o aumento da conversão de monóxido de carbono (CO).

REFERÊNCIAS

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA PE, **World Energy Outlook 2018: Perspectivas energéticas globais a longo prazo**. Rio de Janeiro: EPE, 2019

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2022. **Relatório de síntese**. Rio de Janeiro: EPE, 2022

ZIOLKOWSKA, Jadwiga R. Biofuels technologies: An overview of feedstocks, processes, and technologies. **Biofuels for a More Sustainable Future**. Editora Elsevier, 2019. P. 1-14

SANTOS, W. S. Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na síntese de Fischer-Tropsch. **Dissertação mestrado química**, 2012.

SILVA, U. A. R. Investigação de catalisadores de ferro suportados em óxido de nióbio dopados com potássio e/ou cobre na reação de Fischer-Tropsch. **Tese doutorado biocombustíveis**, 2019.

WOLKE, F. HU, Y., SCHMIDT, M. KORUP, O., HORN, R., REICHEL, E., ...MICHAELIS, A. Spatially-resolved reaction profiles in Fischer-Tropsch synthesis – influence of operating conditions and promotion for iron-based catalysts. **Catalysis Communications**, 158, 106335, 2021.

STRANGES, ANTHONY N. A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926-45. **Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis**, v. 163, p. 1-2, 2007.

LYU, S., WANG, L., LI, Z. et al. Stabilization of ϵ -iron carbide as high-temperature catalyst under realistic Fischer-Tropsch synthesis conditions. **Nature Communications** 11, 2020.

KHODAKOV, A. Y., CHU, W. & FONGARLAN, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. **Chemical Reviews**. 107, 1692–1744, 2007.

CHENG, K. et al. Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons. **Advances in catalysis**. 60, 125–208, 2017.

DRY, M. E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process – a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 43-50, 2001

RAUCH R, KIENNEMANN A, SAUCIUC A. Fischer-tropsch synthesis to biofuels (BtL process). **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**; 2013

KWACK S. H., BAE J. W., PARK M. J., et al. Reaction modeling on the phosphorous-treated Ru/Co/Zr/ SiO₂ Fischer-Tropsch catalyst with the estimation of kinetic parameters and hydrocarbon distribution. **Fuel**, 90:1383-94, 2011.

MOUSAVI, Shabbir. Et al. Generalized Kinetic Model for Iron and Cobalt based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts: Review and Model Evaluation. **Applied Catalysis A: General**, v. 506, p. 57-66, 2015.

SILVA, J. B. et al. Caracterização de Materiais Catalíticos. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, 2008.

RAMOS, A. L. D. et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química nova**, Vol 34, N. 10, 1704-1716, 2011.

SUOPAJÄRVI, H., PONGRÁCZ, E.FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, n. 0, p. 511-528, 2013.

BATIDZIRAI, B., MIGNOT, A. P. R., SCHAKEL, W. B., JUNGINGER, H. M.FAAIJ, A. P. C. Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. **Energy**, v. 62, n. 0, p. 196-214, 2013

PATEL, B., GAMI, B.BHIMANI, H. Improved fuel characteristics of cotton stalk, prosopis and sugarcane bagasse through torrefaction. **Energy for Sustainable Development**, v. 15, n. 4, p. 372- 375, 2011.

LEVENDIS, Y. A., JOSHI, K., KHATAMI, R.SAROFIM, A. F. Combustion behavior in air of single particles from three different coal ranks and from sugarcane bagasse. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 3, p. 452-465, 2011.

REZVANI, J. H., GRIVANI G. H., MIRZAEI A. A. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over new Co/Ce bimetallic catalysts derived from dipicolinate and carbonyl metal complexes. **Journal of Inorganic Organometallic Polymers Materials**, 25:1169–82, 2015.

YIJUN L., THEO L. Influence of the feed gas composition on the Fischer-Tropsch syntheses in commercial operations. **Journal of Natural Gas Chemistry**, 16:329e41, 2007.

WANG Y. N., YANG J., XIANG H. W. et al. Kinetics modelling of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Cu-K catalyst. **Fuel**, 82:195e213, 2003.

CHIN Y., HU J., CAO C. et al.. Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor. **Catalysis Today**, 110 p. 47-52, 2005.

SPATH P. L., DAYTON D. C. Preliminary screening e technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. **National Renewable Energy Laboratory**; p. 60-107, 2003.

RAUCH R., KIENNEMANN A., SAUCIU A. Fischer-tropsch synthesis to biofuels (BTL process). **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**; 2013.

RYTTER E., TSAKOUMIS N., HOLMEN A. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, 261, p. 3-16, 2016.

KEYVANLOO K., LANHAM S. J., HECKER W. C. Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt: effect of temperature on CO and H₂ on silica-stabilized alumina. **Catalysis Today**, 261, p.67-74, 2016.

VAN DIJK HAJ. The Fischer-Tropsch synthesis: a mechanistic study using transient isotopic tracing, Ph.D. Dissertation, **Technische Universiteit Eindhoven**, Eindhoven, the Netherlands, 2001.

BASHA, O. M., SEHABIAGUE, L., ABDEL-WAHAB, A., & MORSI, B. I. Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Bubble Column Reactors: Experimental Investigations and Modeling – A Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 13(3), 2015.

CIOBICA, I. M., KRAMER, G. J., GE, Q., et al. Mechanisms for chain growth in Fischer-Tropsch synthesis over Ru(0001), **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 2, p. 136-144, 2002

NAKHAEI POUR, A., KHODABANDEH, H., IZADYAR, M., & HOUSAINDOKHT, M. R. Detailed kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on a precipitated iron catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 111(1), 29–44, 2013.

TODIC, B., BHATELIA, T., FROMENT, G. F., MA, W., JACOBS, G., DAVIS, B. H., & BUKUR, D. B. Kinetic Model of Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor on Co-Re/Al₂O₃ Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52(2), 669–679, 2013.

CHENG, Y., QIAO, M., & ZONG, B. Fischer-Tropsch Synthesis. **Encyclopedia of Sustainable Technologies**, 403–410, 2017.

YANG, H., ZHANG, C., GAO, P., WANG, H., LI, X., ZHONG, L., ... SUN, Y. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. **Catalysis Science & Technology**, 7(20), 4580–4598, 2017.

HINCHIRANAN, S. ZHANG, Y., NAGAMORI, S. Et al. TiO₂ promoted Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**, Vol. 89, N. 4, 455-459, 2008.

FÖRTSCH, D., PABST, K., GROB-HARDT, E. The product distribution in Fischer-Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations. **Chemical Engineering Science**, 138, 333–346, 2015.

SCHULZ H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, 186:3-12, 1999.

TU J., DING M., ZHANG Y., Li Y, et al. Synthesis of Fe₃O₄-nanocatalysts with different morphologies and its promotion on shifting C₅₊ hydrocarbons for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Communication**, 59:211-5, 2015.

TODIC B., NOWICKI L., NIKACEVIC N. et al. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: effect of process conditions. **Catalysis Today**, 261:28-39, 2016.

SARTIPI S., MAKKEE M., KAPTEIJN F. et al. Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: a review. **Catalysis Science & Technology**, 4:893-907, 2014.

BADOGA, S., KAMATH, G., DALAI, A. Effects of promoters (Mn, Mg, CO and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst. **Applied Catalysis A, General**, 607, 2020

MONTE, D. M., VIZCAÍNO, A. J., DUFOUR, J. et al. Effect of K, Co and Mo addition in Fe-based catalysts for aviation biofuels production by Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**, 194, 2019

LI, J., CHENG, X., ZHANG, C. et al. Comparative study of Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis catalysts promoted with Strontium or Potassium. **Catalysis Letters**, 146:2574-2584, 2016.

LI, S. et al. Promoted Iron-Based catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties. **Journal of Catalysis**, 206, 202-217, 2002.

YAN, F., QIAN, W., SUN, Q., ZHANG, H., YING, W., FANG, D. Product distributions and olefin-to-paraffin ratio over an iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **React Kinet Mech Catal**, 113:471-485, 2014.

FU, T., LI, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Science**, 135, 3-20, 2015.

SURISSETTY, V. R., DALAI, A. K., & KOZINSKI, J. Alkali-Promoted Trimetallic Co-Rh-Mo Sulfide Catalysts for Higher Alcohols Synthesis from Synthesis Gas: Comparison of MWCNT and Activated Carbon Supports. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49(15), 6956-6963, 2010.

CARLOS G. O. BRUZIQUESIA , JOSE GABRIEL BALENAA , MÁRCIO CÉSAR PEREIRAB , ADILSON C. SILVAC E LUIZ C. A. OLIVEIRA. Nióbio: Um elemento químico estratégico para o Brasil. **Quimica Nova**, Vol. 42, No. 10, 1184-1188, 2019

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

SCHMAL, M., ARANDA, D. A. G., SOARES, R. R. et al., "A study of the promoting effect of noble metal addition on niobia and niobia alumina catalysts", **Catalysis Today**, v. 57, n. 3, pp. 169-176, 2000

KO, E. I., HUPP, J. M., ROGAN, F. H. et al., "Preparation, reduction and chemisorption behavior of niobia-supported nickel catalysts, **Journal of catalysis**, v. 84, pp. 85-94, 1983

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**, 20(4), 1313–1323, 2014.

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

SHI, B.F., ZHANG, Z.P., LIU, Y.T., SU, J.J., LIU, X.L., LI, X.N., WANG, J.H., ZHU, M.H., YANG, Z. X., XU, J., HAN, Y.F. Promotional effect of Mn-doping on the structure and performance of spinel ferrite microspheres for CO hydrogenation. **J. Catal.** 381, 150–162, 2020.

LI, T.Z., WANG, H.L., YANG, Y., XIANG, H.W., LI, Y.W. Effect of manganese on the catalytic performance of an iron-manganese bimetallic catalyst for light olefin synthesis. **J. Energy Chem.** 22, 624–632, 2013.

LI, T.Z., YANG, Y., ZHANG, C.H., AN, X., WAN, H.J., TAO, Z.C., XIANG, H.W., LI, Y.W., YI, F., XU, B.F. Effect of manganese on an iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst prepared from ferrous sulfate. **Fuel** 86, 921–928, 2007.

CHEN, B.X., ZHANG, X.X., CHEN, W.Y., WANG, D., SONG, N., QIAN, G., DUAN, X.Z., YANG, J., CHEN, D., YUAN, W.K., ZHOU, X.G. Tailoring of Fe/MnK-CNTs composite catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins from syngas. **Ind. Eng. Chem. Res.** 57, 11554–11560, 2018.

LIU, Y., LU, F., TANG, Y., LIU, M., TAO, F. F., & ZHANG, Y. Effects of Initial Crystal Structure of Fe₂O₃ and Mn Promoter on Effective Active Phase for Syngas to Light Olefins. **Applied Catalysis B: Environmental**, 118219.Z, 2019.

TAO, Z., YANG, Y., WAN, H., LI, T., AN, X. XIANG, H., LI, Y. Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst, **Catal Lett**, 114 161-168, 2007.

GONÇALVES, T. D., CAXITO, F. Manganês. Centro de Pesquisas Manoel Teixeira da Costa. UFMG, 2016.

HARRIS, D. Quantitative Chemical Analysis. **Freeman and Company**, . 8^a ed. Nova York: W. H., 2010.

ZIELIŃSKI, J., Zglinicka, I., Znak, L., & Kaszkur, Z. Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, 381(1-2), 191–196, 2010.

ZHANG, K., YU, F., ZHU, M., DAN, J., WANG, X., ZHANG, J., & DAI, B. Enhanced Low Temperature NO Reduction Performance via MnO_x-Fe₂O₃/Vermiculite Monolithic Honeycomb Catalysts. **Catalysts**, 8(3), 100, 2018.

DZIMBER-MALCIC, V., BARBARIX-MIKOCEVIC, Z., ITRIC, K. Kubelka-Munk Theory in describing optical properties of paper (I). **The. Vjesn.** 18, 117-124, 2011.

ASFORA, K. V. Fluorescência de raios-x por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências Nucleares) - **Universidade Federal De Pernambuco**, Recife, 2010.

LIU, L.; ZHAO, L.; SUN, H.; Simulation of NH₃ Temperature-programmed Desorption Curves using an ab Initio Force Field. **Journal of Physical Chemistry**, C. 113, 2019.

SONG, Z.-L., DAI, X., LI, M., TENG, H., SONG, Z., XIE, D., & LUO, X. Biodegradable nanoprobe based on MnO₂ nanoflowers and graphene quantum dots for near infrared fluorescence imaging of glutathione in living cells. **Microchimica Acta**, 185(10), 2018.

ZHAO, X.-E., ZUO, Y.-N., QU, X., SUN, J., LIU, L., & ZHU, S. Colorimetric determination of the activities of tyrosinase and catalase via substrate-triggered decomposition of MnO₂ nanosheets. **Microchimica Acta**, 186(12), 2019.

APÊNDICE A – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As condições da coluna e dos detectores para calibração precisam ser as mesmas para a análise dos produtos da reação, pois qualquer fator diferente como: temperatura do injetor, temperatura do detector, programação do forno ou até o valor da corrente podem alterar o tempo de retenção da amostra na coluna ou ter uma diferença nas áreas obtidas. E essas condições devem ser suficientes para separar os componentes injetados com o propósito de identificar e integrar cada pico resultante.

Para determinar as condições ideais, fez-se um teste reacional para saber se as condições preestabelecidas eram suficientes para separar os reagentes. O teste confirmou que as condições utilizadas conseguiram separar bem todos os componentes que serão analisados. As condições dos detectores estão apresentadas nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Condições do detector do tipo FID.

Temperatura do injetor (°C)	250
Temperatura do detector (°C)	250
Faixa [10 [^]]	3
Pressão da coluna (kPa)	-
Vazão da coluna (mL/min)	-
Velocidade linear (cm/s)	-
Vazão total (mL/min)	20
Razão de split (1:X)	-1
Tempo de amostragem	-

Tabela 8 - Condições do detector do tipo TCD.

Temperatura do detector (°C)	250
Faixa [10 [^]]	0
Polaridade	+
Corrente	70

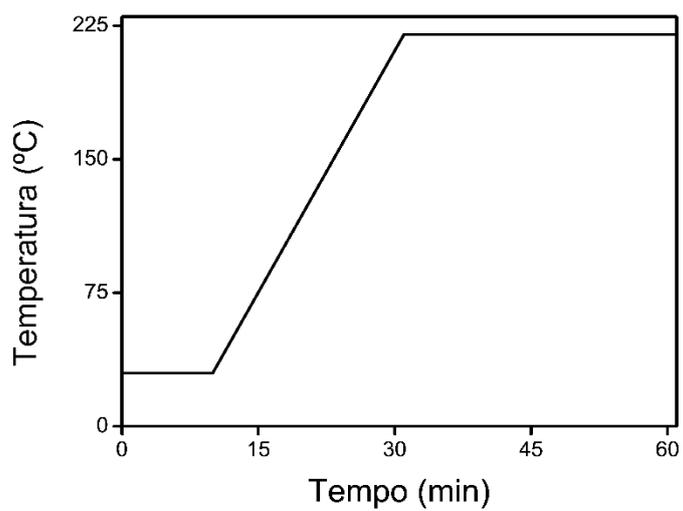
O forno foi programado conforme a tabela 9.

Tabela 9 - Programação do forno do cromatógrafo para os produtos gasosos.

	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial	-	30	12
1	10	220	30

Tempo Total: 61 min.

Figura 19 - Rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo para os produtos gasosos.



Fonte: O autor.

O tempo entre as injeções é de 70 minutos, pois deve-se esperar a temperatura do forno voltar para temperatura inicial de 30 °C.