



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DIOGO PIMENTEL DE SÁ DA SILVA

**ESTUDO DE CATALISADORES DE FERRO PROMOVIDOS COM POTÁSSIO OU
MANGANÊS E SUPORTADOS EM PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO SBA-15
E SBA-16 APLICADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Uberlândia – MG

2023

DIOGO PIMENTEL DE SÁ DA SILVA

**ESTUDO DE CATALISADORES DE FERRO PROMOVIDOS COM POTÁSSIO OU
MANGANÊS E SUPTADOS EM PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO SBA-15
E SBA-16 APLICADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

Uberlândia – MG

2023

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

S586 Silva, Diogo Pimentel de Sá da, 1994-
2023 ESTUDO DE CATALISADORES DE FERRO PROMOVIDOS COM POTÁSSIO OU MANGANÊS E SUPORTADOS EM PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO SBA-15 E SBA-16 APLICADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH [recurso eletrônico] / Diogo Pimentel de Sá da Silva. - 2023.

Orientador: Ricardo Reis Soares.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.44>
Inclui bibliografia.

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

CDU: 66.0

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
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 02/2023, PPGEQ				
Data:	8 de fevereiro de 2023	Hora de início:	08:45	Hora de encerramento:	11:45
Matrícula do Discente:	12112EQU005				
Nome do Discente:	Diogo Pimentel de Sá da Silva				
Título do Trabalho:	Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores de ferro promovidos e suportados em peneiras moleculares do tipo SBA-15 e SBA-16 aplicados na síntese de Fischer-Tropsch				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de catalisador e processo para a síntese de Fischer-Tropsch a alta temperatura				
ODS-ONU:	ODS 7 - Energia Limpa e Acessível; ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura; ODS 13 - Ação contra a mudança global do clima; ODS 17 - Parcerias e Meios de Implementação				

Reuniu-se no Auditório Giulio Massarani, Sala 1K228 da Faculdade de Engenharia Química, Bloco 1K, UFU *Campus* Santa Mônica, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Fabio Souza Toniolo - COPPE/UFRJ, Antônio Otávio de Toledo Patrocínio - IQ/UFU e Ricardo Reis Soares - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, explicou que a defesa era de caráter fechado devido ao processo de patenteamento dos resultados e estar relacionada ao projeto BioValue, 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 presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado

O título da Dissertação foi modificado, intitulado-se agora "Estudo de catalisadores de ferro promovidos por Mn e/ou K suportados em peneiras moleculares do tipo SBA-15 e SBA-16 aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch".

Foi esclarecido pelo presidente da banca que as correções sugeridas seriam realizadas para homologação junto à Biblioteca após depósito da Patente.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

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 09/02/2023, às 11:08, 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 **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/02/2023, às 11:18, 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 **Fabio Souza Toniolo, Usuário Externo**, em 09/02/2023, às 12:55, 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, informando o código verificador **4253847** e o código CRC **E0E7A90D**.

A primeira condição para modificar a realidade consiste em conhecê-la.

Eduardo Galeano

AGRADECIMENTOS

A Deus e a todos os seres de luz que me guiaram durante a condução desse trabalho e, desde a minha existência nesse plano terrestre.

A toda minha família, em especial a minha mãe Virgínia Maria e a minha tia Christina Maria, por todo apoio, dedicação, suporte e amor que me deram a vida toda.

Ao meu orientador Prof^o. Dr^o. Ricardo Reis pela paciência, apoio e orientação durante o desenvolvimento desta dissertação.

A banca examinadora com contribuições relevantes a este trabalho, nomeadamente aos professores Dr^o Antônio Otávio e Dr^o Fabio Toniolo.

Aos colegas do Grupo de Processos Catalíticos e Termoquímicos (GPCatT) por toda ajuda, incentivo, suporte, amizade e colaboração na realização deste trabalho, especialmente a Hídila Souza, Gabriel Garcia, Ana Gabriela, Ivan Pedro, Naiara Telis e Vitor José.

Ao Grupo Fischer-Tropsch por estarem sempre disponíveis na condução experimental das reações e calibrações realizadas neste trabalho, o qual tenho muito a agradecer a Hídila Souza, Gabriel Garcia e Ana Gabriela.

Às minhas amigas de mestrado, Mayara Teixeira, Mayra Thomas, Daniela Aparecida e Rayelle Caroline, por tornarem essa experiência incrível, construtiva e enriquecedora, além de todo apoio, amizade e incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) por toda ajuda, amizade, colaboração, suporte técnico e científico, especialmente o Bruno José, Julyane Rocha, Thaís Ribeiro e Elisa Sena.

Aos meus amigos do grupo Titanic agradeço o companheirismo, incentivo, suporte, amizade e por estarem comigo em todos os momentos, bons e ruins, especialmente a Andreza Perdigão, Mariany Barros e o Alef Tenório.

Ao Lucas Carvalho, Sarah Arvelos e Anderson Selton pelo incentivo, amizade, conselhos, diagramações, conversas e trocas de conhecimentos, muito obrigado.

Aos técnicos Roni Marcos nas realizações das análises de difração de raios-X e termogravimétricas, ao Magayver Portela pelas imagens de MEV-EDS e ao Rafael Ramos na condução das análises de FRX.

Ao CNPQ (processo número 130344/2021-4) pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e para a minha formação enquanto profissional e pessoal.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS -----	I
LISTA DE TABELAS -----	IV
RESUMO -----	V
ABSTRACT -----	VI
1. CAPÍTULO I -----	13
1.1 Introdução-----	13
1.2. Estrutura da dissertação-----	15
1.2.1. Capítulo II – Revisão Bibliográfica-----	15
1.2.2. Capítulo III – Materiais e Métodos-----	15
1.2.3. Capítulo IV – Influência de peneiras moleculares da família SBA em catalisadores de ferro para aprimorar a performance da síntese de Fischer-Tropsch-----	15
1.2.4. Capítulo V – Catalisadores à base de ferro promovidos e suportados em SBA-16 com alto desempenho na síntese Fischer-Tropsch e baixa seletividade de CO ₂ -----	16
1.2.5. Capítulo VI – Conclusão-----	16
2. CAPÍTULO II -----	19
2.1 Revisão bibliográfica-----	19
2.1.1. Introdução à síntese de Fischer-Tropsch-----	19
2.1.2. Histórico da síntese de Fischer-Tropsch e situação de mercado atual-----	21
2.1.3. Mecanismos da síntese de Fischer-Tropsch-----	24
2.1.3.1. <i>Mecanismo do carboneto</i> -----	24
2.1.3.2. <i>Mecanismo Enol</i> -----	26
2.1.3.3. <i>Mecanismo de inserção de CO</i> -----	27
2.1.4. Distribuição de produtos na SFT-----	28
2.1.5. Efeitos das condições de operação na SFT-----	30
2.1.5.1. <i>Reatores de Fischer-Tropsch</i> -----	31
2.1.6. Fatores chave para o projeto de catalisadores na SFT-----	34
2.1.6.1. <i>Fase ativa</i> -----	35
2.1.6.2. <i>Promotores</i> -----	37
2.1.6.3. <i>Suporte</i> -----	40

2.1.7.	SBA-15 -----	44
2.1.7.1.	<i>Catalisadores de Fe suportados na SBA-15 aplicados na SFT</i> -----	45
2.1.8.	SBA-16 -----	48
3.	CAPÍTULO III -----	61
3.1.	Materiais e Métodos -----	61
3.1.1.	Preparação dos catalisadores -----	61
3.1.1.1.	<i>Sínteses dos suportes mesoporosos (Capítulo 4)</i> -----	61
3.1.1.2.	<i>Deposição da fase ativa sobre os suportes mesoporosos (Capítulo 4)</i> -----	63
3.1.1.3.	<i>Promoção da fase ativa com K e Mn sobre o suporte SBA-16 (Capítulo 5)</i> --	66
3.1.2.	Caracterizações físico-químicas -----	67
3.1.2.1.	<i>Difratometria de raios-X (DRX)</i> -----	67
3.1.2.2.	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i> -----	69
3.1.2.3.	<i>Adsorção-dessorção de nitrogênio</i> -----	69
3.1.2.4.	<i>Redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR-H₂) e monóxido de carbono (TPR-CO)</i> -----	70
3.1.2.5.	<i>Dessorção à temperatura programada de monóxido de carbono (DTP-CO)</i> 72	
3.1.2.6.	<i>Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS)</i> -----	73
3.1.2.7.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> -----	73
3.1.3.	Testes catalíticos na síntese de Fischer-Tropsch -----	74
3.1.3.1	<i>Conversão de CO</i> -----	76
3.1.3.2.	<i>Seletividade para CH₄ e CO₂</i> -----	78
3.1.3.3.	<i>Seletividade para C₂, C₃, C₄ e C₅₊</i> -----	80
3.1.3.4.	<i>Seletividade para os hidrocarbonetos líquidos</i> -----	81
3.1.3.5.	<i>Velocidade espacial horária do gás</i> -----	81
3.1.3.6.	<i>Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)</i> -----	81
3.1.3.7.	<i>Taxa de reação e formação de produtos obtidos na síntese de Fischer-Tropsch</i> -----	82
3.1.3.8.	<i>Frequência de renovação</i> -----	85
4.	CAPÍTULO IV -----	87
4.1	Influência de catalisadores à base de ferro suportados em peneiras moleculares da família SBA sobre a atividade e a seletividade da síntese Fischer-Tropsch -----	87
4.1.1.	Introdução-----	87

4.1.2. Resultados e Discussões -----	89
4.1.2.1. <i>Propriedades físico-químicas dos catalisadores</i> -----	89
4.1.2.2. <i>Performance dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch</i> -----	97
5. CAPÍTULO V -----	105
5.1. Alto desempenho e baixa seletividade de CO ₂ na síntese Fischer-Tropsch por catalisadores à base de ferro sobre SBA-16-----	105
5.1.1. Introdução-----	105
5.1.2. Resultados e Discussões -----	108
5.1.2.1. <i>Propriedades físico-químicas dos catalisadores</i> -----	108
5.1.2.2. <i>Performance dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch</i> -----	122
6. CAPÍTULO VI-----	136
6.1. Conclusões -----	136
6.2. Sugestões para trabalhos futuros-----	137
APÊNDICES-----	138
APÊNDICE A. Condições cromatográficas-----	138
APÊNDICE B. Calibração dos produtos da fase gasosa e líquida -----	143
APÊNDICE C. Deconvolução dos resultados de TPR-H ₂ -----	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 — Esquema simplificado da conversão do gás de síntese em diferentes hidrocarbonetos obtidos através da síntese de Fischer-Tropsch.....	19
Figura 2.2 — Representação do mecanismo de inserção do carboneto, adaptado de [19].	25
Figura 2.3 — Representação do mecanismo enol, adaptado de [19].	26
Figura 2.4 — Representação do mecanismo de inserção de CO, adaptado de [19].	27
Figura 2.5 — Espectro de hidrocarbonetos produzidos durante a síntese de Fischer-Tropsch com a variação da probabilidade de crescimento da cadeia α , através do modelo ASF, adaptado de [5].	29
Figura 2.6 — Esquema de projetos de reatores comerciais para SFT (A) reator de leito de lama, (B) reator de leito fixo fluidizado multitubular, (C) reator de leito fluidizado circulante e (D) reatores de leito fluidizado fixo, adaptado de [45].	32
Figura 2.7 — Conceito triangular do projeto de catalisadores para SFT, adaptado de [14]. ...	34
Figura 2.8 — Conversão de monóxido de carbono sobre os catalisadores de ferro suportados em sílica promovida com diferentes promotores, adaptado de [57].	37
Figura 2.9 — Interação Cu e K em catalisadores de ferro, adaptado de [60].	39
Figura 2.10 — Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S [79].	42
Figura 2.11 — (A) Quantidade de artigos publicados no portal de periódicos da CAPES e (B) número de patentes depositadas na base do INPI e Derwent, no período de 1992 a março de 2021.	43
Figura 2.12 — Estrutura da sílica mesoporosa SBA-15: (a) esquema hexagonal e (b) imagem de corte transversal da microscopia eletrônica de transmissão (MET), adaptado de [87].	44
Figura 2.13 — Difratoograma típico da sílica mesoporosa SBA-15 (a) não calcinada e (b) calcinada, adaptado de [81].	45
Figura 2.14 — Representação da estrutura da sílica mesoporosa SBA-16, de Gobin [97].	48
Figura 2.15 — Difratoograma típico da sílica mesoporosa SBA-16 (a) não calcinada e (b) calcinada, adaptado de [82].	49
Figura 3.1 — Fluxograma da metodologia de síntese da SBA-15.	62
Figura 3.2 — Fluxograma da metodologia de síntese da SBA-16.	63
Figura 3.3 — Fluxograma da metodologia de deposição da fase ativa.	64

Figura 3.4 – Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da amostra 20Fe/SBA-16 sem calcinar apresentando o perfil de decomposição térmica do sal precursor de ferro no suporte.....	65
Figura 3.5 – Fluxograma da metodologia de deposição das fases ativa e promovida.....	66
Figura 3.6 – Diagrama esquemático da unidade multipropósito utilizada para as análises de TPR-H ₂ e TPR-CO.....	70
Figura 3.7 – Unidade experimental utilizada nos testes catalíticos da síntese de Fischer-Tropsch.....	75
Figura 4.1 – Difratomogramas de raios-X dos catalisadores: (A) na região de baixo e (B) alto ângulo, (C) reduzidos com hidrogênio e (D) ativados com gás de síntese.....	90
Figura 4.2 – (A,C) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (B,D) distribuição do tamanho dos poros BJH dos catalisadores calcinados.....	93
Figura 4.3 – Micrografias e mapa de composição elementar dos catalisadores calcinados...	94
Figura 4.4 – Análises de (A) TPR-H ₂ , (B) TPR-CO e (C) TPD-CO dos catalisadores de Fe.	96
Figura 4.5 – Resultados catalíticos: (A) conversão de CO (%) em função do tempo de reação, (B) seletividade de hidrocarbonetos na SFT e razão olefina/parafina entre C ₂ -C ₄ , (C) probabilidade de crescimento de cadeia estimado pelo α do ASF, (D) taxa de formação dos produtos líquidos e gasosos.	98
Figura 5.1 – Difratomogramas de raios-X na região de (A) baixo e (B) alto ângulo dos catalisadores calcinados.....	108
Figura 5.2 – Representação cúbica da estrutura (A) tridimensional e (B) bidimensional da SBA-16 e (C) projeção de uma gaiola com partículas de ferro dispersas aleatoriamente.....	109
Figura 5.3 – Padrões de DRX na região de alto ângulo dos catalisadores (A) reduzidos com hidrogênio e, em seguida, (B) ativados com gás de síntese.	112
Figura 5.4 – (A) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (B) distribuição do tamanho dos poros BJH dos catalisadores calcinados.....	114
Figura 5.5 – Micrografias e mapa de composição elementar dos catalisadores calcinados.	115
Figura 5.6 – Micrografias SBA-16, 20Fe/SBA-16, 1Mn-20Fe/SBA-16 e 1K-20Fe/SBA-16	117
Figura 5.7 – TPR-H ₂ dos catalisadores calcinados.....	118
Figura 5.8 – Perfis de carburação TPR-CO dos catalisadores calcinados.....	120
Figura 5.9 – Perfis TPD-CO dos catalisadores calcinados.....	121
Figura 5.10 – Dados da performance dos catalisadores na SFT sob baixas conversões de CO (em torno de 10 ± 1,5%) após atingir o estado estacionário em 36 h de reação.	123

- Figura 5.11** – Resultados catalíticos: (A) conversão de CO (%) em função do tempo de reação, (B) seletividade de hidrocarbonetos na SFT e razão olefina/parafina entre C₂-C₄, (C) probabilidade de crescimento de cadeia estimado pelo α do ASF, (D) taxa de formação dos produtos líquidos e gasosos. 125
- Figura 5.12** – Representação esquemática da cavidade da SBA-16 com diferentes teores de ferro aplicada na SFT. 126
- Figura 5.13** – Resultados catalíticos dos catalisadores xMn-20Fe/SBA-16 (x=1%, 3% e 5%): (A) seletividade de hidrocarbonetos na SFT e conversão de CO (B) probabilidade de crescimento de cadeia estimado pelo α do ASF, (C) taxa de formação dos produtos líquidos e gasosos e razão olefina/parafina e (D) teste de estabilidade em 90 h de reação. 127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 — Síntese de Fischer-Tropsch: plantas comerciais e em desenvolvimento.	23
Tabela 2.2 — Quadro comparativo entre as principais características dos catalisadores de Fe e Co empregados na SFT, adaptado de [7].....	36
Tabela 4.1 — Propriedades estruturais dos catalisadores calcinados.....	91
Tabela 4.2 — Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.....	94
Tabela 5.1 — Propriedades estruturais dos catalisadores calcinados.....	110
Tabela 5.2 — Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.....	115
Tabela 5.3 — Consumo de hidrogênio obtido a partir das análises de TPR-H ₂ e grau de redutibilidade (DOR) total das amostras calcinadas.	119

RESUMO

Esta pesquisa foi dividida em duas etapas, na primeira, o desempenho de diferentes promotores estruturais da família SBA (SBA-15 e SBA-16) com 20% em massa de ferro (Fe) foi avaliado na síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Na segunda etapa, sobre o melhor suporte estrutural, foram depositados altos teores de fase ativa (10%, 20% e 30% em massa), e o desempenho do potássio (K) e do manganês (Mn) como agentes promotores do Fe também foi examinado na reação de hidrogenação do CO. Na primeira etapa, as caracterizações físico-químicas realizadas evidenciaram que a elevada área superficial e o volume de poros da SBA-15 proporcionaram a formação de menores cristalitas de hematita (α -Fe₂O₃ em torno de 6,1 nm), aumentando assim a interação metal-suporte e favorecendo a cristalização da fase gama faiálica (γ -Fe₂SiO₄, silicato de ferro de elevada estabilidade térmica e mecânica). Desse modo, o catalisador 20Fe/SBA-16, com maior tamanho de cristalito de α -Fe₂O₃ (11,0 nm) e interação metal-suporte apropriada, exibiu maior conversão de CO (24,8%), seletividade para C₅₊ (61,0%), e menor produção de CH₄ (11,3%) e CO₂ (7,9%) em relação a 20Fe/SBA-15. Na segunda etapa, a avaliação do catalisador com diferentes proporções de ferro (Fe/SBA-16), não relatado na literatura para SFT, revelou que o teor de 20% em massa de fase ativa foi adequado para diminuir a interação metal-suporte e suprimir o bloqueio de poros em elevadas cargas de Fe. A promoção de 1% em massa de Mn no catalisador 20Fe/SBA-16 diminuiu a produção de CO₂ (de 7,9% para 4,3%), CH₄ (de 11,3% para 7,6%), e elevou a seletividade para o bioquerosene de aviação (hidrocarbonetos entre C₈-C₁₈), passando de 45,3% para 55,4%. Essa melhoria pode estar relacionada ao maior teor do carboneto Hägg, identificado como o sítio catalítico mais ativo para a SFT. Enquanto isso, a promoção de 1% em massa de K no catalisador de Fe elevou a seletividade para o CO₂ (de 7,9% para 14,7%) devido à maior atividade na reação de deslocamento gás-água. Portanto, este estudo concluiu que o catalisador promovido com 1% de Mn e 20% de Fe em massa suportado em SBA-16 foi o material mais ativo para a produção do bioquerosene de aviação associado a baixa seletividade para o CO₂.

Palavras-chave: Síntese de Fischer-Tropsch; catalisadores de ferro; manganês; potássio; peneiras moleculares; SBA-15; SBA-16.

ABSTRACT

This research was divided into two stages. In the first stage, the performance of different structural promoters from the SBA family (SBA-15 and SBA-16) with 20 wt.% of iron (Fe) was evaluated in the Fischer-Tropsch Synthesis (FTS). In the second stage, on the best structural support, high amounts of active phase (10%, 20%, and 30% wt.) were deposited, and the performance of potassium (K) and manganese (Mn) as promoters for Fe was also examined in the CO hydrogenation reaction. In the first stage, the physicochemical characterizations performed revealed that the high surface area and pore volume of SBA-15 led to the formation of smaller hematite crystallites (α -Fe₂O₃ around 6.1 nm), thereby increasing the metal-support interaction and favoring the crystallization of the gamma phase fayalite (γ -Fe₂SiO₄, a silicate of iron with high thermal and mechanical stability). Thus, the catalyst 20Fe/SBA-16, with a larger α -Fe₂O₃ crystallite size (11.0 nm) and appropriate metal-support interaction, exhibited higher CO conversion (24.8%), C₅₊ selectivity (61.0%), and lower production of CH₄ (11.3%) and CO₂ (7.9%) compared to 20Fe/SBA-15. In the second stage, the evaluation of the catalyst with different iron proportions (Fe/SBA-16), not reported in the literature for FTS, revealed that the 20 wt.% content of the active phase was suitable for reducing the metal-support interaction and suppressing pore blocking at high Fe loads. The promotion of 1 wt.% of Mn in the 20Fe/SBA-16 catalyst decreased CO₂ production (from 7.9% to 4.3%), CH₄ (from 11.3% to 7.6%), and increased selectivity for aviation bio-kerosene (hydrocarbons between C₈-C₁₈), rising from 45.3% to 55.4%. This improvement may be related to the higher content of Hägg carbide, identified as the most active catalytic site for FTS. Meanwhile, the promotion of 1 wt.% of K in the Fe catalyst increased selectivity for CO₂ (from 7.9% to 14.7%) due to higher activity in the water-gas shift reaction. Therefore, this study concluded that the catalyst promoted with 1 wt.% Mn and 20 wt.% Fe supported on SBA-16 was the most active material for aviation bio-kerosene production, associated with low selectivity for CO₂.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis; iron catalysts; manganese; potassium; molecular sieves; SBA-15; SBA-16.

1. CAPÍTULO I

1.1 Introdução

As crescentes preocupações com o esgotamento do petróleo estimularam o interesse mundial no desenvolvimento de processos industriais renováveis e sustentáveis para commodities e combustíveis petroquímicos importantes [1]. Nesse cenário, a rota tecnológica da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) tem se destacada no setor acadêmico e industrial, oferecendo uma abordagem economicamente eficiente e ambientalmente sustentável para converter o gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) em um amplo espectro de hidrocarbonetos (C₁ a C₁₀₀) e oxigenados superiores [1–3]. Como a SFT é uma reação central na utilização de várias fontes de carbono não petrolíferas (como carvão, gás natural e biomassa), o projeto de catalisadores de FT para ajustar a seletividade de hidrocarbonetos C₅₊ e maximizar a conversão do gás de síntese tem recebido grande notoriedade nos últimos anos [4–6].

Cobalto, rutênio, ferro e níquel são os metais mais ativos para a SFT, mas apenas ferro e cobalto são usados industrialmente [1]. Catalisadores à base de ferro têm sido amplamente utilizados no processo industrial de FT devido ao baixo custo, amplas condições de operação, distribuições flexíveis de produtos e tolerante a impurezas no gás de síntese (como enxofre, sódio e potássio). Além disso, são mais ativos na reação de deslocamento de gás-água e, por isso, são mais adequados para gás de síntese pobre em H₂ (como aqueles obtidos a partir da biomassa) [7–9]. No entanto, esses catalisadores apresentam baixa atividade e estabilidade e, portanto, muitos estudos recentes foram dedicados a contornar as desvantagens intrínsecas desses materiais, empregando diferentes promotores químicos e estruturais [1,10,11].

Os promotores químicos são metais que quando adicionados em pequenas quantidades (em torno de 1 a 5% em massa) podem melhorar a atividade e a seletividade de catalisadores heterogêneos através da mudança das propriedades estruturais, texturais e/ou eletrônicas da fase ativa [12]. Os metais alcalinos (e.g. Li, Na e K) têm sido relatado como excelentes promotores para aumentar a atividade e a seletividade para C₅₊ e suprimir a formação de metano devido a um maior teor de carbeto de ferro formados durante ativação (ϵ' -Fe_{2,2}C e χ -Fe₅C₂) e maior capacidade de acoplamento da ligação C–C [13,14]. Enquanto isso, metais de

transição (e.g. Ti e Mn) diminuem a formação de CO₂, CH₄ e aumentam a seletividade para C₅₊ isso sendo relacionada ao aumento de dispersão do precursor de ferro [9,15].

Um dos principais desafios associados ao uso do catalisador de ferro não suportado é sua degradação física, formando pequenos materiais particulados, que pode entupir o reator de leito fixo e formar depósitos carbonáceos indesejados, bloqueando os sítios ativos e desativando rapidamente o catalisador [7]. Para contornar essas desvantagens, óxidos metálicos como alumina, sílica, titânia e zircônia têm sido frequentemente utilizados como suportes estruturais para elevar a dispersão e a redutibilidade da fase ativa, fornecer resistência ao esmagamento, fratura e atrito [7,10]. Contudo, esses materiais apresentam uma maior tendência de formar óxidos mistos (como silicatos, aluminatos e titanatos de ferro) devido à maior interação metal-suporte, reduzindo assim a atividade do catalisador na SFT [1,12].

Nos últimos anos, sílicas mesoporosas têm ganhado notoriedade como suportes promissores para SFT pois oferecem um suporte neutro (suprimindo a formação de silicatos de ferro), podem favorecer a transferência de massa devido à difusão intraparticular mais eficiente o qual deve direcionar os produtos formados sobre uma estreita faixa do número de carbonos [16,17]. Sílicas mesoporosas da família SBA (do inglês *Santa Barbara Amorphous*) com tamanho de poros uniforme e ajustável, elevadas propriedades texturais, estabilidades hidrotérmica, térmica e mecânica provaram ser uma aposta de pesquisa promissora que abriu caminho para o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos na SFT [18–21]. Uma grande variedade de materiais da família SBA tem sido relatada na literatura como SBA-1 (*Pm3n*, cúbico), SBA-15 (*P6mm*, hexagonal) e SBA-16 (*Im3m*, cúbico) [20].

Cano e colaboradores [22] estudaram pela primeira vez catalisadores de Fe suportados em diferentes sílicas mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) para a SFT. Após a impregnação da fase ativa (em torno de 8% em massa), não houve alterações significativas nas propriedades estruturais e texturais desses suportes. No entanto, a SBA-15 devido ao maior volume e diâmetro de poros proporcionou um suporte mais adequado para formar maiores cristais de hematita (> 10 nm) em relação a MCM-41 (entre 3 a 10 nm). Os resultados catalíticos demonstraram que o catalisador Fe/SBA-15 em relação a Fe/MCM-41 exibiu maior conversão de CO (de 3% para 12%) e maior crescimento de cadeia C₅₊ (de 30% para 70%). Esses resultados indicam que a SFT é uma reação muito sensível à estrutura de poros do suporte e ao tamanho do cristalito de hematita.

Diante desse contexto, nesta dissertação foram avaliados o efeito de diferentes suportes mesoporosos da família SBA (nomeadamente SBA-15 e SBA-16) com a finalidade de examinar as propriedades estruturais e texturais desses materiais na redutibilidade, grau de dispersão, aglomeração das nanopartículas de hematita e, em seguida, o impacto dessas características na SFT. Posteriormente, sobre o melhor suporte estrutural foram depositados altos carregamentos de fase ativa (10%, 20% e 30% em massa) e o desempenho do potássio e do manganês enquanto agentes promotores de ferro também foram examinados na reação de hidrogenação do CO. Portanto, espera-se que o projeto de um catalisador com suporte estrutural, fase ativa e fase promovida otimizadas possam aprimorar a atividade e a seletividade catalítica para a SFT.

1.2. Estrutura da dissertação

Essa dissertação foi dividida em 4 capítulos, conforme descrito abaixo:

1.2.1. Capítulo II – Revisão Bibliográfica

Os avanços científicos e tecnológicos alcançados nos últimos 30 anos na síntese de Fischer-Tropsch para aumentar a atividade e a seletividade de hidrocarbonetos de elevada massa molecular foram temas estudados e discutidos neste capítulo.

1.2.2. Capítulo III – Materiais e Métodos

Neste capítulo foram descritos os materiais e as metodologias utilizadas no desenvolvimento experimental desta dissertação.

1.2.3. Capítulo IV – Influência de catalisadores à base de ferro suportados em peneiras moleculares da família SBA na síntese de Fischer-Tropsch

Neste capítulo, catalisadores de ferro suportados em SBA-15 e SBA-16 foram preparados através do método de impregnação úmida com 20% em massa de fase ativa com o

objetivo de avaliar as propriedades estruturais e texturais desses materiais na redutibilidade, grau de dispersão e aglomeração das nanopartículas de ferro e, em seguida, o impacto dessas características na SFT.

1.2.4. Capítulo V – Alto desempenho e baixa seletividade de CO₂ na síntese Fischer-Tropsch por catalisadores à base de ferro sobre SBA-16

Neste capítulo, a performance de catalisadores com diferentes concentrações mássicas de ferro sobre a SBA-16 nas proporções 10%, 20% e 30% em massa foram avaliadas na síntese de Fischer-Tropsch. Em adição, o desempenho do potássio e do manganês enquanto agentes promotores de ferro também foram examinados.

1.2.5. Capítulo VI – Conclusão

Neste capítulo foram sumarizadas as principais contribuições deste trabalho em relação aos resultados alcançados. Propostas para trabalhos futuros também foram listadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V.P. Santos, T.A. Wezendonk, J.J.D. Jaén, A.I. Dugulan, M.A. Nasalevich, H.-U. Islam, A. Chojecki, S. Sartipi, X. Sun, A.A. Hakeem, A.C.J. Koeken, M. Ruitenbeek, T. Davidian, G.R. Meima, G. Sankar, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6451. <https://doi.org/10.1038/ncomms7451>.
- [2] C. Wang, W. Fang, Z. Liu, L. Wang, Z. Liao, Y. Yang, H. Li, L. Liu, H. Zhou, X. Qin, S. Xu, X. Chu, Y. Wang, A. Zheng, F.-S. Xiao, Fischer-Tropsch synthesis to olefins boosted by MFI zeolite nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 17 (2022) 714–720. <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01154-9>.
- [3] S. Abelló, D. Montané, Exploring Iron-based Multifunctional Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: A Review, *ChemSusChem.* 4 (2011) 1538–1556. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100189>.
- [4] S. Lyu, L. Wang, J. Zhang, C. Liu, J. Sun, B. Peng, Y. Wang, K.G. Rappé, Y. Zhang, J.

- Li, L. Nie, Role of Active Phase in Fischer–Tropsch Synthesis: Experimental Evidence of CO Activation over Single-Phase Cobalt Catalysts, *ACS Catal.* 8 (2018) 7787–7798. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00834>.
- [5] K. Cheng, J. Kang, D.L. King, V. Subramanian, C. Zhou, Q. Zhang, Y. Wang, Advances in Catalysis for Syngas Conversion to Hydrocarbons, in: 2017: pp. 125–208. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.09.003>.
- [6] S. Lyu, L. Wang, Z. Li, S. Yin, J. Chen, Y. Zhang, J. Li, Y. Wang, Stabilization of ϵ -iron carbide as high-temperature catalyst under realistic Fischer–Tropsch synthesis conditions, *Nat. Commun.* 11 (2020) 6219. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20068-5>.
- [7] Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tišler, J. Hubáček, M. Tomas, M. Bačiak, M. Vakili, Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review, *Catalysts.* 12 (2022) 174. <https://doi.org/10.3390/catal12020174>.
- [8] Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A.K. Dalai, Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C5+ Hydrocarbons: A Review, *Catalysts.* 11 (2021) 330. <https://doi.org/10.3390/catal11030330>.
- [9] S. Badoga, G. Kamath, A. Dalai, Effects of promoters (Mn, Mg, Co and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 607 (2020) 117861. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117861>.
- [10] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2210–2229. <https://doi.org/10.1039/C4CY00327F>.
- [11] Z. Gholami, Z. Tišler, V. Rubáš, Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors, *Catal. Rev.* 63 (2021) 512–595. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1762367>.
- [12] A.Y. Krylova, Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A Review), *Solid Fuel Chem.* 48 (2014) 22–35. <https://doi.org/10.3103/S0361521914010030>.
- [13] Y. Yang, H. Zhang, H. Ma, W. Qian, Q. Sun, W. Ying, Effect of alkalis (Li, Na, and K) on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel.* 326 (2022) 125090. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125090>.
- [14] Z. Tao, Y. Yang, H. Wan, T. Li, X. An, H. Xiang, Y. Li, Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst, *Catal. Letters.* 114

- (2007) 161–168. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9060-6>.
- [15] M.C. Ribeiro, G. Jacobs, R. Pendyala, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, Fischer–Tropsch Synthesis: Influence of Mn on the Carburization Rates and Activities of Fe-Based Catalysts by TPR-EXAFS/XANES and Catalyst Testing, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 4783–4792. <https://doi.org/10.1021/jp111728h>.
- [16] L.U. Okonye, Y. Yao, D. Hildebrandt, R. Meijboom, Contributing to energy sustainability: a review of mesoporous material supported catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Sustain. Energy Fuels*. 5 (2021) 79–107. <https://doi.org/10.1039/D0SE01442G>.
- [17] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.005>.
- [18] No Title, (n.d.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10562-007-9060-6>.
- [19] D. Dhaneswara, H.S. Marito, J.F. Fatriansyah, N. Sofyan, D.R. Adhika, I. Suhariadi, Spherical SBA-16 particles synthesized from rice husk ash and corn cob ash for efficient organic dye adsorbent, *J. Clean. Prod.* 357 (2022) 131974. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131974>.
- [20] S.M.L. dos Santos, K.A.B. Nogueira, M. de Souza Gama, J.D.F. Lima, I.J. da Silva Júnior, D.C.S. de Azevedo, Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules, *Microporous Mesoporous Mater.* 180 (2013) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.043>.
- [21] L.A. Cano, A.A. Garcia Blanco, G. Lener, S.G. Marchetti, K. Sapag, Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts, *Catal. Today*. 282 (2017) 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.054>.
- [22] L.A. Cano, M.V. Cagnoli, N.A. Fellenz, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, Fischer-Tropsch synthesis. Influence of the crystal size of iron active species on the activity and selectivity, *Appl. Catal. A Gen.* 379 (2010) 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.007>.

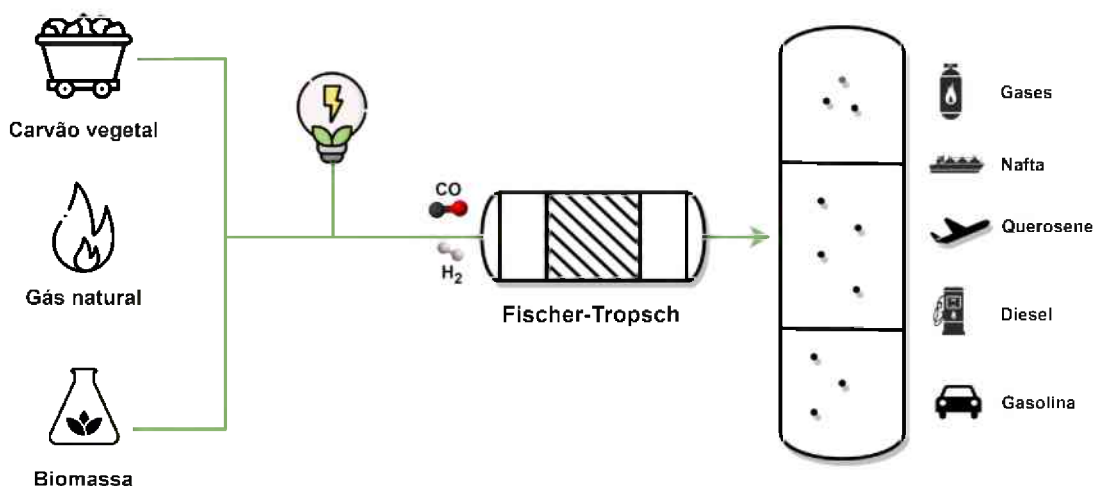
2. CAPÍTULO II

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1. Introdução à síntese de Fischer-Tropsch

O aumento da população mundial associada à crescente preocupação com a diminuição das reservas de petróleo, têm impulsionado o setor acadêmico e comercial a buscar processos industriais renováveis e sustentáveis em detrimento às atuais matrizes energéticas baseadas em combustíveis fósseis [1,2]. Nesse cenário, alternativas como a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) oferece à adoção de uma abordagem econômica e ambientalmente eficiente para converter o gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) em combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, conforme esquematizado na Figura 2.1 [3,4].

Figura 2.1 – Esquema simplificado da conversão do gás de síntese em diferentes hidrocarbonetos obtidos através da síntese de Fischer-Tropsch.

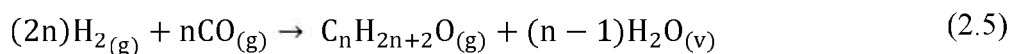
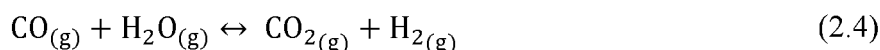
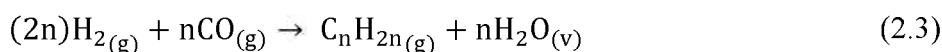
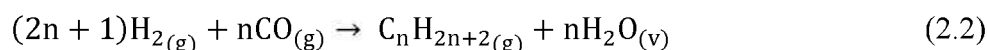
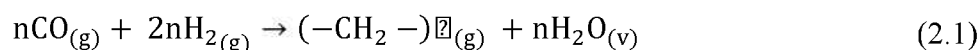


As tecnologias para a produção de gás de síntese a partir de matérias-primas à base de carbono incluem os processos de gás para líquido (do inglês *gas to liquid* – GTL), carvão para líquido (do inglês *coal to liquid* – CTL) e biomassa para líquido (do inglês *biomass to liquid* – BTL), denominados coletivamente como tecnologia XTL (do inglês *feed to liquid* – XTL) [5,6]. Nesse sentido, a conversão de matérias-primas derivadas da biomassa oferece atualmente a estratégia mais eficaz e de baixo custo para produção sustentável de gás de

síntese e para a redução das emissões de gases do efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono [2,7].

Dentre os processos termoquímicos que podem ser empregados na tecnologia BTL, encontram-se a pirólise, a gaseificação e a combustão. No entanto, por questões técnicas e econômicas, a gaseificação é a rota comercial mais utilizada atualmente para converter resíduos carbonáceos em gás de síntese [8]. Desse modo, a gaseificação térmica da biomassa oferece uma rota renovável e sustentável para produzir CO + H₂ que serão posteriormente convertidos em um amplo espectro de hidrocarbonetos (C₁ a C₁₀₀) e oxigenados superiores através da SFT [9].

A SFT é um processo catalítico exotérmico na qual moléculas de CO e H₂ são adsorvidas por um metal ativo (Fe, Co, Ru e Ni) e, dissociam-se, formando monômeros –CH₂– e água (Equação (2.1)). Os monômeros então polimerizam, resultando na formação de espécies alquila que poderão crescer a cadeia carbônica até que ocorra a dessorção do produto [1]. A propagação de cadeia resulta em uma ampla variedade de hidrocarbonetos através de reações irreversíveis, produzindo alcanos (Equação (2.2)) e alcenos (Equação (2.3)), e reações reversíveis de deslocamento de gás-água (do inglês *water gas shift* – WGS) (Equação (2.4)). Podem ocorrer ainda reações secundárias, como aquelas que produzem álcoois superiores (Equação (2.5)) e depósitos carbonáceos indesejados via reações de Boudouard (Equação (2.6)) [1,2].



Na síntese de Fischer-Tropsch, uma mistura de hidrocarbonetos gasosos (CO_2 e $\text{C}_1\text{--C}_4$) e líquidos (C_{5+}) é obtida como produto final, denominado de *syncrude*. Comercialmente, hidrocarbonetos lineares de cadeias longas (fase líquida) são mais desejáveis do que as frações leves (fase gasosa), uma vez que possuem um maior valor de mercado. A composição dos produtos obtidos na SFT irá depender das condições de reação (e.g. temperatura, pressão, razão $\text{H}_2:\text{CO}$ e taxa de entrada do gás de síntese) e, principalmente, do tipo de catalisador [10]. Portanto, o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas para a SFT que possam maximizar a conversão do gás de síntese para os produtos desejados (querosene, gasolina, diesel e outros) são fatores chaves para tornar este processo muito mais atrativo tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

A síntese de Fischer-Tropsch representa um assunto de pesquisa amplamente estudado e difundido tanto na indústria quanto na academia. Compreender os principais avanços e desafios tecnológicos obtidos nos últimos 30 anos na SFT para ajustar a seletividade de hidrocarbonetos C_{5+} , que incluem o projeto de catalisadores e condições de operação, são temas a serem estudados e discutidos nos tópicos a seguir dessa revisão bibliográfica.

2.1.2. Histórico da síntese de Fischer-Tropsch e situação de mercado atual

Os primeiros estudos sobre a hidrogenação do CO foram realizados por Sabatier e Senderens, em 1902, que relataram a conversão de uma mistura de $\text{CO} + \text{H}_2$ em metano utilizando níquel como catalisador [11]. Em 1922, na Alemanha, Franz Fischer e Hans Tropsch levaram esse processo adiante e mostraram que o gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) poderia ser convertido em hidrocarbonetos de maior massa molecular do que o metano utilizando catalisadores à base de Fe e Co. A partir deste trabalho, as reações de hidrogenação de CO passaram a ser denominadas de síntese de Fischer-Tropsch (SFT), em homenagem aos pesquisadores alemães supracitados [2,12].

A primeira planta industrial de FT entrou em operação na Alemanha em 1936, utilizando reatores de leito fixo para produção de combustíveis líquidos, e na década de 1940 mais de 1 milhão de toneladas de produtos da SFT foram produzidos anualmente. Em 1952, a primeira usina à base de carvão foi construída em Sasolburg (Sasol 1), na África do Sul, para produzir gasolina em reatores de leito fluidizado circulante (do inglês *Circulating Fluidized Bed* – CFB) utilizando catalisadores mássicos Fe-K sob elevada temperatura (do inglês *high-temperature Fischer-Tropsch* – HTFT). Os principais fatores que levaram a sua implantação

nesse país foram, principalmente, grande abundância de carvão mineral e questões políticas/econômicas aliadas à escassez de fontes de petróleo [13].

A crise do petróleo no início dos anos de 1970 impulsionou a Sasol (cujo nome é o acrônimo de *South African Synthetic Oil Ltda*) a construir outras plantas baseadas em carvão e na tecnologia HTFT; por isso, em 1980 e 1983, as usinas Sasol 2 e 3 foram inauguradas, respectivamente, em Secunda, na África do Sul. Os reatores CFB instalados em Secunda foram versões melhoradas e ampliadas em relação àqueles operados na Sasol 1, mas os catalisadores Fe-K continuaram sendo os mesmos. As plantas Sasol 2 e 3 foram interligadas e renomeadas para Sasol Synfuels e apresentam, atualmente, uma capacidade de produção diária de 160.000 barris, na qual são produzidos, majoritariamente, gasolina e diesel [13,14].

Em 1993, a primeira instalação comercial baseada na SFT usando gás natural como matéria-prima foi operada pela Shell em Bintulu, na Malásia, usando catalisadores à base de cobalto (Co/SiO_2 e Co/TiO_2) em reatores multitubulares de leito fixo sob baixa temperatura (do inglês *low-temperature Fischer-Tropsch* – LTFT). A grande vantagem de se usar gás natural como matéria-prima para a geração do gás de síntese é que o custo da planta para este processo requer apenas metade do capital que seria necessário para se construir uma planta equivalente usando carvão. Atualmente, as empresas Sasol Oryx, Sasol-Chevron, Shell e Petro SA, utilizam o gás natural e a tecnologia LTFT para produzir hidrocarbonetos de elevada massa molecular (principalmente nafta, querosene e diesel), perfazendo uma produção anual de 90 milhões de barris [5,13,14].

A gaseificação de biomassa para geração do gás de síntese é uma alternativa sustentável e mais limpa em comparação às matérias-primas fósseis, contendo menos compostos aromáticos, enxofre e nitrogênio. Apesar disso, somente em 1996 foi estabelecida a primeira planta em escala semi-piloto de BTL pela empresa Choren, na Alemanha, com uma produção de 15.000 toneladas por ano de biocombustível [7,15]. Recentemente, o Grupo Oxford Catalysts apresentou uma inovação tecnológica para produzir hidrocarbonetos superiores a partir de gás de síntese derivado de resíduos de madeira utilizando reatores de microcanais, os quais apresentaram uma produtividade de 1,5 barris por dia (BPD) [15]. Nesse sentido, a grande maioria das tecnologias desenvolvidas atualmente para a utilização da biomassa na geração de combustíveis líquidos se restringe apenas à escala de laboratório ou semi-piloto.

A Tabela 2.1 apresenta as principais tecnologias comerciais e em desenvolvimentos recentes de processos aplicados à SFT. Há dois aspectos importantes a serem observados

Tabela 2.1 — Síntese de Fischer-Tropsch: plantas comerciais e em desenvolvimento.

Empresa	Localização	Matéria-prima	Catalisador	Reator	Principais produtos	Escala*	Níveis de prontidão de tecnologias**
Sasol	Sasolburg, África do Sul	Inicialmente carvão e atualmente gás natural	Fe/K	Leito de lama com LTFT	Gasolina	Larga	TRL 9
Sasol	Secunda, África do Sul	Inicialmente carvão e atualmente gás natural	Fe/K	Leito fluidizado circulante com HTFT	Gasolina e diesel	Larga	TRL 9
Shell	Bintulu, Malásia	Gás natural	Co/SiO ₂ e Co/TiO ₂	Leito fixo multitubular com LTFT	Nafta, querosene e diesel	Larga	TRL 9
Petro SA	Mosselbay, África do Sul	Gás natural	Fe/K e Co/Al ₂ O ₃	Leito fluidizado circulante com HTFT ou LTFT	Gasolina e químicos	Média	TRL 9
Sasol-Oryx	Ras Laffan, Catar	Gás natural	Co/Al ₂ O ₃	Leito de lama com LTFT	Gasolina, óleo diesel e ceras	Larga	TRL 9
Shell-Pearl	Ras Laffan, Catar	Gás natural	Co/TiO ₂	Leito fixo multitubular com LTFT	Gasolina e óleo diesel	Larga	TRL 9
Chevron	Escravos, Nigéria	Gás natural	Co/Al ₂ O ₃	Leito de lama com LTFT	Gasolina, óleo diesel e ceras	Larga	TRL 9
Velocys	Gussing, Áustria	Biomassa seca	Co	Leito fluidizado com LTFT	Óleo diesel e ceras	Pequena	TRL 8
Compact	Londres, Inglaterra	Gás natural	Co	Leito fixo com LTFT	Óleo diesel e ceras	Pequena	TRL 7
CUTEK	Alemanha	Biomassa seca	Co	CFB com LTFT	Óleo diesel	Pequena	TRL 6
SYNDIESE	Nevada, EUA	Biomassa	Co	Leito fixo com LTFT	Gasolina, óleo diesel e ceras	Pequena	TRL 9

*Projeto com capacidade de produção > 30.000 BPD foram classificados em larga escala, entre 10.000 a 30.000 BPD em média escala e < 10.000 em pequena escala ou planta piloto (em desenvolvimento). **Escala TRL (do inglês *Technology readiness levels* – TRLs) projetada de acordo com a norma ISO 16290:2013 da Organização Internacional de Normatização.

nesta tabela. Em primeiro lugar, espera-se que a capacidade mundial de produtos obtidos a partir da SFT atinja um total de pouco menos de 1 milhão de BPD até 2022, o que é muito menor em comparação com a produção total de petróleo bruto, em torno de 90 milhões de BPD. Em segundo lugar, o tipo de reator, catalisador e as condições de operação empregadas no processo estão diretamente relacionadas a obtenção dos produtos. Em geral, processos sob altas temperaturas (300 – 350 °C) são utilizados catalisadores de ferro em reatores de leito fluidizado, para produção de gasolina e hidrocarbonetos de baixa massa molecular. Enquanto isso, os processos em baixa temperatura (200 – 240 °C) são conduzidos em reatores de leito de lama com catalisadores de ferro ou cobalto (majoritariamente) para produção de hidrocarbonetos de alta massa molecular (C₁₀₊).

2.1.3. Mecanismos da síntese de Fischer-Tropsch

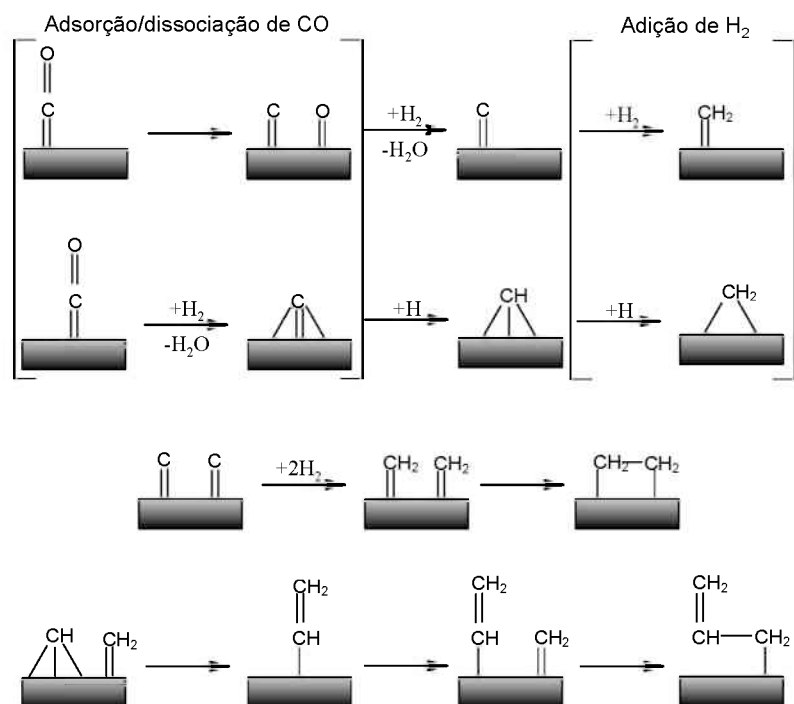
Nos últimos 90 anos, desde o desenvolvimento do processo Fischer-Tropsch, os pesquisadores propuseram vários mecanismos para a formação de hidrocarbonetos e oxigenados superiores. Contudo, o complexo espectro de produtos desta tecnologia tem impedido chegar a um acordo geral sobre o mecanismo da SFT [16]. As hipóteses sugeridas diferem na estrutura dos monômeros e das espécies iniciadoras e são baseados: (1) quebra das ligações C–O, que é seguida pela formação de espécies CH_x, ou (2) inserção de CO na cadeia principal, produzindo espécies RCH_xOH [1,17]. Portanto, a compreensão do mecanismo de reação desempenha um papel fundamental na concepção de um catalisador mais seletivo para hidrogenação do CO. Os mecanismos do carboneto, enol e inserção do CO estão entre as hipóteses propostas para SFT e são discutidos nas seções a seguir.

2.1.3.1. Mecanismo do carboneto

O mecanismo do carboneto (Figura 2.2) foi a primeira hipótese proposto por Franz Fischer e Hans Tropsch em 1926 e continua sendo a base das discussões atuais. Nesse mecanismo, pressupõe-se que o CO e o H₂ sejam adsorvidos dissociativamente e incorporados ao crescimento da cadeia, e várias espécies CH_x, como CH, CH₂ e CH₃, podem ser formadas. Desse modo, a propagação da cadeia carbônica ocorre através da inserção do monômero em uma espécie alquila em crescimento, e os monômeros –CH₂– podem ser polymerizados em hidrocarbonetos de cadeia longa. A última etapa é a terminação dos

produtos, que ocorre pela adição de uma espécie $-\text{CH}_3$ ou hidrogênio para produzir um alcano ou pela perda de hidrogênio para formar um alceno [18].

Figura 2.2 — Representação do mecanismo de inserção do carboneto, adaptado de [19].



Embora exista grande suporte experimental para o mecanismo do carboneto, esta hipótese enfrenta limitações para explicar os isômeros ramificados e produtos oxigenados, como álcoois e ácidos, formados durante a SFT. Como uma quantidade considerável desses oxigenados podem ser identificados na reação de FT, principalmente em catalisadores de ferro, a presença desses produtos não pode ser ignorada. Por isso, recentemente, foi postulado que as hipóteses feitas neste mecanismo não estão de acordo com os dados termodinâmicos da hidrogenação do carboneto sob condições de FT [20]. Estas suposições levaram ao desenvolvimento de outros mecanismos modificados, tal como alquil, alquenil e alquilideno-hidreto-metilidina.

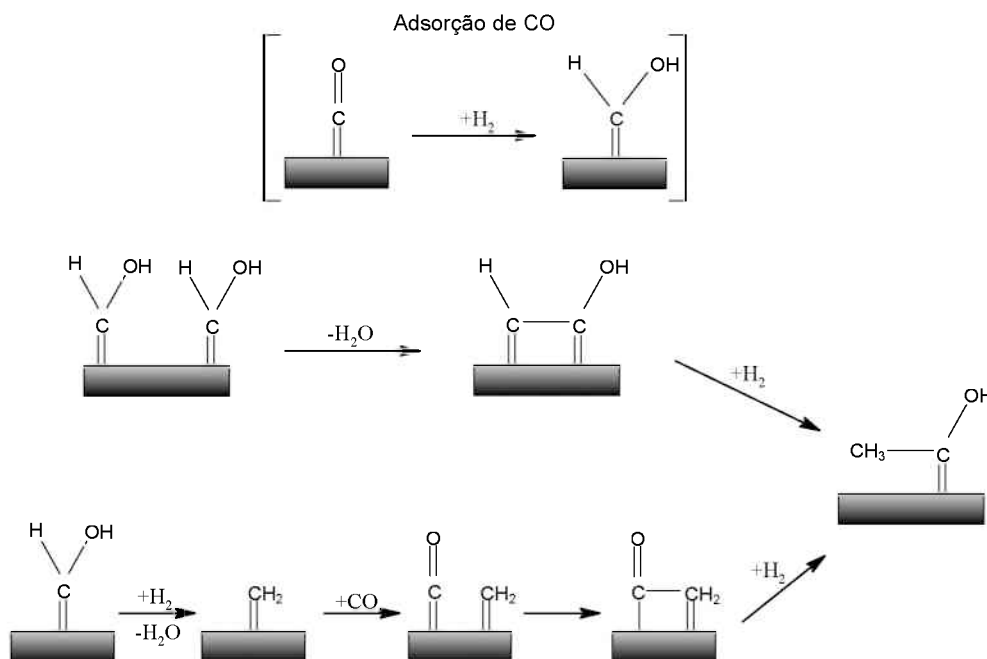
O mecanismo alquil, que foi proposto por Brady e Pettit [21], assume que o $-\text{CH}_2$ quimissorvido atua como monômero tal como no modelo original do carboneto, mas o CH_3 adsorvido quimicamente é responsável pela iniciação da cadeia. Por outro lado, Maitlis [22], propõem no mecanismo alquenil que uma espécie vinílica adsorvida ($\text{CH}_2=\text{CH}$) atua como iniciador da cadeia e o $-\text{CH}_2$ quimissorvido é responsável novamente pelo crescimento da cadeia. Em alquilideno-hidreto-metilidina, Ciobica et al. [23] sugerem que, em vez de $-\text{CH}_2$

adsorvido, $\text{CH} + \text{H}$ é o monômero de crescimento da cadeia, e um composto vinílico isomérico $\text{CH}-\text{CH}_2$ inicia o crescimento da cadeia.

2.1.3.2. Mecanismo Enol

Considerando as limitações do mecanismo do carboneto, a hipótese de enol (Figura 2.3) foi proposta na década de 1950 e ganhou ampla aceitação. Este mecanismo postula a adsorção não dissociativa do CO, que é então hidrogenado para formar um composto enol (HCOH) o qual crescerá a partir de uma combinação de etapas de condensação e eliminação de água. Em adição, a formação de hidrocarbonetos ramificados é devido a presença de uma espécie de superfície RCH_xOH [20].

Figura 2.3 — Representação do mecanismo enol, adaptado de [19].



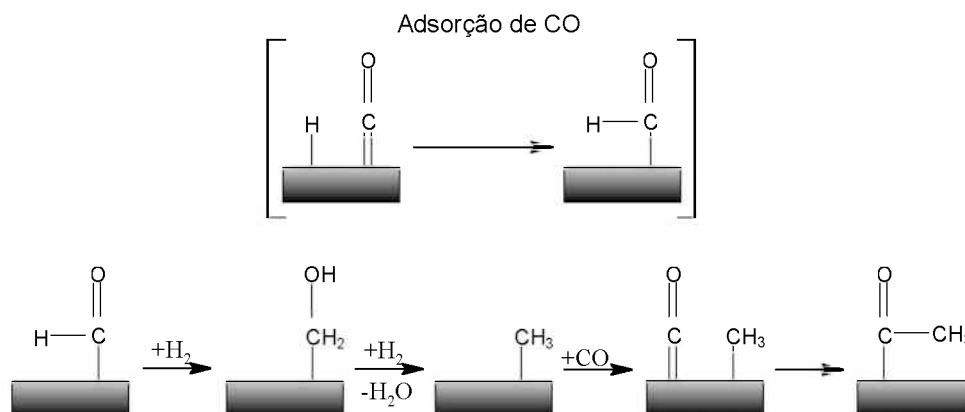
Os resultados experimentais obtidos por Kummer e Emmett [24] e Kummer et al. [25] forneceram um suporte consistente para este mecanismo. Nesses estudos, um álcool ou alceno marcado com ^{14}C foi introduzido simultaneamente com o gás de síntese na alimentação do reator e a distribuição dos produtos marcados isotopicamente foi determinada. De acordo com essas investigações, o álcool adicionado ou o alceno marcado foi capaz de iniciar o

crescimento da cadeia. Em outro trabalho, Davis e colaboradores [20] alcançaram resultados semelhantes às conclusões de Kummer e colaboradores.

2.1.3.3. Mecanismo de inserção de CO

Embora o mecanismo enol explique a formação de álcoois, a hipótese de inserção de CO oferece uma rota mais simples para esse fim, conforme a Figura 2.4. Esse modelo foi introduzido por Pichler e Schulz [26] e explica que o monóxido de carbono adsorvido na superfície do catalisador atua como um monômero de reação e o crescimento da cadeia se propaga através da inserção de um carbonilo intermediário na ligação metal-alquil ou metal-hidreto. Esta inserção resulta em um grupo acila, que é subsequentemente hidrogenado para produzir um grupo alquil com um grupo metileno adicional e água como subproduto. Modelos cinéticos e investigações da teoria do funcional de densidade (do inglês *density functional theory* — DFT) fornecem suporte teórico e experimental para esta hipótese [27,28].

Figura 2.4 — Representação do mecanismo de inserção de CO, adaptado de [19].



Os avanços tecnológicos e experimentais dos últimos anos desempenharam um papel importante para fundamentar ou refutar as hipóteses de diferentes mecanismos de reações da síntese de Fischer-Tropsch. No entanto, um maior aprofundamento do mecanismo de dissociação de CO assistido por H₂ em catalisadores de Fe e Co ou bimetálicos se faz necessário para compreender a interação eletrostática entre o gás de síntese e o catalisador nas condições de reação.

2.1.4. Distribuição de produtos na SFT

O modelo matemático descrito por Anderson-Schulz-Flory (ASF) propõe que a distribuição dos hidrocarbonetos derivados da SFT é descrita pelo modelo cinético de polimerização [29–32]. A competição entre o crescimento da cadeia (produzindo uma superfície intermediária com um número maior de carbono) e o término da cadeia (produzindo um produto final dessorvido) é determinada pela probabilidade de crescimento, denominada de α . Se α for independentemente do número de carbonos e a quantidade total de carbono contida em produtos com n átomos de carbono (C_n), a seguinte relação pode ser formulada [5]:

$$C_n = n(1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (2.7)$$

O balanço de carbono no espectro de produtos da SFT forma uma soma infinita convergente com solução analítica:

$$\sum_1^{\infty} C_n = \sum_1^{\infty} n(1 - \alpha) \alpha^{n-1} = \frac{1}{1 - \alpha} \quad (2.8)$$

Portanto, a seletividade para produtos com n átomos de carbono (S_n) pode ser expressa da seguinte forma:

$$S_n = \frac{C_n}{\sum_1^{\infty} C_n} = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (2.9)$$

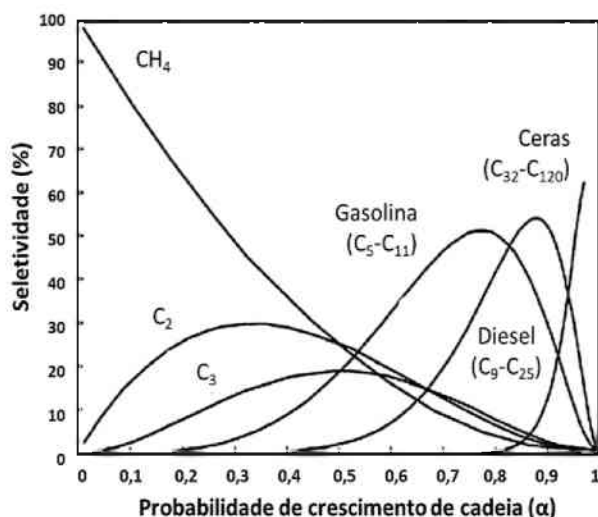
Aplicando o logaritmo neperiano na Equação (2.10) e rearranjando-a, obtém-se que:

$$\ln\left(\frac{S_n}{n}\right) = n \ln \alpha + \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \quad (2.10)$$

Como resultado da equação ASF, a distribuição dos produtos da SFT em função da probabilidade de crescimento de cadeia pode ser representada graficamente, conforme Figura 2.5. Desse modo, um valor de α mais alto ($> 0,80$) resultará em uma faixa de hidrocarbonetos

mais pesados, como diesel, querosene e ceras. Em um estudo sistemático, Loosdrecht e colaboradores [5] avaliaram o efeito de diferentes condições de processo na reação de FT e postularam que a probabilidade de crescimento de cadeia é um parâmetro estatístico fortemente depende da temperatura e da composição do gás de síntese. Por essa razão, em condições de alta temperatura e gás de síntese rico em CO o α apresenta valores entre 0,70 a 0,75 e proporciona maior seletividade para gasolina, enquanto isso, o processo em baixa temperatura e maior teor de H₂ exibe uma maior formação ceras e diesel ($0,85 < \alpha < 0,95$).

Figura 2.5 — Espectro de hidrocarbonetos produzidos durante a síntese de Fischer-Tropsch com a variação da probabilidade de crescimento da cadeia α , através do modelo ASF, adaptado de [5].



Embora o modelo ASF possa prever a formação de hidrocarboneto na SFT, na prática, existem alguns desvios na distribuição de produtos desse modelo. Por exemplo, o metano é geralmente produzido em excesso em relação ao valor previsto pela distribuição de ASF, especialmente para catalisadores de Co e Ru devido à clivagem hidrogenolítica das 1-olefinas em reações secundárias. Por outro lado, os rendimentos de C₂ e C₃ são geralmente menores do que o valor previsto para catalisadores à base de Fe e Co. Portanto, o modelo ASF apresenta limitações em prever a seletividade máxima atingível de produtos da SFT, em torno de 30 a 45% [33].

Pesquisas recentes chegaram à conclusão que para prever a distribuição de hidrocarbonetos em catalisadores bifuncionais, o único fator α do modelo ASF, não pode justificar efetivamente a ampla gama de produtos da SFT. Desse modo, foi introduzido outro

parâmetro, denominado grau de craqueamento (β). Li et al. [34] investigaram os novos modelos de distribuição usando um catalisador de Co suportado na zeólita Y mesoporosa. Com base nessa abordagem, a seletividade experimental de diferentes frações de hidrocarbonetos (gasolina, querosene e óleo diesel) estava em boa concordância (com erro de 5%) com os resultados do modelo de distribuição do catalisador bifuncional.

2.1.5. Efeitos das condições de operação na SFT

As condições de processo desempenham um papel fundamental no ajuste da seletividade dos produtos FT. A temperatura é um dos principais parâmetros de operação que pode controlar a seletividade de produtos C_{5+} na SFT. De acordo com a literatura [1,35], com o aumento da temperatura, os produtos de FT mudam para espécies com menor número de carbono, tanto para catalisadores à base de cobalto quanto à base de ferro. Como a dessorção é um processo endotérmico, quanto mais alta for a temperatura, maior é a dessorção de hidrocarbonetos leves (C_1-C_{11}) [36]. Por outro lado, Niu et al. [35] concluíram que temperaturas mais baixas (200 – 240 °C) levaram à diminuição da seletividade do CH_4 e o aumento de C_{5+} em um catalisador comercial à base de cobalto.

A pressão parcial de CO e H_2 é outra variável que pode afetar a seletividade dos produtos na SFT. Elevadas pressões favorecem a formação de hidrocarbonetos mais pesados e oxigenados superiores, isso sendo justificado devido às altas concentrações de gás de síntese na superfície catalítica favorecendo a adsorção de moléculas de CO e, conseqüentemente, as reações de polimerização [35]. Savost'yanov et al. [37] relataram que o aumento da pressão total (até 60 bar) teve um efeito positivo tanto na conversão de CO quanto na seletividade de C_{5+} no catalisador $Co/Al_2O_3-SiO_2$. Em contrapartida, os autores indicaram que em alta pressão (60 bar) o catalisador era mais propenso à desativação em relação a uma pressão mais moderada (20 bar).

Outro parâmetro importante é a velocidade espacial horária de gás (do inglês *gas hourly space velocity* – GHSV). Foi provado que a seletividade do metano e das olefinas diminui em baixas velocidades espaciais [38]. Todic et al. [39] analisaram os efeitos das condições operacionais no desempenho do catalisador $FeCuK/SiO_2$ na SFT. Os autores constataram que o aumento da temperatura e da velocidade espacial levou a uma diminuição na probabilidade de crescimento da cadeia, seguida por um aumento de metano e menor seletividade de C_{5+} .

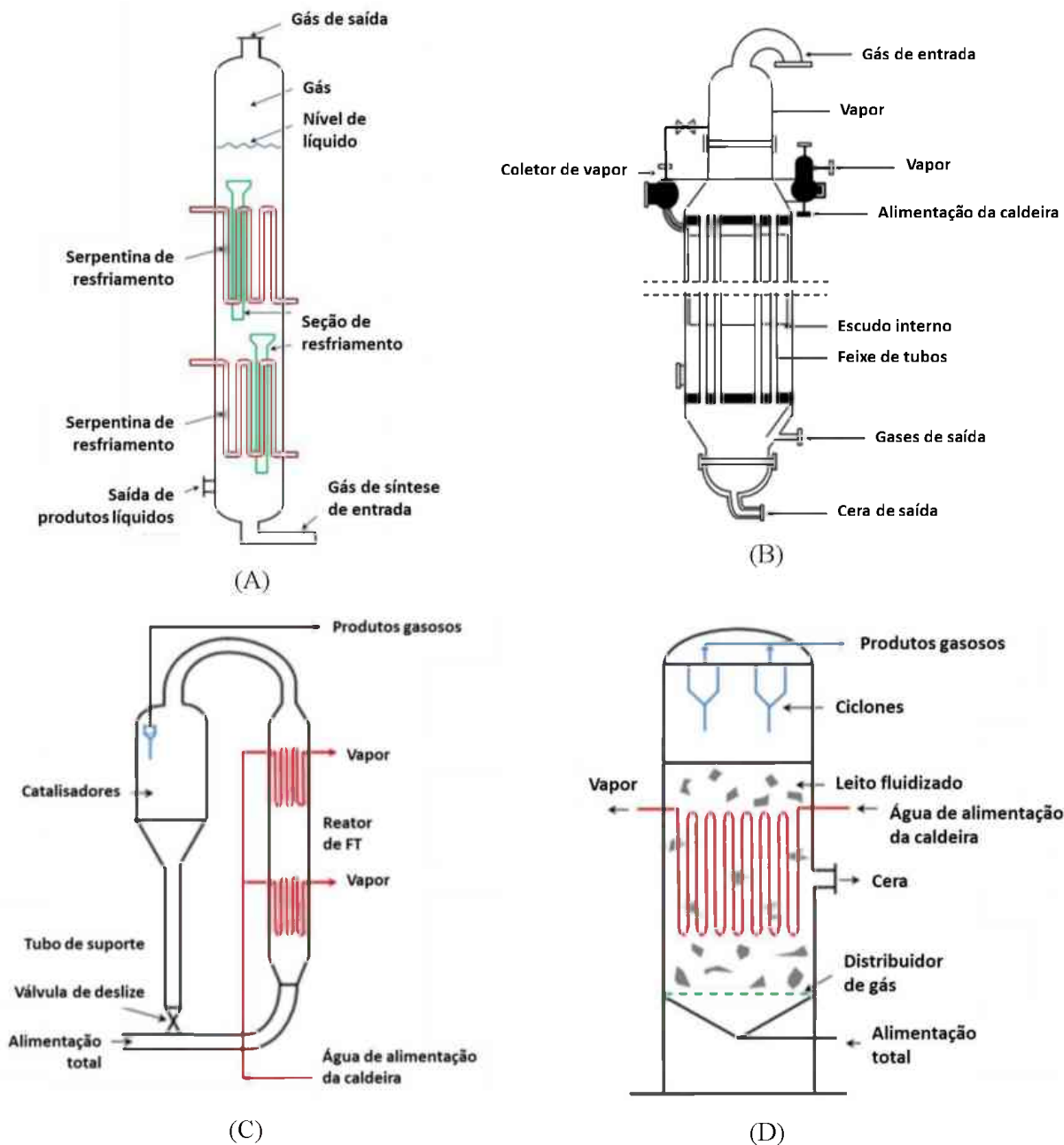
A presença de CO₂ no gás de síntese também desempenha um papel importante na seletividade dos produtos na SFT. Riedel et al. [40] avaliaram o efeito do CO₂ na composição do gás de síntese utilizando catalisadores à base de cobalto e ferro. No catalisador de Co, a adição do CO₂ no gás de síntese favoreceu uma maior seletividade de metano devido à diminuição da pressão parcial de CO. Por outro lado, o catalisador à base de Fe proporcionou uma diminuição na produção do CO₂, indicando que espécies de CO₂ foram hidrogenadas em hidrocarbonetos. Por isso, um ligeiro aumento da conversão de CO foi observado. Foi proposto que o CO₂ seja primeiro convertido em CO sobre o catalisador de ferro via reação de deslocamento reversível do CO ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) e, em seguida, o CO é convertido para produzir hidrocarbonetos a partir da SFT [41].

A água é outro parâmetro que afeta a seletividade dos produtos na SFT. Pendyala et al. [42] avaliaram os efeitos da água no desempenho do catalisador Fe na SFT. Eles verificaram que a coalimentação de água em baixa temperatura (230 °C) diminuiu a conversão de CO, mas em temperatura mais alta (270 °C), a adição de água levou a um aumento na conversão de CO. A razão para este comportamento foi porque em temperaturas mais baixas a oxidação é favorecida em relação à carburação do catalisador de Fe. No caso do catalisador de Co, a água afeta a conversão de CO, a seletividade de CH₄ e C₅₊. No entanto, o impacto da água na atividade e seletividade do catalisador Co depende, majoritariamente, dos suportes estruturais, os quais devem influenciar o grau de interação metal-suporte e a formação de sítios catalíticos mais ativos a SFT [43].

2.1.5.1. *Reatores de Fischer-Tropsch*

A otimização do projeto do reator, bem como das condições operacionais, desempenha um papel fundamental no controle da seletividade do produto de FT. O processo Fischer-Tropsch é uma reação altamente exotérmica, portanto o gerenciamento da transferência de calor é um dos principais desafios no projeto do reator. Sem uma remoção efetiva de calor, haverá alto rendimento de metano, deposição de carbono e desativação do catalisador [44]. Nesse sentido, os projetos de reatores comerciais mais empregados na SFT podem ser: (i) reator de leito de lama, (ii) reator de leito fixo fluidizado multitubular, (c) reator de leito fluidizado circulante e (d) reator de leito fluidizado fixo, conforme esquematizado na Figura 2.6.

Figura 2.6 — Esquema de projetos de reatores comerciais para SFT (A) reator de leito de lama, (B) reator de leito fixo fluidizado multitubular, (C) reator de leito fluidizado circulante e (D) reatores de leito fluidizado fixo, adaptado de [45].



O reator de leito de lama (do inglês *slurry phase reactors* – SPR) é constituído por uma seção contendo uma fase líquida no fundo, onde estão suspensas as partículas de catalisador. O gás de síntese é alimentado no fundo do reator e permeia através da fase líquida formando bolhas, favorecendo assim uma maior transferência de massa entre a fase gasosa e o catalisador. Os hidrocarbonetos leves produzidos atravessam a fase líquida e saem pela parte superior do reator. Tubos de resfriamento dentro da coluna do reator controlam a temperatura

da reação e fornecem uma transferência de calor eficiente. A Sasol desenvolveu o projeto SPR conforme mostrado na Figura 2.6 (A) para produção de hidrocarbonetos de elevada massa molecular (querosene, óleo diesel e ceras) operado em baixas temperaturas (200 – 240 °C). A durabilidade desses reatores, a facilidade de operação, o baixo custo de operação e manutenção tornaram grandes atributos para a aplicação comercial desse reator na SFT [46]. No entanto o reator SPR possui algumas limitações, como mistura reversa da fase gasosa, o que diminui a taxa de transferência de massa gás-líquido e, conseqüentemente, reduz a conversão de CO e a seletividade do catalisador na SFT [14,46]

Nos reatores de leito fixo fluidizado multitubular (Figura 2.6 (B)) o gás de síntese é alimentado no topo do reator e permeia através de pequenos tubos, onde encontram-se os catalisadores. Os hidrocarbonetos produzidos (líquidos e gasosos) são direcionados e coletados na parte inferior do reator. Esse tipo de sistema continua sendo uma abordagem atraente no desenvolvimento de reatores para a SFT por causa do alto carregamento de catalisador no reator que leva a maior produtividade por volume do processo. Algumas desvantagens são intrínsecas a esse projeto como problemas relacionados à difusão intraparticular do catalisador e limitações na transferência de calor, resultando assim na formação de depósitos carbonáceos na superfície catalítica, levando à rápida desativação do catalisador. Em geral, reatores de leito fixo são empregados na produção de ceras a elevadas temperaturas, que posteriormente, podem ser hidrocraqueadas para diesel [47].

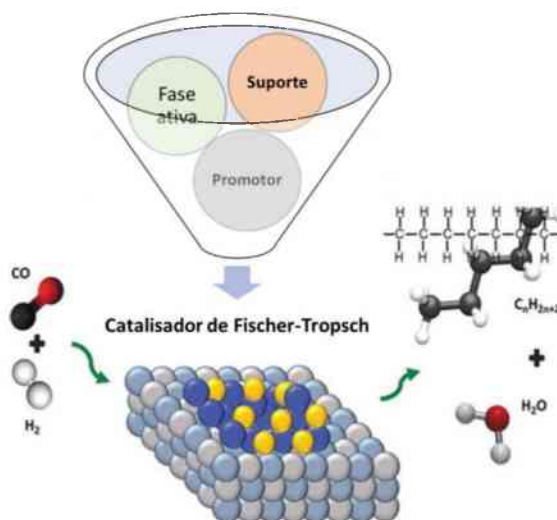
O gás de síntese no reator de leito fluidizado circulante (Figura 2.6 (C)) atravessa (de cima para baixo) um leito vertical contendo o catalisador, em que os produtos formados são transportados com o catalisador e separados por um ciclone no topo do reator. Os produtos (fase gasosa) são retidos no topo do reator, enquanto que os catalisadores (fase sólida) retorna para o leito catalítico. Esse sistema contém tubos de refrigeração para aumentar a transferência de calor. Comercialmente utilizados pela Sasol e Petro AS, os reatores CFB são operados a elevadas temperaturas e pressões (entre 20 e 30 bar) para produzir, principalmente, gasolina e olefinas leves (etileno, propileno, buteno e butadieno). A elevada temperatura de operação para obtenção de maiores conversões e elevada demanda energética para o reciclo do catalisador levaram à substituição desse sistema por reatores de leito fluidizado fixo (Figura 2.6 (D)). Esses reatores foram desenvolvidos principalmente para as reações HTFT em fase gasosa. Ao contrário dos reatores SBC, a facilidade de carregamento e substituição do catalisador durante a reação pode ser considerada uma vantagem para esses reatores [1,14,45].

Recentemente, o reator de membrana tem sido um projeto inovador para SFT o qual pode melhorar a atividade catalítica e, principalmente, variáveis de processo, como excesso de CO_2 e H_2O no gás de síntese. Um reator de membrana catalítica fornece uma zona de reação definida e os reagentes são permeados através da membrana a partir da aplicação de um gradiente de pressão. A distribuição do gás de síntese através da membrana permite um melhor controle de temperatura, levando a uma menor seletividade de metano [48,49]. Bellal e Chibane [50] investigaram o desempenho catalítico do catalisador de ferro em um reator de membrana. A remoção de CO_2 e H_2O pela membrana durante a reação de FT alterou a relação $\text{H}_2:\text{CO}$, o que afetou a seletividade dos produtos. Os autores concluíram que, ao usar a membrana seletiva de água, a seletividade de compostos olefinicos leves ($\text{C}_3\text{--C}_5$) aumentou e, ao separar o CO_2 , a seletividade para parafinas foi incrementada.

2.1.6. Fatores chave para o projeto de catalisadores na SFT

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com desempenho aprimorado para uma determinada reação necessita levar em consideração uma combinação de propriedades químicas, físicas e mecânicas do processo estudado [2]. Nesse sentido, Farrauto e Bartholomew [51] definiram o conceito triangular para projetar o catalisador ideal de FT (Figura 2.7), na qual a identificação da fase ativa, dos promotores químicos e estruturais são fatores chave para obter um catalisador com alto desempenho e seletividade na hidrogenação do CO.

Figura 2.7 — Conceito triangular do projeto de catalisadores para SFT, adaptado de [14].



2.1.6.1. Fase ativa

A atividade do catalisador de FT está associada à aprimorada capacidade do metal ativo em adsorver o CO dissociativamente, hidrogenar o CO e reduzir o óxido metálico precursor sob condições de FT. Com base em revisões da literatura [1,2,5,14,51], os metais de transição pertencentes aos Grupos III, IV, V e VI da tabela periódica se mostraram ineficazes para a SFT. Embora sejam desejáveis para a adsorção dissociativa do CO, sua tendência para formar óxidos altamente estáveis, significa que os catalisadores não seriam facilmente reduzidos em condições usuais da SFT. Por outro lado, os metais de transição pertencentes aos Grupos XI e XII mais Ir, Pt e Pd são favoráveis à adsorção de CO não dissociativa, no entanto não são suficientemente ativos na SFT. Desse modo, ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e rutênio (Ru) são comumente aceitos como as melhores fases ativas para uso na reação de FT.

Ru é o catalisador mais ativo para SFT, operado em baixa temperatura de reação produz hidrocarbonetos de cadeia longa sem a necessidade de nenhum promotor químico. No entanto, é muito caro e um recurso mineral limitado e, portanto, não é considerado uma opção sustentável para uso em processos industriais. Por outro lado, o níquel possui alta seletividade ao metano e forma carbonilas de superfície voláteis em pressões elevadas, o que leva à rápida desativação do catalisador [2]. Portanto, Co e Fe são considerados os melhores metais para aplicação em processos FT em escala industrial.

O catalisador de ferro tem um preço relativamente baixo, disponibilidade abundante e flexibilidade para os parâmetros do processo, como temperatura e pressão. Por outro lado, o Co apresenta alta seletividade para parafinas lineares, baixa produtividade para olefinas e oxigenados, mais resistente à desativação e maior atividade em comparação com o Fe [1,2]. Comercialmente, catalisadores de Fe são preparados através de técnicas de precipitação e são empregados em processos sob altas temperaturas para produção de parafinas e olefinas de baixa massa molecular. Enquanto isso, o catalisador de Co é mais restrito a temperatura, sendo utilizado somente em processos a baixa temperatura para produzir hidrocarbonetos de alta massa molecular [7].

A Tabela 2.2 apresenta um estudo comparativo destacando as principais características entre os catalisadores de Fe e Co. Como pode ser observado, a escolha entre Fe ou Co como fase ativa para catalisadores de FT é bastante complexa e está diretamente associado as condições gerais de operação (temperatura, modelo de reator, razão H₂:CO e outros) e

finalidade do processo. Por essa razão, para fazer uma seleção assertiva entre as fases metálicas supracitadas, a natureza da matéria-prima de carbono utilizada na tecnologia XTL é um fator essencial que deve ser considerado na SFT.

Tabela 2.2 — Quadro comparativo entre as principais características dos catalisadores de Fe e Co empregados na SFT, adaptado de [7].

Parâmetros	Catalisadores	
	Ferro	Cobalto
Temperatura (°C)	200 – 350	190 – 240
Tecnologia	Reatores sob HTFT e LTFT	Reatores sob LTFT
Gás de síntese	0,5 – 2	1,5 – 3
Atividade de hidrogenação	Baixa	Alta
Atividade WGS	Muito alta	Baixa
Produtos	n-parafinas e olefinas leves	n-parafinas pesadas
Tempo de vida	Curto	Longo
Processo	BTL	GTL

Dentro da tecnologia XTL, a conversão de matérias-primas derivadas da biomassa atualmente representa a estratégia mais eficaz e de baixo custo para a produção sustentável de gás de síntese e a redução das emissões de gases do efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono [2,7]. Dessa forma, os catalisadores de Fe, devido à sua alta atividade na reação de WGS, são mais apropriados para estoques de alimentação com baixo teor de hidrogênio, como os provenientes de biomassa ou carvão, sendo desejáveis razões molares $H_2:CO$ entre 0,5 e 2. Em contrapartida, os catalisadores de Co apresentam melhor desempenho catalítico em elevadas razões de $H_2:CO$, entre 1,5 e 3, sendo, portanto, uma escolha mais adequada quando o estoque de carbono é o gás natural [1,2,7].

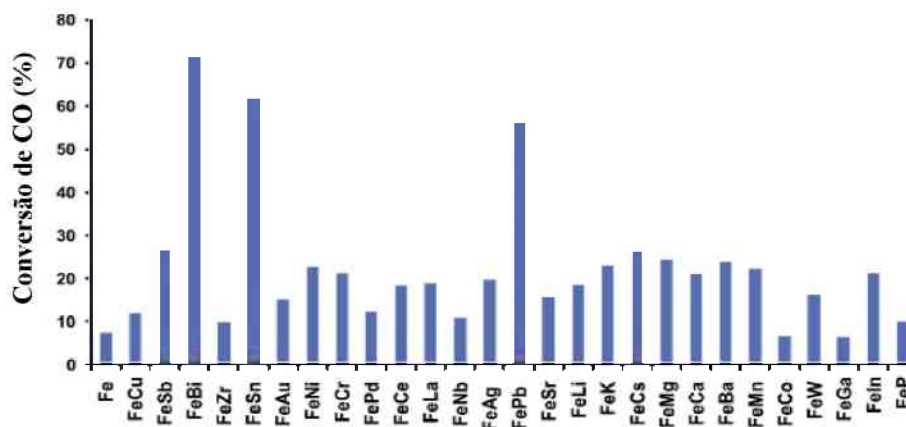
Nesse contexto, o ferro foi selecionado como a fase ativa neste trabalho, visando uma integração posterior dos processos BTL para a produção de combustíveis líquidos de alta massa molecular através da SFT. Essa abordagem é particularmente desafiadora, uma vez que os catalisadores de Fe apresentam elevada atividade na reação de WGS, mas baixa capacidade de hidrogenação. Por essa razão, neste estudo, também é proposta a utilização de promotores químicos para aprimorar a atividade, a redutibilidade e a seletividade do catalisador de Fe na SFT. A compreensão dessas e outras características estruturais no projeto de um catalisador de ferro promissor para a SFT será abordada nas próximas seções.

2.1.6.2. Promotores

Os promotores químicos são metais que quando adicionados em pequenas quantidades (em torno de 1 a 5% em massa) podem melhorar a atividade e a seletividade de catalisadores heterogêneos, afetando as propriedades estruturais, texturais ou eletrônicas da fase ativa [2]. Para a síntese de FT, os catalisadores metálicos de Co são normalmente combinados com metais nobres (Ru, Rh, Pt, Pd, La, Ce e Zr), enquanto que os catalisadores de Fe são associados a metais alcalinos (Li, Na e K), alcalinos terrosos (Mg e Ca) e metais de transição (Ti e Mn) [54]. A redução efetiva da fase ativa também desempenha um papel importante na otimização do desempenho do catalisador, por isso o cobre tem sido frequentemente usado como promotor do catalisador de Fe, aumentando a redução do precursor de Fe durante a ativação, elevando assim a atividade catalítica [55,56].

Em um trabalho minucioso, Barrios et al. [57] avaliaram 29 elementos da tabela periódica como promotores de catalisadores de ferro suportados em sílica para reações de FT conduzidas em alta temperatura. Os promotores selecionados incluíram metais alcalinos, metais de transição, metais nobres e lantanídeos, conforme apresentado na Figura 2.8. Os autores constataram um grande aumento na velocidade de reação e conversão de CO a partir de catalisadores promovidos com metais de baixo ponto de fusão como estanho (Sn), antimônio (Sb), bismuto (Bi) e chumbo (Pb). Esses promotores também exibiram melhor estabilidade catalítica. O efeito da promoção com estanho e antimônio sobre a seletividade de olefinas não foi perceptível, enquanto a presença de bismuto e chumbo resulta no aumento da seletividade para olefinas leves, menor seletividade de metano e parafina C₂-C₄.

Figura 2.8 — Conversão de monóxido de carbono sobre os catalisadores de ferro suportados em sílica promovida com diferentes promotores, adaptado de [57].



Os impactos de metais alcalinos (Na, K, Li, Cs e Rb) na SFT foram avaliados por Ngantsoue-Hoc et al. [58]. Os autores verificaram que em relação aos álcalis estudados o potássio apresenta maior atividade e menor taxa de desativação em diferentes conversões de CO (20%, 40% e 60%). Na verdade, os pesquisadores apontam que Li, Cs e Rb devem ser vistos como inibidores da SFT, uma vez que diminuem a atividade catalítica para conversão de CO em relação ao catalisador de ferro não promovido. As principais diferenças dos metais alcalinos em níveis de conversão se devem ao impacto do promotor na reação de WGS, uma vez que essa torna-se controladora da velocidade porque a produção de hidrogênio é o fator limitante da taxa na síntese de Fischer-Tropsch.

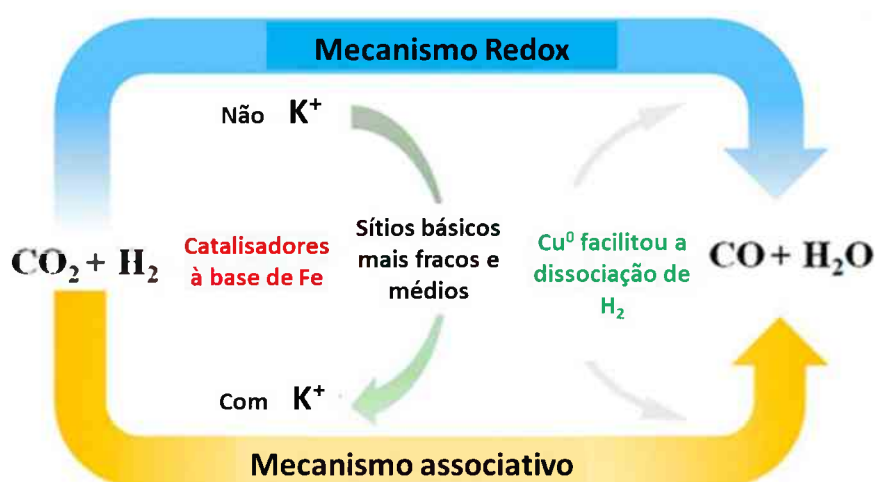
Yang et al. [59] também investigaram os efeitos de diferentes metais alcalinos (Li, Na e K) impregnados por coprecipitação em catalisadores de FeMnZr para SFT. Os resultados mostraram que os álcalis doaram elétrons para espécies de ferro, que promoveram a adsorção dissociativa de CO enquanto suprimiram a adsorção de hidrogênio, aumentando assim a seletividade para olefinas leves com o aumento do número atômico do metal alcalino (Li < Na < K). Em relação aos álcalis estudados, o potássio exibiu menor seletividade de CH₄ e a maior seletividade de C₅₊ sendo esses resultados justificados devido ao maior teor de carbeto de ferro formados (ϵ' -Fe_{2,2}C e χ -Fe₅C₂) e excelente capacidade de acoplamento da ligação C–C.

A versatilidade e a aprimorada atividade do potássio em relação aos metais alcalinos, levaram diversos grupos de pesquisa a estudar diferentes interações metálicas desse promotor com outros metais. Gu et al. [60], por exemplo, investigaram a estrutura eletrônica de superfície de catalisadores de ferro modificados com Cu e K. Como era de se esperar, a adição de K ao catalisador à base de ferro aumentou a formação de sítios básicos fracos e médios. Além disso, o K alterou o mecanismo de oxirredução; que ocorre em sítios redox da superfície catalítica do Fe, para uma reação associativa que acontece nos sítios redox e básicos da superfície do Fe–K (verificar a Figura 2.9). Por outro lado, o cobre metálico facilitou a dissociação do hidrogênio e promoveu ambos os mecanismos, aumentando a formação de sítios ou fornecendo átomos de hidrogênio abundantes na superfície. É importante destacar que esse estudo recente abriu um novo panorama para o projeto reacional de catalisadores de ferro na hidrogenação de CO₂.

Os efeitos de diferentes promotores químicos (Mn, Mg, Co e Ni) sobre a atividade e a seletividade de FT do catalisador KCuFe suportado em alumina mesoporosa (m-Al₂O₃) foram estudados por Badoga et al. [61]. Neste trabalho, o catalisador promovido com Ni apresentou a maior seletividade de metano (~ 29%). Enquanto isso, o Co exibiu a menor relação

olefina/parafina e um aumento de ~ 5% na seletividade do metano. O catalisador promovido por Mg não afetou significativamente o desempenho do precursor $\text{KCuFe/m-Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, o declínio de 5%, 2% e 2% nas seletividades de CO_2 , CH_4 e $\text{C}_2\text{--C}_4$, respectivamente, foram registrados com a adição do Mn. A melhoria na atividade de FT e na seletividade C_{5+} do catalisador promovido por Mn está relacionada ao aumento da dispersão e redutibilidade do ferro, como comprovado nas análises de TPR- H_2 , XPS e XANES.

Figura 2.9 — Interação Cu e K em catalisadores de ferro, adaptado de [60].



Em relação aos metais de transição, o Mn tem sido proposto como o melhor promotor para reduzir a formação de CH_4 , aumentar a seletividade de olefinas e C_{5+} [62]. No entanto, Fe e Mn (raios iônicos comparáveis) tendem a formar óxidos mistos, que inibem o crescimento de cristalitos, e favorecem a formação de depósitos carbonáceos dependendo do teor de promotor impregnado. Por isso, alguns estudos se concentraram em avaliar a quantidade ótima de Mn no catalisador de Fe. No estudo de Liu et al. [63], uma série de catalisadores de microesferas Fe_3O_4 modificados com 0%, 3%, 6% e 12% em massa de Mn foram preparados pelo método de impregnação. O catalisador $6\text{Mn}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ mostrou alta seletividade de olefinas entre $\text{C}_2\text{--C}_4$ (em torno de 60,1%), razão olefina/parafina de 9,2 e conversão de CO de 41,5%. A maior atividade do catalisador $6\text{Mn}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ é atribuída ao maior teor de espécies $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ neste catalisador, que diminuiu pelo aumento adicional no teor de Mn para 12% em massa.

A partir de uma adequada e acurada revisão bibliográfica, fica claro até o momento que os promotores químicos podem influenciar a interação molecular da fase ativa com o gás de síntese aumentando ou diminuindo a capacidade de carburação, hidrogenação e redução

das espécies precursoras de Fe. Assim, existe uma tendência de diversos estudos em combinar vários modificadores químicos com diferentes funções para diminuir a seletividade de CH₄ e CO₂ e promover o aumento de hidrocarbonetos C₅₊. Dada a multiplicidade e a complexidade de efeitos que tais promotores podem ter, é essencial obter uma visão aperfeiçoada das interações sinérgicas desses modificadores com o catalisador à base de Fe. Nesse sentido, o manganês e o potássio foram adotados neste trabalho como promotores químicos com a finalidade de contornar as limitações intrínsecas ao ferro e aprimorar o desempenho desse catalisador na SFT.

2.1.6.3. Suporte

Um dos principais problemas associados ao uso do catalisador de ferro não suportado é sua degradação física, formando pequenos materiais particulados, que podem entupir o reator de leito fixo e gerar um grande gradiente de pressão ou não podem ser facilmente separados do leito catalítico [18,64]. Em alta temperatura de reação, que é necessária para a produção de olefinas mais leves, os catalisadores de ferro são mecanicamente instáveis e a reação de Boudouard pode ocorrer, a deposição de carbono pode bloquear os sítios ativos e resultar na fragmentação das partículas dos catalisadores mássicos de ferro. O acúmulo de carbono grafitico inativo nas superfícies das partículas de carboneto, que são os locais ativos para a reação FT, inibe a reação FT e reduz a atividade catalítica [65].

Para contornar as desvantagens dos catalisadores de ferro, o terceiro fator crucial que deve ser considerado para o projeto do catalisador na reação de FT é o promotor estrutural. O objetivo da aplicação desse material pode ser resumido em quatro pontos chaves: (i) proporcionar uma alta área superficial para melhorar a dispersão e a redutibilidade da fase ativa do catalisador, (ii) estabilizar a fase ativa contra mudança morfológica e perda de área metálica durante a reação, (iii) fornecer resistência ao esmagamento, fratura e atrito e (iv) promover uma morfologia com tamanho de poro apropriado para facilitar a transferência de massa e calor durante a reação [66]. Óxidos metálicos como alumina, sílica, titânia, magnésia, zircônia e materiais carbonáceos são os suportes estruturais mais utilizados na SFT [18,67].

A gama alumina (γ -Al₂O₃) é o suporte mais empregado na SFT devido ao seu baixo preço, alta estabilidade e distribuição desejada do tamanho dos poros [18]. De acordo com Xie et al. [68] o aumento do tamanho dos poros da γ -Al₂O₃ levou à formação de partículas α -Fe₂O₃ intraparticulares. Os autores mostraram que a faixa de tamanho de poro ideal para

alumina era de 7 a 10 nm, o que correspondia ao tamanho de partícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 5 a 8 nm na reação de hidrogenação do CO. Tamanhos de poros maiores reduzem o número de sítios ativos, e tamanhos de poros menores são desfavoráveis devido à difícil redutibilidade das partículas de ferro. No entanto, Ding et al. [69] apontam que a forte interação das partículas metálicas com a alumina é desfavorável para a SFT, uma vez que resultam na formação do aluminato de ferro, uma espécie de óxido misto difícil de ser reduzido ou carbonizado, diminuindo assim a atividade catalítica.

A modificação da superfície da alumina é considerada uma opção para enfraquecer a interação metal-suporte. Nesse sentido, Keyvanloo et al. [70] aplicaram uma nova $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com sílica para estudar os efeitos da química de superfície do suporte na atividade e estabilidade do catalisador de Fe na SFT. O suporte calcinado a 1100 °C levou a um menor número de sítios ácidos e interações metal-suporte mais fracas, características desejáveis para um catalisador de FT eficaz. Eles observaram ainda que mesmo após 700 horas de reação, a atividade do catalisador aumentou, e essa característica interessante foi devido a métodos de preparação específicos e aos efeitos da sílica para ancorar os sítios ativos do Fe à alumina, que suprimiu a sinterização do catalisador.

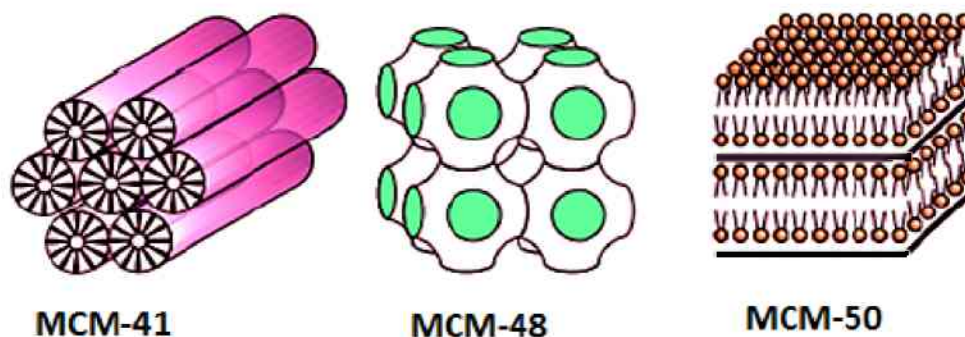
Os suportes à base de carbono também oferecem uma superfície inerte com altas áreas superficiais, estrutura de poros adequada e estabilidade em condições de reação de alta temperatura, por isso tem sido considerado um material promissor para a SFT [71]. Nos últimos anos, vários tipos de suportes de carbono foram desenvolvidos, a saber: carvão ativado, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carbono mesoporoso ordenado e nanopartículas metálicas encapsuladas em carbono [71–74]. No entanto, o projeto de catalisadores de Fe baseados em carbono ainda é uma tecnologia onerosa, uma vez que são utilizados reagentes de ‘sacrifício’ (e.g. sílica aerosil 200, sílica-alumina e sílica gel) e alto gasto energético é requerido para realizar o processo pirolítico [75]. Por essa razão, esses suportes não são considerados uma opção comercial para uso na SFT.

Nesse cenário, sílicas mesoporosas têm ganhado notoriedade nos últimos anos tanto da indústria petroquímica quanto da academia como suportes promissores para SFT. Esses materiais apresentam como principais vantagens o caráter neutro (reduzindo a formação de óxidos mistos), elevada área de superfície, estabilidade térmica e mecânica, grande volume e diâmetro de poros e sistemas de canais micro-mesoporosos interconectados [76–78]. Devido à sua estrutura única, os materiais mesoporosos podem melhorar a transferência de massa e de calor na SFT, mas em particular a transferência de massa devido à difusão intraparticular mais

eficiente o qual deve direcionar os produtos formados sobre uma estreita faixa de número de carbonos. Outra vantagem, é a porosidade aprimorada, o qual apresenta maior estabilidade (reduzindo a aglomeração) e auxilia com uma dispersão uniforme do metal ativo, reduzindo a sinterização das partículas de Fe [78].

Em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Corporation introduziram agregados micelares como agentes direcionadores estruturais e desenvolveram os primeiros materiais a base de sílica contendo uniformidade de mesoporos, os quais nomearam de família M41S (do inglês *Mobil 41 Synthesis*) [79]. Essa apresenta três mesoestruturas bem definidas: MCM-41 que possui um arranjo espacial hexagonal e sistema unidirecional de poros cilíndricos, MCM-48 com arranjo espacial tridimensional de simetria cúbica e MCM-50 apresentando uma estrutura lamelar e sistema de poros bidimensionais, conforme esquematizado na Figura 2.10. Devido à instabilidade da peneira molecular mesoporosa MCM-50 e a dificuldade de reprodução de síntese da MCM-48, a MCM-41 tem despertado maior interesse comercial e no meio científico, sendo a mesoestrutura mais utilizada da família M41S [80].

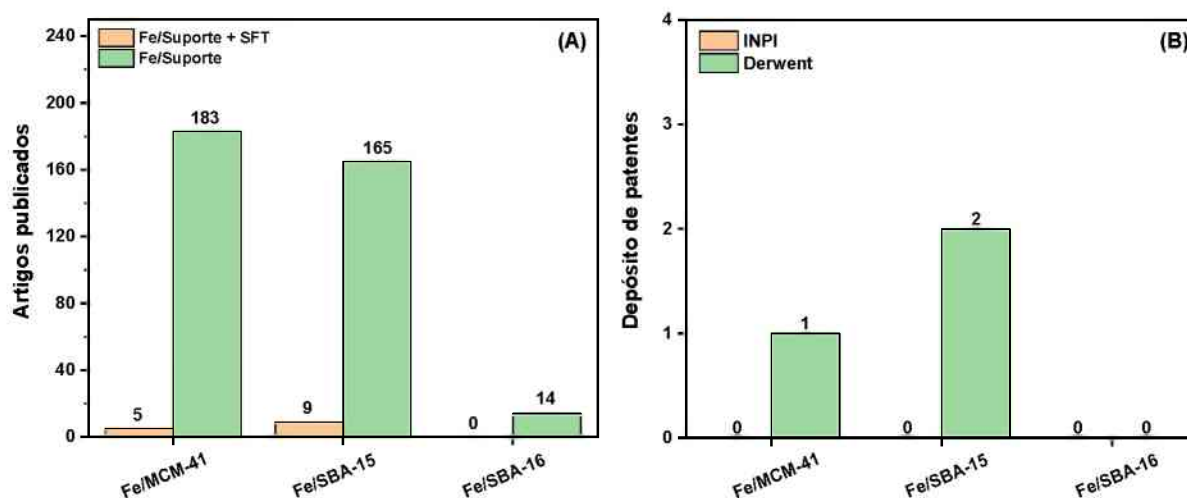
Figura 2.10 — Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S [79].



Zhao e colaboradores [81,82] desenvolveram em 1998, na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara nos Estados Unidos, a família de materiais mesoporosos SBA (do inglês *Santa Barbara Amorphous*). Materiais altamente ordenados, com tamanho de poros de 2 a 30 nm, sintetizados sob condições ácidas e usando surfactante não-iônico como agente direcionador de estrutura provou ser uma aposta de pesquisa que abriu caminho para um maior desenvolvimento e melhoria do material mesoporoso. Uma grande variedade de materiais SBA tem sido relatada na literatura como SBA-1 ($Pm3n$, cúbico), SBA-15 ($P6mm$, hexagonal) e SBA-16 ($Im3m$, cúbico) [83].

Diante desse cenário, o presente estudo realizou uma análise de anterioridade de catalisadores de ferro suportados nas principais sílicas mesoporosas da família M41S e SBA (nomeadamente MCM-41, SBA-15 e SBA-16) com a finalidade de apresentar um panorama geral do projeto de catalisadores heterogêneos aplicados na SFT. As Figura 2.11 (A) e (B) apresentam os resultados obtidos na plataforma de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e na base do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e Derwent, respectivamente. Observa-se que a grande maioria das publicações ou depósitos de patentes relacionando catalisadores de Fe suportados em sílicas mesoporosas se referem a aplicações que não sejam a SFT, tais como: adsorção de CO₂, fotocatalise e pirólise catalítica. Como a reação de FT, em geral, precisa de altas cargas de fase ativa, o bloqueio de poros devido a baixas dispersões limitou a aplicação de sílicas mesoporosas na SFT, entre 1992 a 2010.

Figura 2.11 — (A) Quantidade de artigos publicados no portal de periódicos da CAPES e (B) número de patentes depositadas na base do INPI e Derwent, no período de 1992 a março de 2021.



Com o avanço das metodologias de impregnação para altos carregamentos de fase ativa (até 40% em massa) e das propriedades texturais das peneiras moleculares (como área superficial, diâmetro e volume de poros) tornaram a aplicação de sílicas mesoporosas na SFT mais atrativa e comercialmente vantajosas, uma vez que aumentaram a dispersão, reduzindo o grau de aglomeração e sinterização das nanopartículas de ferro. Desse modo, nos últimos doze anos, tanto a pesquisa acadêmica como o registro de patentes, em relação à aplicação desses

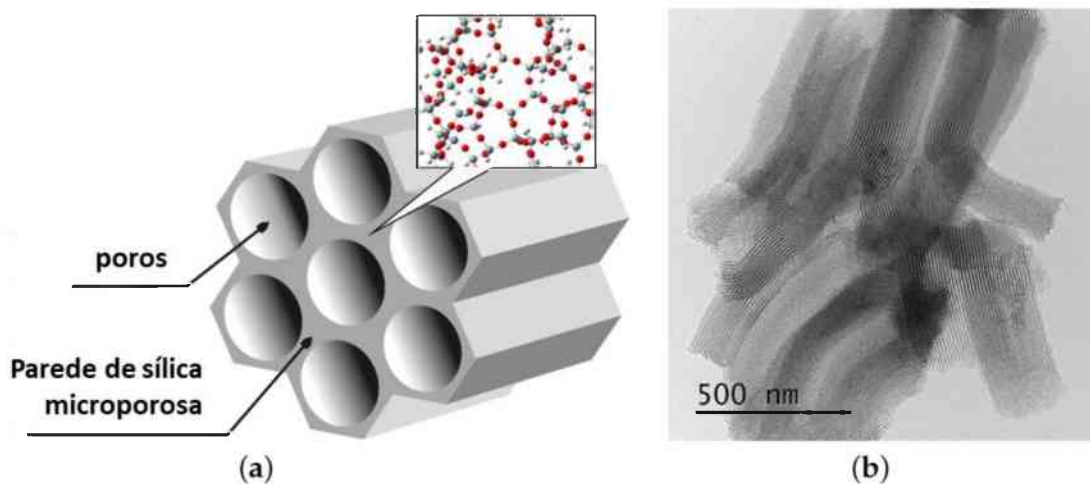
materiais, se encontra atualmente ativos, sugerindo relevância científica e o interesse comercial de sílicas mesoporosas na SFT.

Nesse panorama, a SBA-15 e SBA-16 foram adotadas nesta dissertação como suportes promissores para uma futura aplicação comercial na síntese de Fischer-Tropsch. Altos teores de fase ativa (10%, 20% e 30% em massa) foram estudados neste trabalho com o objetivo de obter o projeto de catalisador otimizado em relação a conversão de CO e seletividade a hidrocarbonetos C_{5+} .

2.1.7. SBA-15

A peneira molecular SBA-15 possui uma estrutura bidimensional hexagonal pertencente ao grupo de simetria $p6mm$, conforme apresentado na Figura 2.12. As propriedades exclusivas da SBA-15 incluem tamanho de poro uniforme e ajustável (variando entre 4 a 30 nm), paredes de poros espessas (de 3,1 a 6,4 nm), estabilidade hidrotérmica, térmica e mecânica superior, alta área de superfície, elevado volume de poros e estrutura de poros abertos. Todas essas características tornaram o SBA-15 um material altamente promissor em uma ampla variedade de aplicações, desde sensores médicos, a processos catalíticos e adsortivos [84–86].

Figura 2.12 — Estrutura da sílica mesoporosa SBA-15: (a) esquema hexagonal e (b) imagem de corte transversal da microscopia eletrônica de transmissão (MET), adaptado de [87].

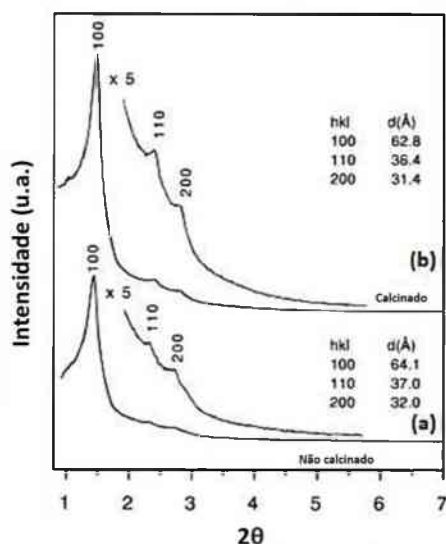


O SBA-15 é sintetizado pelo método hidrotérmico em meio ácido usando o copolímero tribloco não-iônico Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), como surfactante e

ortossilicato de tetraetila como fonte de sílica [81]. A rota de síntese para estes materiais consiste na solubilização de surfactantes não-iônicos de poli(óxido de alquilenos) em meio ácido, onde íons hidrônio são associados aos átomos de oxigênio de alquilenos (S^0H^+). Na presença de precursores de sílica na forma de espécies catiônicas (X^+T^-), as cadeias de surfactantes associam-se às espécies de sílica catiônica através de interações eletrostáticas fracas (ligações de hidrogênio) na forma $((S^0H^+)(X^+T^-))$ [88].

O SBA-15 apresenta três picos no padrão de difração de raios-X (DRX) os quais podem ser atribuídos aos planos (100), (110) e (200) (verificar a Figura 2.13) que são característicos de estruturas com ordenamento hexagonal organizado. A sílica na estrutura SBA-15 é geralmente amorfa e nenhum pico de difração significativo é observado nos difratogramas de raios-X de alto ângulo [81,82]. O SBA-15 possui estrutura hexagonal semelhante a MCM-41, porém sua estrutura porosa possui uma combinação de micro e mesoporos. Os microporos correspondem até 30% do volume total de poros e são originados da penetração da extremidade hidrofóbica do surfactante nas paredes de sílica à medida que o composto orgânico-inorgânico é formado [89].

Figura 2.13 — Difratograma típico da sílica mesoporosa SBA-15 (a) não calcinada e (b) calcinada, adaptado de [81].



2.1.7.1. Catalisadores de Fe suportados na SBA-15 aplicados na SFT

Nos últimos anos, diversos grupos de pesquisa se empenharam no sentido de desenvolver e aprimorar o projeto de catalisadores de Fe suportados na sílica mesoporosa

SBA-15. Cano et al. [90] estudaram o efeito do tamanho do cristalito de Fe no desempenho catalítico da SFT utilizando diferentes suportes mesoporosos (SBA-15 e MCM-41). Após a impregnação da fase ativa, não houve alterações significativas nas propriedades estruturais dos suportes. No entanto, maiores cristalitos de ferro foram formados com a SBA-15 (> 10 nm) do que com a MCM-41 (entre 3 a 10 nm). O maior tamanho de cristal em Fe/SBA-15 estaria relacionado ao maior tamanho de poro deste suporte em comparação com a MCM-41. Os resultados catalíticos demonstraram que o catalisador com poros maiores exibiu maior conversão, maior crescimento de cadeia e menor seletividade para CH₄. Esses resultados indicam que a SFT é uma reação muito sensível à estrutura de poros do suporte e ao tamanho do cristalito de ferro formado na ativação.

Em outro trabalho, Cano et al. [91] avaliaram o efeito do ambiente de ativação (H₂ ou H₂:CO) nas espécies de ferro e na seletividade catalítica, usando catalisadores de Fe suportados em SBA-15. O pré-tratamento com H₂ resultou em maior conversão de CO e maior seletividade de CH₄ e gases leves durante seis dias de reação. Além disso, uma maior seletividade para olefinas leves foi obtida com a ativação de H₂ em 24 h, mas essa seletividade diminuiu com o transcorrer do tempo de reação. Esses resultados são explicados considerando que os carbonetos de ferro produzidos a partir de α -Fe dentro dos canais do suporte são mais ativos e/ou possuem tamanhos menores. Portanto, os pesquisadores concluíram que o pré-tratamento com H₂ forneceu espécies de carboneto de ferro mais ativas do que a ativação com CO.

Com a finalidade de investigar o efeito eletrônico e estrutural de promotores químicos em catalisadores de Fe, Cano et al. [92] avaliaram diferentes agentes de promoção (Cu e K) no catalisador de ferro suportado em SBA-15 e SiO₂ para a SFT. O material Fe/SBA-15 apresentou maior atividade em relação ao catalisador de SiO₂. Por outro lado, a adição de Cu resultou em maior redutibilidade e estabilidade do catalisador, enquanto a adição de K aumentou a atividade dos catalisadores e favoreceu a seletividade para olefinas. No entanto, todos os catalisadores suportados em SBA-15 apresentaram baixa seletividade ao CH₄ e uma alta produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina, mostrando efeito positivo do suporte estrutural para catalisadores de Fe aplicados a SFT. Além disso, o uso da SBA-15 resultou na estabilidade das nanopartículas e aumento da dispersão das fases metálicas as quais foram incorporados dentro dos canais do suporte.

Toncon-Leal et al. [93] estudaram o comportamento de nanopartículas de ferro confinadas no SBA-15 e sílica Aerosil para a reação de FT. A caracterização dos materiais

mostrou que na amostra Fe@SBA-15, as nanopartículas de Fe foram confinadas dentro dos mesoporos do suporte SBA-15 (diâmetro de poro em torno de 8 nm), enquanto isso em Fe@Aerosil a fase hematita estava altamente dispersa no material. Os autores observaram uma alta seletividade para metano e hidrocarbonetos leves com Fe@SBA-15 e Fe@Aerosil em comparação com o catalisador mássica de Fe, o qual mostrou uma maior seletividade para hidrocarbonetos C₅–C₉ e oxigenados. Por outro lado, o catalisador Fe@SBA-15 apresentou a maior atividade por carga total de ferro e a maior seletividade ao etileno. Isso foi atribuído ao confinamento das nanopartículas de ferro dentro dos poros do material mesoporoso altamente ordenado da SBA-15.

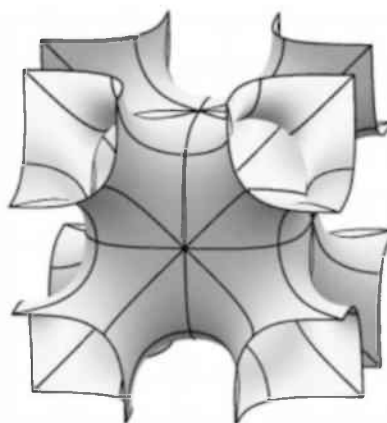
Oschatz e colaboradores [94] investigaram vários materiais mesoporosos (SBA-15, CMK-3 e OM-SiC) com propriedades texturais comparáveis como suportes estruturais para catalisadores à base de Fe (promovido com Na e S) aplicado a SFT. Os autores demonstraram que a formação de espécies de carboneto de ferro cataliticamente ativas é suprimida dentro do suporte de sílica mesoporosa de interação forte. Assim, a menor atividade exibida pelos catalisadores suportados em SBA-15 foi atribuída à formação de espécies de silicato de ferro durante a síntese, e não ao efeito do suporte na dispersão do metal ativo/promotor. Por outro lado, a adição do Na como promotor aumentou a probabilidade de crescimento de cadeia devido a menores taxas de formação de metano, enquanto o S diminuiu ainda mais a formação de metano, bloqueando os locais de hidrogenação no catalisador de Fe.

Kim et al. [95] investigaram o efeito da morfologia e da atividade do catalisador de ferro para síntese de hidrocarbonetos superiores ao incorporar alumínio (razão molar Al/Si = 0; 0,010; 0,017 e 0,033) na estrutura da SBA-15. O catalisador sem Al teve um período de indução de 10 horas, resultado típico para um catalisador de FT à base de Fe. Com uma relação molar Al/Si de 0,010, o período de indução foi reduzido e, então, uma conversão de 30% foi alcançada nas primeiras duas horas. Novos aumentos na relação Al/Si levaram a uma diminuição na conversão de CO, embora o período de indução mais curto tenha sido mantido. O perfil de seletividade indicou um aumento nas frações C₁₀₊ (de 50% para 80%) ao aumentar a relação Al/Si para 0,010; mas uma diminuição gradual foi observada com um aumento no teor de Al. Os pesquisadores concluíram que a adição do Al na rede da SBA-15 pode, portanto, aumentar a taxa na qual o carboneto de ferro é formado, elevando assim a atividade e a seletividade para hidrocarbonetos superiores.

2.1.8. SBA-16

A SBA-16 é uma sílica mesoporosa com uma estrutura de nanogaiolas esféricas de simetria $Im3m$ com arranjo cúbico, onde cada esfera está conectada a oito esferas vizinhas, conforme representado na Figura 2.14 [82]. A facilidade do método de síntese, a estrutura ordenada e o controle sobre o tamanho e a forma de seus poros, tornam a SBA-16 um material versátil, potencialmente aplicável em diversas áreas da ciência e engenharia de materiais. Por essas razões, tem sido relatado na literatura a aplicação da SBA-16 em áreas como catálise, funcionalização, incorporação de metais, modelagem de biomoléculas e adsorção [96].

Figura 2.14 — Representação da estrutura da sílica mesoporosa SBA-16, de Gobin [97].

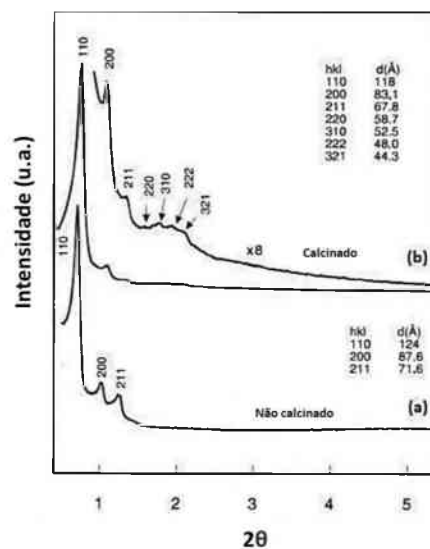


O padrão de difração de raios-X da estrutura mesoporosa cúbica SBA-16 possui duas fortes reflexões entre $2\theta = 1^\circ$ e $1,4^\circ$, e várias reflexões menos intensas entre $2\theta = 1,4^\circ$ e $2,4^\circ$, conforme verificado na Figura 2.15. Esses padrões são indexados aos planos (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321) os quais correspondem a estrutura cúbica mesoporosa altamente ordenada da SBA-16. Assim como a SBA-15, a sílica na estrutura SBA-16 é amorfa e nenhum plano de difração é observado nos padrões de raios-X na região de alto ângulo [82].

Aplicando a mesma rota sintética $((S^0H^+)(X^-))$ da SBA-15, a mesoestrutura cúbica é sintetizada, em meio ácido ($pH < 1$, que está abaixo do ponto isoelétrico da sílica), utilizando ortossilicato de tetraetila como fonte de silício e o copolímero tribloco não iônico Pluronic F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) como surfactante [82] ou o sistema Pluronic F127 e n-butanol (como co-surfactante) [98]. Geralmente, a SBA-16 apresenta paredes de poros mais espessas do que

a SBA-15 devido às cadeias PO mais longas no Pluronic F127 em comparação com Pluronic P123 [97].

Figura 2.15 — Difratoograma típico da sílica mesoporosa SBA-16 (a) não calcinada e (b) calcinada, adaptado de [82].



Como supracitado na seção anterior, não existem trabalhos da literatura ou o depósito de patentes que aplicaram catalisadores de ferro suportados em SBA-16 na SFT. Portanto, de acordo com o nosso melhor conhecimento, esse estudo inédito abre um novo caminho para a exploração da porosidade e características estruturais da SBA-16 que pode ser usada para influenciar as propriedades catalíticas e a seletividade em relação aos produtos de FT desejados. Espera-se, portanto, que esta pesquisa possa contribuir para a produção de combustíveis e produtos químicos ambientalmente limpos, melhorando a eficiência e a seletividade em relação a produtos desejáveis e necessários na SFT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A.K. Dalai, Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C5+ Hydrocarbons: A Review, *Catalysts*. 11 (2021) 330. <https://doi.org/10.3390/catal11030330>.
- [2] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, A review of advanced catalyst

- development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2210–2229.
<https://doi.org/10.1039/C4CY00327F>.
- [3] V.P. Santos, T.A. Wezendonk, J.J.D. Jaén, A.I. Dugulan, M.A. Nasalevich, H.-U. Islam, A. Chojecki, S. Sartipi, X. Sun, A.A. Hakeem, A.C.J. Koeken, M. Ruitenbeek, T. Davidian, G.R. Meima, G. Sankar, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6451. <https://doi.org/10.1038/ncomms7451>.
- [4] Y. Zhang, X. Yang, X. Yang, H. Duan, H. Qi, Y. Su, B. Liang, H. Tao, B. Liu, D. Chen, X. Su, Y. Huang, T. Zhang, Tuning reactivity of Fischer–Tropsch synthesis by regulating TiO_x overlayer over Ru/TiO₂ nanocatalysts, *Nat. Commun.* 11 (2020) 3185. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17044-4>.
- [5] J. van de Loosdrecht, F.G. Botes, I.M. Ciobica, A. Ferreira, P. Gibson, D.J. Moodley, A.M. Saib, J.L. Visagie, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, Fischer–Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, 2013: pp. 525–557. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00729-4>.
- [6] D.L. King, A. de Klerk, Overview of Feed-to-Liquid (XTL) Conversion, in: 2011: pp. 1–24. <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1084.ch001>.
- [7] S.S. Ail, S. Dasappa, Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 267–286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>.
- [8] E.G. Pereira, J.N. da Silva, J.L. de Oliveira, C.S. Machado, Sustainable energy: A review of gasification technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4753–4762. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.023>.
- [9] H. Dai, H. Dai, Green hydrogen production based on the co-combustion of wood biomass and porous media, *Appl. Energy.* 324 (2022) 119779. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119779>.
- [10] A.Y. Krylova, Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A Review), *Solid Fuel Chem.* 48 (2014) 22–35. <https://doi.org/10.3103/S0361521914010030>.
- [11] P. Sabatier and J. B. Senderens, New Synthesis of Methane, *Comptes Rendus Hebd.*

- Des Seances Del Acad. Des Scrences. 134 (1902) 514–516.
- [12] A.K. Dalai, B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 348 (2008) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.021>.
- [13] D. Leckel, Diesel Production from Fischer–Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts, *Energy & Fuels.* 23 (2009) 2342–2358. <https://doi.org/10.1021/ef900064c>.
- [14] Z. Gholami, Z. Tišler, V. Rubáš, Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors, *Catal. Rev.* 63 (2021) 512–595. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1762367>.
- [15] S.R. Deshmukh, A.L.Y. Tonkovich, J.S. McDaniel, L.D. Schrader, C.D. Burton, K.T. Jarosch, A.M. Simpson, D.R. Kilanowski, S. LeViness, Enabling cellulosic diesel with microchannel technology, *Biofuels.* 2 (2011) 315–324. <https://doi.org/10.4155/bfs.11.17>.
- [16] S. Mousavi, A. Zamaniyan, M. Irani, M. Rashidzadeh, Generalized kinetic model for iron and cobalt based Fischer–Tropsch synthesis catalysts: Review and model evaluation, *Appl. Catal. A Gen.* 506 (2015) 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.020>.
- [17] R.G. dos Santos, A.C. Alencar, Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 18114–18132. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133>.
- [18] Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tišler, J. Hubáček, M. Tomas, M. Bačiak, M. Vakili, Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review, *Catalysts.* 12 (2022) 174. <https://doi.org/10.3390/catal12020174>.
- [19] O.M. Basha, L. Sehabiague, A. Abdel-Wahab, B.I. Morsi, Fischer–Tropsch Synthesis in Slurry Bubble Column Reactors: Experimental Investigations and Modeling – A Review, *Int. J. Chem. React. Eng.* 13 (2015) 201–288. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2014-0146>.
- [20] B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs, *Fuel Process. Technol.* 71 (2001) 157–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00144-8).

- [21] R.C. Brady, R. Pettit, Reactions of diazomethane on transition-metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6181–6182. <https://doi.org/10.1021/ja00539a053>.
- [22] P.M. Maitlis, Fischer–Tropsch, organometallics, and other friends, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4366–4374. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.05.037>.
- [23] I.M. Ciobîcă, G.J. Kramer, Q. Ge, M. Neurock, R.A. van Santen, Mechanisms for Chain Growth in Fischer–Tropsch Synthesis over Ru(0001), *J. Catal.* 212 (2002) 136–144. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3742>.
- [24] J.T. Kummer, P.H. Emmett, Fischer—Tropsch Synthesis Mechanism Studies. The Addition of Radioactive Alcohols to the Synthesis Gas, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 5177–5183. <https://doi.org/10.1021/ja01117a008>.
- [25] J.T. Kummer, H.H. Podgurski, W.B. Spencer, P.H. Emmett, Mechanism Studies of the Fischer—Tropsch Synthesis. The Addition of Radioactive Alcohol, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 564–569. <https://doi.org/10.1021/ja01146a018>.
- [26] H. PICHLER, von H.; SCHULZ, Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂, *Chemie Ing. Tech.* 42 (1970) 1162–1174.
- [27] R.A. van Santen, A.J. Markvoort, I.A.W. Filot, M.M. Ghouri, E.J.M. Hensen, Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 17038. <https://doi.org/10.1039/c3cp52506f>.
- [28] J. Yang, Y. Qi, J. Zhu, Y.-A. Zhu, D. Chen, A. Holmen, Reaction mechanism of CO activation and methane formation on Co Fischer–Tropsch catalyst: A combined DFT, transient, and steady-state kinetic modeling, *J. Catal.* 308 (2013) 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.018>.
- [29] R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch synthesis*, New York Acad. Press. (1984).
- [30] Anderson, R.B.; Emmet, Hydrogenation of CO and CO₂., *Catalysis.* 4 (1956) 2–19.
- [31] P.J. Flory, Molecular size distribution in linear condensation polymers, *J. Americ. Chem. Soc.* 58 (1936) 1877–1885.
- [32] M. Pichler, H.; Schulz, H.; Elstner, Gesetznassigkeiten bei der synthese von kohlenwasserstoffen aus kohlenoxid und wasserstoff, *Brennstoff-Chemie.* 48 (1967)

- 78.
- [33] I. Puskas, R. Hurlbut, Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products, *Catal. Today*. 84 (2003) 99–109. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00305-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00305-5).
- [34] J. Li, Y. He, L. Tan, P. Zhang, X. Peng, A. Oruganti, G. Yang, H. Abe, Y. Wang, N. Tsubaki, Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer–Tropsch technology, *Nat. Catal.* 1 (2018) 787–793. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0144-z>.
- [35] C. Niu, M. Xia, C. Chen, Z. Ma, L. Jia, B. Hou, D. Li, Effect of process conditions on the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial cobalt-based catalyst using a fixed-bed reactor, *Appl. Catal. A Gen.* 601 (2020) 117630. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117630>.
- [36] A. de. KLERK, Fischer-Tropsch Refining, Weinheim:, 2011.
- [37] A.P. Savost'yanov, R.E. Yakovenko, G.B. Narochniy, S.I. Sulima, V.G. Bakun, V.N. Soromotin, S.A. Mitchenko, Unexpected increase in C5+ selectivity at temperature rise in high pressure Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst, *Catal. Commun.* 99 (2017) 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.05.021>.
- [38] V. Vosoughi, S. Badoga, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, Modification of mesoporous alumina as a support for cobalt-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel Process. Technol.* 162 (2017) 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.029>.
- [39] B. Todic, L. Nowicki, N. Nikacevic, D.B. Bukur, Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions, *Catal. Today*. 261 (2016) 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.005>.
- [40] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.-S. Nam, K.-W. Jun, M.-J. Choi, G. Kishan, K.-W. Lee, Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 201–213. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00173-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00173-8).
- [41] S. Badoga, K. Sohani, Y. Zheng, A.K. Dalai, Mesoporous alumina and alumina-titania supported KCuFe catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Effects of CO₂ and CH₄ present in syngas, *Fuel Process. Technol.* 168 (2017) 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.033>.

- [42] V.R.R. Pendyala, G. Jacobs, J.C. Mohandas, M. Luo, H.H. Hamdeh, Y. Ji, M.C. Ribeiro, B.H. Davis, Fischer–Tropsch Synthesis: Effect of Water Over Iron-Based Catalysts, *Catal. Letters*. 140 (2010) 98–105. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0452-7>.
- [43] C.G. Okoye-Chine, M. Moyo, X. Liu, D. Hildebrandt, A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel Process. Technol.* 192 (2019) 105–129. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.006>.
- [44] A.P. Steynberg, Introduction to Fischer-Tropsch Technology, in: 2004: pp. 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80458-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80458-0).
- [45] M. Martinelli, M.K. Gnanamani, S. LeViness, G. Jacobs, W.D. Shafer, An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 608 (2020) 117740. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740>.
- [46] A. Shaikh, M.M. Taha, M.H. Al-Dahhan, Phase distribution in Fischer-Tropsch mimicked slurry bubble column via computed tomography, *Chem. Eng. Sci.* 231 (2021) 116278. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116278>.
- [47] B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities, *Top. Catal.* 32 (2005) 143–168. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-2886-5>.
- [48] M.P. Rohde, D. Unruh, G. Schaub, Membrane application in Fischer–Tropsch synthesis reactors—Overview of concepts, *Catal. Today*. 106 (2005) 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.124>.
- [49] D. Liuzzi, E. Fernandez, S. Perez, E. Ipiñazar, A. Arteché, J.L.G. Fierro, J.L. Viviente, D.A. Pacheco Tanaka, S. Rojas, Advances in membranes and membrane reactors for the Fischer-Tropsch synthesis process for biofuel production, *Rev. Chem. Eng.* 38 (2022) 55–76. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0067>.
- [50] A. Bellal, L. Chibane, A new concept for control and orientation of the distribution of clean hydrocarbons produced by Fischer–Tropsch synthesis over an industrial iron catalyst, *React. Kinet. Mech. Catal.* 129 (2020) 725–742. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01726-7>.
- [51] R.J. BARTHOLOMEW, Calvin H.; FARRAUTO, Fundamentals of industrial catalytic

- processes, John Wiley, 2011.
- [52] M. Claeys, M.E. Dry, E. van Steen, E. du Plessis, P.J. van Berge, A.M. Saib, D.J. Moodley, In situ magnetometer study on the formation and stability of cobalt carbide in Fischer–Tropsch synthesis, *J. Catal.* 318 (2014) 193–202.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.002>.
- [53] H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, M. LechWyszynski, A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation, *Biofuels Eng.* 2 (2017) 11–31.
<https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>.
- [54] M. Feyzi, M. Irandoust, A.A. Mirzaei, Effects of promoters and calcination conditions on the catalytic performance of iron–manganese catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1136–1143.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.010>.
- [55] M. Abbasi, A.A. Mirzaei, H. Atashi, Hydrothermal synthesis of Fe-Ni-Ce nano-structure catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Characterization and catalytic performance, *J. Alloys Compd.* 799 (2019) 546–555.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.314>.
- [56] J. Aluha, N. Abatzoglou, Promotional effect of Mo and Ni in plasma-synthesized Co–Fe/C bimetallic nano-catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *J. Ind. Eng. Chem.* 50 (2017) 199–212. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.018>.
- [57] A.J. Barrios, B. Gu, Y. Luo, D. V. Peron, P.A. Chernavskii, M. Virginie, R. Wojcieszak, J.W. Thybaut, V. V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, Identification of efficient promoters and selectivity trends in high temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 273 (2020) 119028.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119028>.
- [58] W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R.J. O’Brien, M. Luo, B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 236 (2002) 77–89. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00278-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00278-8).
- [59] Y. Yang, H. Zhang, H. Ma, W. Qian, Q. Sun, W. Ying, Effect of alkalis (Li, Na, and K)

- on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel*. 326 (2022) 125090. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125090>.
- [60] M. Gu, S. Dai, R. Qiu, M.E. Ford, C. Cao, I.E. Wachs, M. Zhu, Structure–Activity Relationships of Copper- and Potassium-Modified Iron Oxide Catalysts during Reverse Water–Gas Shift Reaction, *ACS Catal.* 11 (2021) 12609–12619. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03792>.
- [61] S. Badoga, G. Kamath, A. Dalai, Effects of promoters (Mn, Mg, Co and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 607 (2020) 117861. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117861>.
- [62] Z. Tao, Y. Yang, H. Wan, T. Li, X. An, H. Xiang, Y. Li, Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst, *Catal. Letters*. 114 (2007) 161–168. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9060-6>.
- [63] Y. Liu, J.-F. Chen, J. Bao, Y. Zhang, Manganese-Modified Fe₃O₄ Microsphere Catalyst with Effective Active Phase of Forming Light Olefins from Syngas, *ACS Catal.* 5 (2015) 3905–3909. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00492>.
- [64] R.J. O'Brien, L. Xu, S. Bao, A. Raje, B.H. Davis, Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer–Tropsch catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 196 (2000) 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00462-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00462-7).
- [65] M.D. Shroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Kohler, M.S. Harrington, N.B. Jackson, A.G. Sault, A.K. Datye, Activation of Precipitated Iron Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts, *J. Catal.* 156 (1995) 185–207. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1247>.
- [66] T. Li, H. Wang, Y. Yang, H. Xiang, Y. Li, Effect of manganese on the catalytic performance of an iron-manganese bimetallic catalyst for light olefin synthesis, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 624–632. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60082-0](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60082-0).
- [67] M. Feyzi, A. Hassankhani, TiO₂ supported cobalt-manganese nano catalysts for light olefins production from syngas, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 645–652. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60085-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60085-6).
- [68] T. Xie, J. Wang, F. Ding, A. Zhang, W. Li, X. Guo, C. Song, CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: Effect of support pore size, *J. CO₂*

- Util. 19 (2017) 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.022>.
- [69] F. Ding, A. Zhang, M. Liu, Y. Zuo, K. Li, X. Guo, C. Song, CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Iron-based Catalyst: Effects of Physicochemical Properties of Al₂O₃ Supports, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 17563–17569. <https://doi.org/10.1021/ie5031166>.
- [70] K. Keyvanloo, M.K. Mardkhe, T.M. Alam, C.H. Bartholomew, B.F. Woodfield, W.C. Hecker, Supported Iron Fischer–Tropsch Catalyst: Superior Activity and Stability Using a Thermally Stable Silica-Doped Alumina Support, *ACS Catal.* 4 (2014) 1071–1077. <https://doi.org/10.1021/cs401242d>.
- [71] Q. Chen, G. Liu, S. Ding, M. Chanmiya Sheikh, D. Long, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Design of ultra-active iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts over spherical mesoporous carbon with developed porosity, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 714–724. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.093>.
- [72] M. Oschatz, J.P. Hofmann, T.W. van Deelen, W.S. Lamme, N.A. Krans, E.J.M. Hensen, K.P. de Jong, Effects of the Functionalization of the Ordered Mesoporous Carbon Support Surface on Iron Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis of Lower Olefins, *ChemCatChem.* 9 (2017) 620–628. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601228>.
- [73] Z. Sun, B. Sun, M. Qiao, J. Wei, Q. Yue, C. Wang, Y. Deng, S. Kaliaguine, D. Zhao, A General Chelate-Assisted Co-Assembly to Metallic Nanoparticles-Incorporated Ordered Mesoporous Carbon Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17653–17660. <https://doi.org/10.1021/ja306913x>.
- [74] H.M. Torres Galvis, J.H. Bitter, C.B. Khare, M. Ruitenbeek, A.I. Dugulan, K.P. de Jong, Supported Iron Nanoparticles as Catalysts for Sustainable Production of Lower Olefins, *Science (80-.)*. 335 (2012) 835–838. <https://doi.org/10.1126/science.1215614>.
- [75] L.M. Chew, W. Xia, H. Düdder, P. Weide, H. Ruland, M. Muhler, On the role of the stability of functional groups in multi-walled carbon nanotubes applied as support in iron-based high-temperature Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Today.* 270 (2016) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.023>.
- [76] X. Yan, S. Komarneni, Z. Yan, CO₂ adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and

- without controlled microporosity, *J. Colloid Interface Sci.* 390 (2013) 217–224.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.038>.
- [77] K.S. Lakhi, G. Singh, S. Kim, A. V. Baskar, S. Joseph, J.-H. Yang, H. Ilbeygi, S.J.M. Ruban, V.T.H. Vu, A. Vinu, Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO₂ adsorption capacity, *Microporous Mesoporous Mater.* 267 (2018) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.024>.
- [78] L.U. Okonye, Y. Yao, D. Hildebrandt, R. Meijboom, Contributing to energy sustainability: a review of mesoporous material supported catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Sustain. Energy Fuels*. 5 (2021) 79–107.
<https://doi.org/10.1039/D0SE01442G>.
- [79] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [80] A.E. Silva, L.M.O. Ribeiro, B.J.B. Silva, T.P.M. Costa, S.M.P. Meneguetti, A.O.S. Silva, Synthesis and characterization of mesoporous materials containing cerium, lanthanum and praseodymium by nonhydrothermal method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 75 (2015) 413–423. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3714-4>.
- [81] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- [82] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* (80-.). 279 (1998) 548–552.
<https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [83] V. Chaudhary, S. Sharma, An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions, *J. Porous Mater.* 24 (2017) 741–749. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0311-z>.
- [84] Ł. Laskowski, M. Laskowska, M. Bałanda, M. Fitta, J. Kwiatkowska, K. Dziliński, A.

- Karczmarzka, Mesoporous silica SBA-15 functionalized by nickel–phosphonic units: Raman and magnetic analysis, *Microporous Mesoporous Mater.* 200 (2014) 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.041>.
- [85] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 4139–4167. <https://doi.org/10.3390/ma6094139>.
- [86] X. Wang, K.S.K. Lin, J.C.C. Chan, S. Cheng, Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 1763–1769. <https://doi.org/10.1021/jp045798d>.
- [87] Ł. Laskowski, M. Laskowska, N. Vila, M. Schabikowski, A. Walcarius, Mesoporous Silica-Based Materials for Electronics-Oriented Applications, *Molecules*. 24 (2019) 2395. <https://doi.org/10.3390/molecules24132395>.
- [88] B. Naik, N. Ghosh, A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials, *Recent Pat. Nanotechnol.* 3 (2009) 213–224. <https://doi.org/10.2174/187221009789177768>.
- [89] T. Linsen, K. Cassiers, P. Cool, E. Vansant, Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability, *Adv. Colloid Interface Sci.* 103 (2003) 121–147. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00084-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00084-2).
- [90] L.A. Cano, M.V. Cagnoli, N.A. Fellenz, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, Fischer-Tropsch synthesis. Influence of the crystal size of iron active species on the activity and selectivity, *Appl. Catal. A Gen.* 379 (2010) 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.007>.
- [91] L.A. Cano, M. V. Cagnoli, J.F. Bengoa, A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, Effect of the activation atmosphere on the activity of Fe catalysts supported on SBA-15 in the Fischer–Tropsch Synthesis, *J. Catal.* 278 (2011) 310–320. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.12.017>.
- [92] L.A. Cano, A.A. Garcia Blanco, G. Lener, S.G. Marchetti, K. Sapag, Effect of the

- support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts, *Catal. Today*. 282 (2017) 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.054>.
- [93] C.F. Toncón-Leal, S. Amaya-Roncancio, A.A. García Blanco, M.S. Moreno, K. Sapag, Confined Iron Nanoparticles on Mesoporous Ordered Silica for Fischer–Tropsch Synthesis, *Top. Catal.* 62 (2019) 1086–1095. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01201-1>.
- [94] M. Oschatz, W.S. Lamme, J. Xie, A.I. Dugulan, K.P. de Jong, Ordered Mesoporous Materials as Supports for Stable Iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis of Lower Olefins, *ChemCatChem*. 8 (2016) 2846–2852. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600492>.
- [95] D.J. Kim, B.C. Dunn, F. Huggins, G.P. Huffman, M. Kang, J.E. Yie, E.M. Eyring, SBA-15-Supported Iron Catalysts for Fischer–Tropsch Production of Diesel Fuel, *Energy & Fuels*. 20 (2006) 2608–2611. <https://doi.org/10.1021/ef060336f>.
- [96] S.M.L. dos Santos, K.A.B. Nogueira, M. de Souza Gama, J.D.F. Lima, I.J. da Silva Júnior, D.C.S. de Azevedo, Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules, *Microporous Mesoporous Mater.* 180 (2013) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.043>.
- [97] O.C. GOBIN, SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption Properties, Tese. Dep. Génie Chim. Laval Univ. (2006).
- [98] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.005>.

3. CAPÍTULO III

O capítulo a seguir descreve os materiais e as metodologias utilizadas no desenvolvimento experimental desta dissertação. Para uma melhor compreensão este foi dividido em duas seções: na primeira são apresentadas as preparações dos catalisadores e as caracterizações físico-químicas e, em seguida, na segunda parte, são descritas as condições empregadas nos testes catalíticos.

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Preparação dos catalisadores

3.1.1.1. Sínteses dos suportes mesoporosos (Capítulo 4)

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada conforme metodologia adaptada da literatura [1]. Em uma síntese típica, 4 g de Pluronic P123 (Sigma-Aldrich, 99%) e 23,60 g de ácido clorídrico (HCl, Êxodo científica, 37%) foram dissolvidos em 133,10 mL de água destilada a 45 °C sob agitação magnética de 300 rpm por 1 h (Solução A). Em seguida, 9,20 g de ortosilicato de tetraetila (TEOS, Sigma-Aldrich, 98%) foram adicionados gota a gota à Solução A e a mistura foi mantida a 45 °C sob agitação magnética de 400 rpm por 24 h. Os reagentes foram adicionados em proporção estequiométrica para obter a seguinte composição molar: 1 TEOS : $1,60 \cdot 10^{-2}$ Pluronic P123 : 5,54 HCl : 190 H₂O. O gel de síntese obtido foi transferido para um recipiente de teflon encamisado em autoclave de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100 °C por 24 h. Os sólidos resultantes foram separados do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavados com água destilada até pH neutro e, em seguida, secos em estufa a 100 °C durante 12 h. Por fim, o material foi calcinado sob fluxo de ar a 100 mL·min⁻¹ da temperatura ambiente até 600 °C por 6 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹. O fluxograma da Figura 3.1 resume o procedimento de síntese da SBA-15.

Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia de síntese da SBA-15.

A SBA-16 foi sintetizada de acordo com adaptação da metodologia proposta por Gallo e colaboradores [2]. Em um procedimento típico de síntese, 4 g de Pluronic F127 (Sigma Aldrich, 99%), 12 mL de n-butanol (Vetec Ltda, 99%) e 8,30 g de ácido clorídrico foram dissolvidos em 190 mL de água destilada a 45 °C sob agitação magnética de 300 rpm por 2 h (Solução A). Em seguida, 20 g de TEOS foram adicionados gota a gota à Solução A e a mistura foi mantida a 45 °C sob agitação magnética a 400 rpm por 24 h. A composição molar do gel de síntese foi: 1 TEOS : $3,21 \cdot 10^{-3}$ Pluronic F127 : 1,69 n-butanol : 0,88 HCl : 113 H₂O. O tratamento hidrotérmico, recuperação, lavagem, secagem e calcinação dos sólidos foram realizadas sob as mesmas condições descritas na síntese da SBA-15. O fluxograma da Figura 3.2 resume o procedimento de síntese da SBA-16.

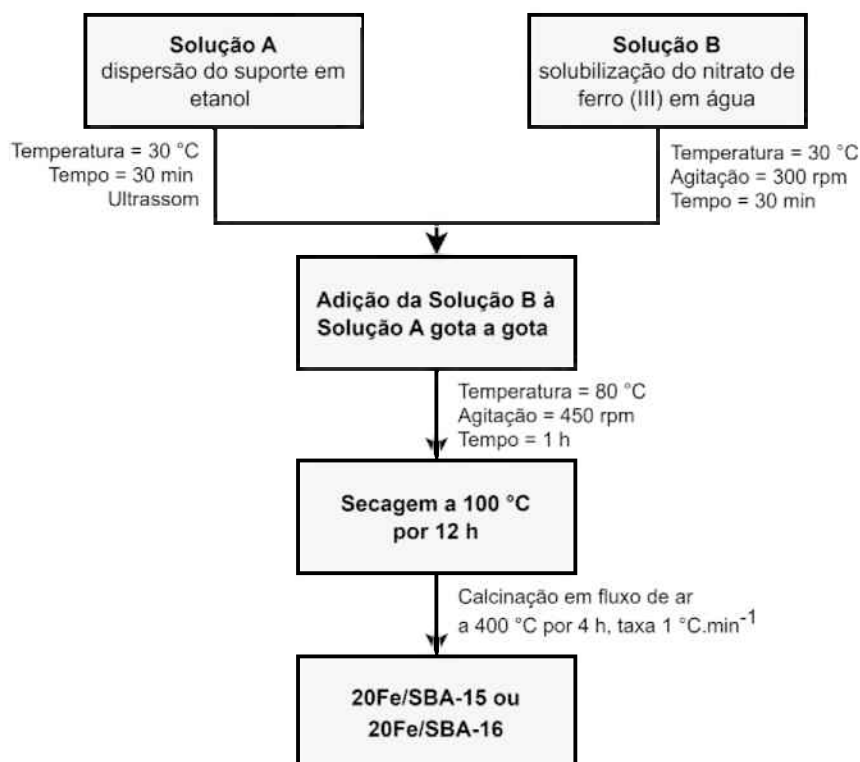
Figura 3.2 – Fluxograma da metodologia de síntese da SBA-16.

3.1.1.2. Deposição da fase ativa sobre os suportes mesoporosos (Capítulo 4)

Catalisadores de ferro suportados em SBA-15 e SBA-16 foram preparados através do método de impregnação úmida utilizando nitrato de ferro (III) nonahidratado (Sigma-Aldrich, 99%) como precursor de ferro. Conforme metodologia adaptada da literatura [3], 20% em massa (m/m) de Fe foram depositados nos suportes mesoporosos seguindo as seguintes etapas: (i) dispersar 10 g de suporte em 100 mL de etanol (Sigma-Aldrich, 99%) sob agitação vigorosa e, em seguida, manter a mistura em ultrassom por 30 min a 30 °C (Solução A); (ii) dissolver o precursor de ferro em 50 ml de água destilada sob agitação magnética de 300 rpm a 30 °C durante 30 min (Solução B); (iii) adicionar gota a gota a Solução B à Solução A sob agitação magnética de 450 rpm a 80 °C durante 1 h. Após evaporar o excesso de solvente, o material resultante foi seco a 100 °C por 12 h e calcinado sob fluxo de ar a 100 mL·min⁻¹ da

temperatura ambiente a 400 °C por 4 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C·min⁻¹. O procedimento de deposição da fase ativa sobre os suportes mesoporosos está ilustrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Fluxograma da metodologia de deposição da fase ativa.



A massa do precursor metálico foi estimada de acordo com a concentração mássica de metal desejada em relação a massa de suporte (em base seca), conforme representado na Equação (3.1).

$$m_{\text{precursor metal}} = \left(\frac{\% \text{Metal}}{100} \right) \cdot \frac{m_{\text{suporte}} \cdot MM_{\text{precursor metal}}}{MM_{\text{Metal}} \cdot p_{\text{precursor metal}}} \quad (3.1)$$

onde $m_{\text{precursor metal}}$ é a massa do precursor metálico (g), $\% \text{Metal}$ é a concentração mássica da fase metálica a ser depositada no suporte, m_{suporte} é a massa de suporte (g), MM_{Metal} e $MM_{\text{precursor metal}}$ são as massas molares do metal monoatômico (Fe = 55,845 g·mol⁻¹) e do precursor metálico (nitrato de ferro (III) = 404,025 g·mol⁻¹), respectivamente, $p_{\text{precursor metal}}$ é o grau de pureza do precursor metálico (nitrato de ferro (III) = 0,98).

A temperatura de calcinação adotada nessa seção foi estudada previamente através da análise termogravimétrica (TG/DTG) na amostra 20Fe/SBA-16 sem calcinar (Figura 3.4) para avaliar o perfil de decomposição térmica do precursor metálico no suporte. A análise foi realizada em uma termobalança Shimadzu DTG-60H, sob atmosfera de ar sintético com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até $800 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) apresenta dois estágios principais de perda de massa o qual podem ser atribuídos a: (I) dessorção de moléculas de água intracristalina, da temperatura ambiente até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e (II) decomposição do nitrato de ferro (III) liberando NO_3^- e posterior conversão dos cátions Fe^{3+} em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Equação (3.2)), na faixa de 150 a $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, a decomposição completa do sal precursor metálico ocorre a uma temperatura mínima de $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Desse modo, a temperatura mais adequada para calcinar os catalisadores de ferro deve ser em torno de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

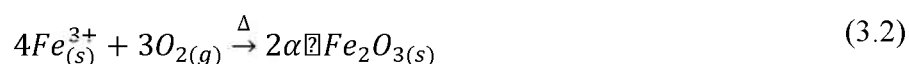
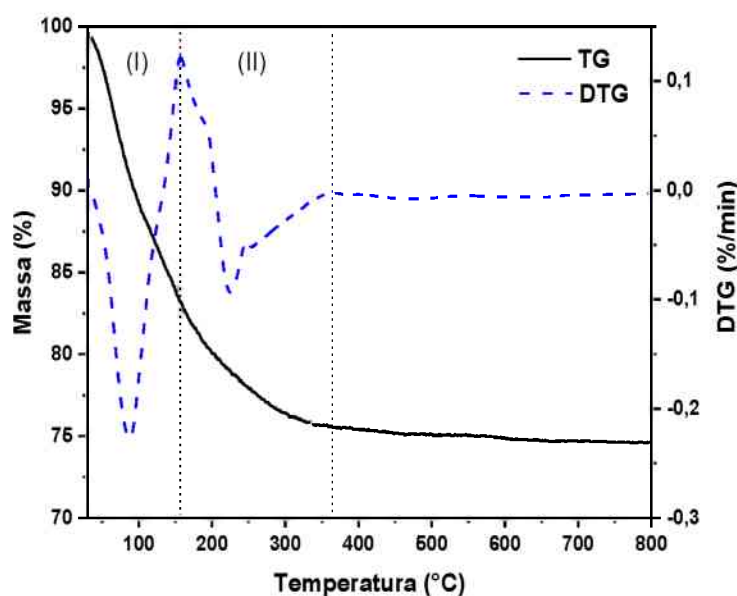


Figura 3.4 – Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da amostra 20Fe/SBA-16 sem calcinar apresentando o perfil de decomposição térmica do sal precursor de ferro no suporte.



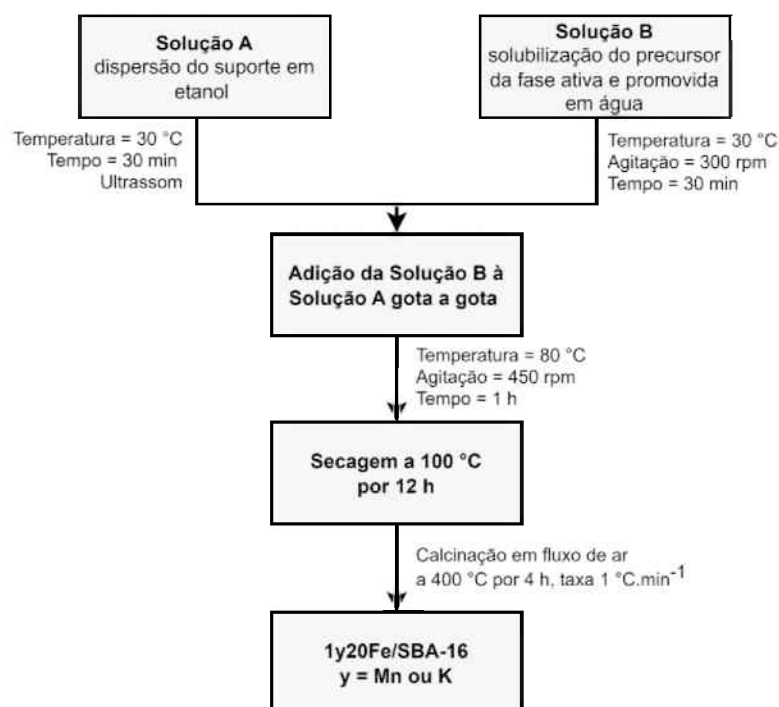
No entanto, é importante destacar que o excesso de oxigênio presente na atmosfera do ar durante a calcinação pode afetar as propriedades estruturais e texturais do sólido resultante. Uma vez que, a rápida queima de compostos orgânicos (neste caso NO_3^-) ocluídos, principalmente, nos mesoporos do suporte pode liberar uma grande quantidade de calor,

podendo causar a sinterização dos poros no material. Neste trabalho, esse efeito foi minimizado realizando um aquecimento muito lento ($1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) da temperatura ambiente até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este procedimento favorece a oxidação lenta dos compostos orgânicos, liberando calor de forma mais branda e, dessa forma, minimizando o processo de sinterização da amostra durante a calcinação.

3.1.1.3. Promoção da fase ativa com K e Mn sobre o suporte SBA-16 (Capítulo 5)

A performance de catalisadores com diferentes concentrações mássicas de ferro sobre a SBA-16 nas proporções 10%, 20% e 30% (m/m) foram avaliadas na síntese de Fischer-Tropsch. Em adição, o desempenho do potássio e do manganês enquanto agentes promotores de ferro também foi examinado com a finalidade de aprimorar a atividade e a seletividade do catalisador 20/SBA-16. A metodologia de quantificação (Equação (3.1)) e deposição dos agentes promotores e fase ativa seguiu o mesmo procedimento realizado na impregnação úmida da fase ativa. No entanto, na etapa (ii) de impregnação (ver seção 3.1.1.2), além da adição do precursor da fase ativa, foi adicionado também o precursor da fase promovido, uma vez que a metodologia adotada neste trabalho foi de co-impregnação úmida. A Figura 3.5 sintetiza o procedimento de promoção do catalisador de ferro em SBA-16.

Figura 3.5 – Fluxograma da metodologia de deposição das fases ativa e promovida.



3.1.2. Caracterizações físico-químicas

Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas de análises, tais como: difratometria de raios-X (DRX) na região de baixo e alto ângulo, fluorescência de raios-X (FRX), adsorção-dessorção de nitrogênio, redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR-H₂) e monóxido de carbono (TPR-CO), dessorção à temperatura programada de monóxido de carbono (TPD-CO), microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

3.1.2.1. Difratometria de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X na região de baixo ângulo dos catalisadores após calcinação foram realizadas para verificar a integridade e o tipo de estrutura cristalina formada. Na região de alto ângulo, todos os difratogramas de raios-X dos catalisadores após as etapas de calcinação, redução e teste catalítico foram utilizados para identificação dos óxidos metálicos e/ou carbetos de ferro formados.

As análises de difração de raios-X foram realizadas pelo método pó utilizando um difratômetro da Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de níquel, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados nas regiões de baixo ângulo e alto ângulo em uma faixa 2θ de $0 - 3^\circ$ e $10 - 80^\circ$, respectivamente, com uma velocidade goniométrica de varredura de $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. Os difratogramas obtidos foram comparados às fichas cristalográficas ICSD (do inglês *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD) cadastradas no banco de dados do software X'Pert HighScore Plus e as fases identificadas foram indexadas aos seus respectivos planos e número de identificação ICSD.

Na região de baixo ângulo, o plano principal (100) da SBA-15 foi utilizado na análise quantitativa dos resultados de DRX para determinar a distância interplanar ($d_{(100)}$) (Equação (3.3)), o parâmetro de célula unitária (a_0) (Equação (3.4)), o diâmetro de poro (W_d) (Equação (3.5)) e a espessura da parede de poro (b_p) (Equação (3.6)) [4].

$$d_{(100)} = \frac{\lambda_{CuK\alpha}}{2 \sin \theta} \quad (3.3)$$

$$a_0 = \frac{2 \cdot d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (3.4)$$

$$W_d = 1,05 \cdot a_0 \cdot \left(\frac{V_{meso}}{\frac{1}{\rho} + V_{micro} + V_{meso}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

$$b_p = a_0 - W_d \quad (3.6)$$

Contudo, o estudo quantitativo dos padrões de difração de raios-X na região de baixo ângulo da SBA-16 foi baseado no plano principal (110) para estimar $d_{(110)}$ (Equação (3.7)), a_0 (Equação (3.8)), W_d (Equação (3.9)) e b_p (Equação (3.10)) [5,6].

$$d_{(110)} = \frac{\lambda_{CuK\alpha}}{2 \sin \theta} \quad (3.7)$$

$$a_0 = d_{(110)} \cdot \sqrt{2} \quad (3.8)$$

$$W_d = 0,985 \cdot a_0 \cdot \left(\frac{V_{meso}}{\frac{1}{\rho} + V_{micro} + V_{meso}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.9)$$

$$b_p = \frac{a_0 \cdot \sqrt{3}}{2} - W_d \quad (3.10)$$

onde $\lambda_{CuK\alpha}$ é o comprimento de onda da radiação CuK α utilizada na análise de DRX, sendo igual a 0,1542 nm, θ é o ângulo de difração no plano de referência (rad), V_{meso} e V_{micro} são o volume de mesoporos e microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), respectivamente, obtido através da análise de adsorção-dessorção de nitrogênio e ρ é a densidade da sílica amorfa pura, em torno de $2,20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [6].

Na região de alto ângulo, os difratogramas dos catalisadores calcinados foram utilizados na análise quantitativa das análises de DRX para estabelecer o diâmetro do cristalito de hematita ($d_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$) com base na equação de Scherrer (Equação (3.11)) [7]. O plano de difração (104) da fase hematita foi utilizado como referência para o cálculo de

$d_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$, uma vez que este apresenta um maior número de contagens por segundo (CPS) nos difratogramas de raios-X, sendo, portanto, mais intenso e nítido em comparação aos demais.

$$d_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (3.11)$$

onde K é constante de Scherrer e está relacionada à morfologia do cristalito, nesse caso, assumindo partículas esféricas K é igual a 0,89, θ é o ângulo de difração no plano (104) (rad) e $\beta_{1/2}$ é a largura a meia altura do plano utilizado em θ (rad).

3.1.2.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises de fluorescência de raios-X (FRX) para determinar a composição elementar dos catalisadores metálicos foram realizadas em um equipamento da Bruker S8-Tiger. Em torno de 800 mg de amostra foram dispostas no fundo do porta-amostra do FRX, previamente coberto com um filme circular de polipropileno (63,55 mm de diâmetro e 3,6 μm de espessura, QuimiGol), que apresenta baixa absorção de raios-X na faixa de energia utilizada. Durante as análises foi passado uma corrente de He de alta pureza (White Martins, 99,99%) entre o porta-amostra e o detector para purgar o ar. Os espectros obtidos foram normalizados em relação ao perfil do silício, uma vez que a concentração desse elemento é constante em todas as amostras.

3.1.2.3. Adsorção-dessorção de nitrogênio

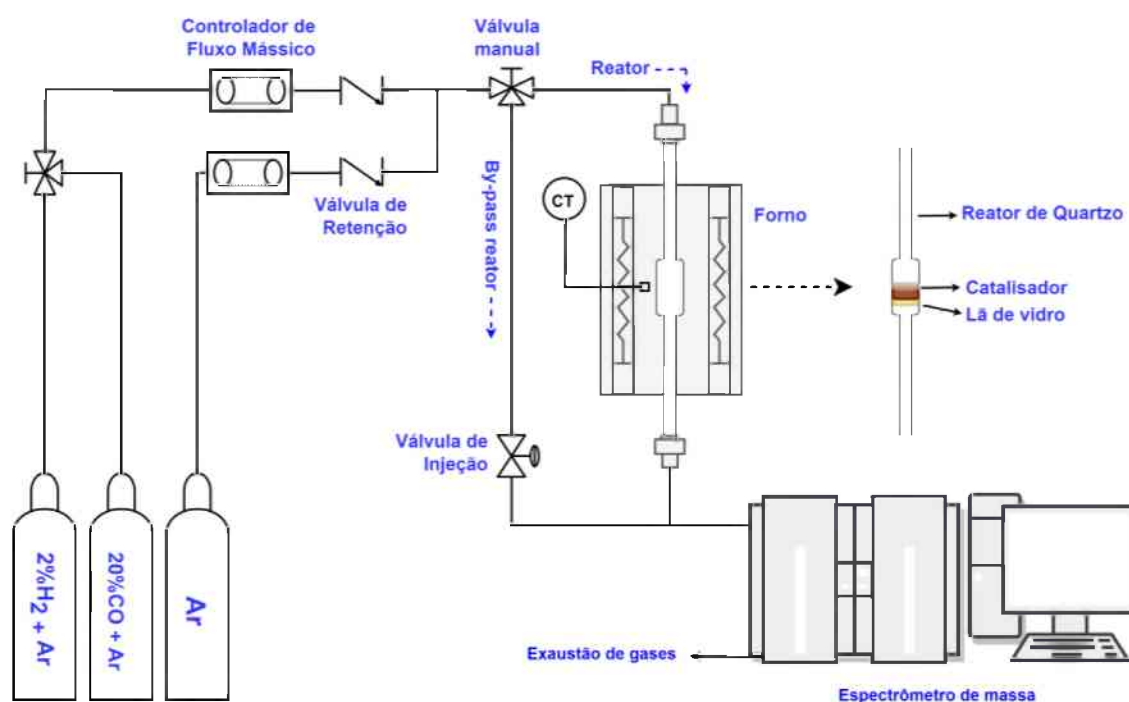
As medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio para obtenção das propriedades texturais dos catalisadores calcinados foram realizadas num equipamento Micromeritics ASAP 2020 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e na faixa de P/P_0 entre 0,01 – 0,99. Antes de cada análise cerca de 300 mg de amostra foram pré-tratadas termicamente a $200\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo (2 μmHg) por 12 h, esse processo visa remover a umidade na superfície da amostra. A área superficial específica (S_{BET}) foi calculada pelo método BET (iniciais dos pesquisadores *Brunauer, Emmett e Teller*). O volume total de poros (V_{Total}) foi medido pela quantidade de N_2 adsorvido a uma pressão relativa próxima à unidade $P/P_0 = 0,995$. O diâmetro médio dos poros e a distribuição do

tamanho dos poros foram obtidos a partir do ramo de adsorção da isoterma pelo método BJH (iniciais dos pesquisadores *Barrett, Joyner e Halenda*).

3.1.2.4. Redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR-H₂) e monóxido de carbono (TPR-CO)

A avaliação do perfil de redução e carburação dos catalisadores foi obtida através das análises de redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR-H₂) e monóxido de carbono (TPR-CO), respectivamente. As medidas de TPR-H₂ e TPR-CO foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers Omnistar, conforme esquema ilustrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Diagrama esquemático da unidade multipropósito utilizada para as análises de TPR-H₂ e TPR-CO.

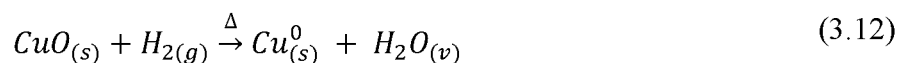


Antes de cada análise, cerca de 100 mg de amostra foram pré-tratadas a 200 °C, sob atmosfera de argônio (Ar) de 30 mL·min⁻¹ por 30 min para remoção da umidade superficial da amostra. Em seguida, o sistema foi resfriado até 30 °C e o gás Ar foi substituído por uma mistura redutora contendo 2% H₂ em 98% Ar (mol/mol) (White Martins, 99,99%) com fluxo de 30 mL·min⁻¹ e, então a temperatura foi elevada a uma taxa de 10 °C·min⁻¹ até 1000 °C. O

perfil de redução foi registrado de forma síncrona por um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers Omnistar através do monitoramento dos sinais relativos a H_2 ($m/z = 2$), H_2O ($m/z = 18$) e Ar ($m/z = 40$). O mesmo procedimento descrito para TPR- H_2 foi adotado na análise de TPR-CO, no entanto a mistura redutora foi 20% CO em 80% Ar (mol/mol) (White Martins, 99,99%) e os sinais detectados no espectrômetro de massa foram H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), Ar ($m/z = 40$) e CO_2 ($m/z = 44$).

O óxido de cobre (CuO) (Sigma-Aldrich, 99%) foi utilizado como padrão interno para determinar o consumo de hidrogênio dos catalisadores metálicos após as análises de TPR- H_2 . A metodologia de padronização é semelhante à análise de TPR- H_2 , no entanto a massa de CuO utilizada foi de 10 mg. Uma vez que, como as espécies de óxido de cobre são facilmente redutíveis, o excesso de massa (> 15 mg) pode ultrapassar o limite de detecção do espectrômetro de massa e/ou formar um perfil de redução bastante alargado (não sendo condizente com padrões internos ou que foram reportados na literatura).

Assumindo que todo Cu^{2+} contido na amostra irá se reduzir para formar Cu^0 (Equação (3.12)) e como 1 mol de CuO irá consumir 1 mol de H_2 para se reduzir completamente, o consumo de H_2 do óxido de cobre ($n_{H_2}^{CuO}$) foi estimado conforme a Equação (3.13).



$$n_{H_2}^{CuO} = n_{H_2} = \frac{m_{CuO}}{MM_{CuO}} \quad (3.13)$$

onde m_{CuO} é a massa do óxido de cobre utilizada durante a calibração (g) e MM_{CuO} é a massa molar do CuO ($79,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

O consumo de H_2 do óxido de cobre foi correlacionado com a área obtida no perfil de redução de cada catalisador para determinar o consumo total de H_2 ($n_{H_2}^{cat}$), de acordo com a Equação (3.14).

$$n_{H_2}^{cat} = \left(\frac{Area_{cat}}{Area_{CuO}} \right) \cdot n_{H_2}^{CuO} \quad (3.14)$$

onde $n_{H_2}^{CuO}$ é o consumo de hidrogênio durante a redução do óxido de cobre (mol), $Area_{CuO}$ e $Area_{cat}$ são a área do perfil de redução do CuO e do catalisador, respectivamente.

O grau de redução (do inglês *degree of reduction* – DOR) dos catalisadores metálicos foi calculado de acordo com a Equação (3.15), assumindo que os materiais calcinados estavam na forma óxida $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e cuja redução durante as análises de TPR- H_2 ocorreu completamente para formar Fe^0 .

$$DOR (\%) = \frac{2 \cdot MM_{\text{Fe}} \cdot n_{\text{H}_2}^{\text{cat}}}{3 \cdot m_{\text{cat}} \cdot x_{\text{Fe}}} \cdot 100 \quad (3.15)$$

onde MM_{Fe} é a massa molar do ferro metálico ($55,845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), m_{cat} é a massa de catalisador (g) e x_{Fe} é o teor de ferro no catalisador obtida através da análise de FRX.

3.1.2.5. Dessorção à temperatura programada de monóxido de carbono (TPD-CO)

Os perfis de dessorção à temperatura programada de monóxido de carbono (TPD-CO) para estimar a dispersão do ferro no suporte foram realizados na mesma unidade multipropósito utilizada nos estudos de TPR- H_2 e TPR-CO (Figura 3.6), contudo operado de forma diferente. O procedimento adotado consistiu das seguintes etapas:

1. antes de cada análise TPD-CO, cerca de 100 mg de amostra foram pré-tratadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de argônio (Ar) de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 30 min para remoção da umidade superficial do material;
2. o sistema foi resfriado até $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e o gás Ar foi substituído por uma corrente de H_2 ultra puro (White Martins, 99,99%) com fluxo de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e, então a temperatura foi elevada a uma taxa de $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h;
3. após redução da amostra, essa foi resfriado até $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e submetida à adsorção de CO utilizando uma mistura 20% CO em 80% Ar (mol/mol) (White Martins, 99,99%) sob fluxo de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 60 min. Em seguida, exposto a uma corrente de Ar até estabilização da linha de base do sinal de CO ($m/z = 28$) no espectrômetro de massa;
4. a etapa de dessorção de CO foi realizada de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ até $800 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e sob fluxo de Ar a $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. O perfil de dessorção foi registrado de forma síncrona por um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers Omnistar através do monitoramento dos sinais relativos a H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), Ar ($m/z = 40$) e CO_2 ($m/z = 44$).

Após cada análise de TPD-CO, três pulsos de CO foram injetados no espectrômetro de massa a partir de uma válvula de injeção com volume conhecido. Em seguida, a área obtida no perfil TPD-CO de cada catalisador foi correlacionada a média das áreas dos pulsos para determinar a quantidade de CO adsorvido (n_{CO}^{cat}) em uma monocamada sobre as partículas metálicas do catalisador, conforme Equação (3.16).

$$n_{CO}^{cat} = \left(\frac{Area_{cat}}{Area_{pulso}} \right) \cdot n_{CO} \quad (3.16)$$

onde $Area_{cat}$ é a área do perfil de dessorção de CO do catalisador e $Area_{pulso}$ é a média das áreas obtidas nos pulsos de CO. Assumindo que a mistura gasosa de CO se comporta como um gás ideal, o número de mols de CO (n_{CO}) foi determinado nas condições de temperatura, pressão e volume da válvula de injeção, isto é, 30 °C, 1,0056 atm e 1,1103 mL, respectivamente. Sendo assim, n_{CO} é igual a 24,846 mols.

A dispersão do ferro ($D(\%)$) no suporte foi calculada de acordo com a Equação (3.17), assumindo que durante a redução do catalisador calcinado a fase hematita foi completamente reduzida para magnetita e cada sítio metálico Fe^{2+} irá adsorver uma molécula de CO.

$$D(\%) = \frac{n_{CO}^{cat} \cdot MM_{CO}}{m_{cat} \cdot x_{Fe}} \cdot 100 \quad (3.17)$$

onde n_{CO}^{cat} é a quantidade de CO adsorvido no catalisador (mol), MM_{CO} é a massa molar do monóxido de carbono (28,01 g·mol⁻¹), m_{cat} é a massa de catalisador (g) e x_{Fe} é o teor de ferro no catalisador obtida através da análise de FRX.

3.1.2.6. Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS)

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para identificar a morfologia dos materiais antes e após deposição das fases metálicas. Como a análise elementar da espectroscopia por dispersão de energia (EDS) é semiquantitativa, uma vez que é uma análise pontual, apenas os resultados de FRX foram utilizados como parâmetro

para avaliar a composição química dos catalisadores. No entanto, o mapa de composição elementar obtido no EDS foi utilizado para verificar a distribuição das fases metálicas no suporte.

As análises de MEV-EDS foram realizadas num microscópio eletrônico Tescan VEGA 3 LMU. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em 1 mL de acetona durante 30 min no banho ultrassônico para melhorar a dispersão dos cristais. Em seguida, uma gota desta suspensão foi depositada sobre uma fita de carbono aderido ao porta-amostra. Para obter uma melhor resolução das imagens, uma fina camada de ouro foi dispersada sobre a amostra utilizando um metalizador Sanyu Electron Quick Coater SC-701, com corrente de 10 mA por 5 min.

3.1.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) desempenharam um papel fundamental neste estudo, sendo empregadas para investigar a estrutura, orientação de fases e formação de defeitos nos materiais em questão. As micrografias foram adquiridas utilizando um Microscópio Eletrônico Tecnai G2 Spirit TWIN operado a 120 kV, com uma resolução de linha de 0,204 nm. O procedimento de preparo das amostras visou otimizar a qualidade das observações. Para tal, uma pequena quantidade do material foi suspensa em 1 mL de acetona, e a mistura foi submetida a um banho ultrassônico por 30 minutos. Esse processo teve como finalidade aprimorar a dispersão dos cristais na amostra, contribuindo para garantir que esta fosse suficientemente translúcida para permitir a passagem de elétrons durante a análise. Posteriormente, uma gota da suspensão resultante foi cuidadosamente depositada sobre uma grade de suporte fabricada em cobre. Essa etapa é crítica para assegurar que a amostra esteja adequadamente posicionada e suportada durante a análise, maximizando a precisão e a qualidade das imagens obtidas.

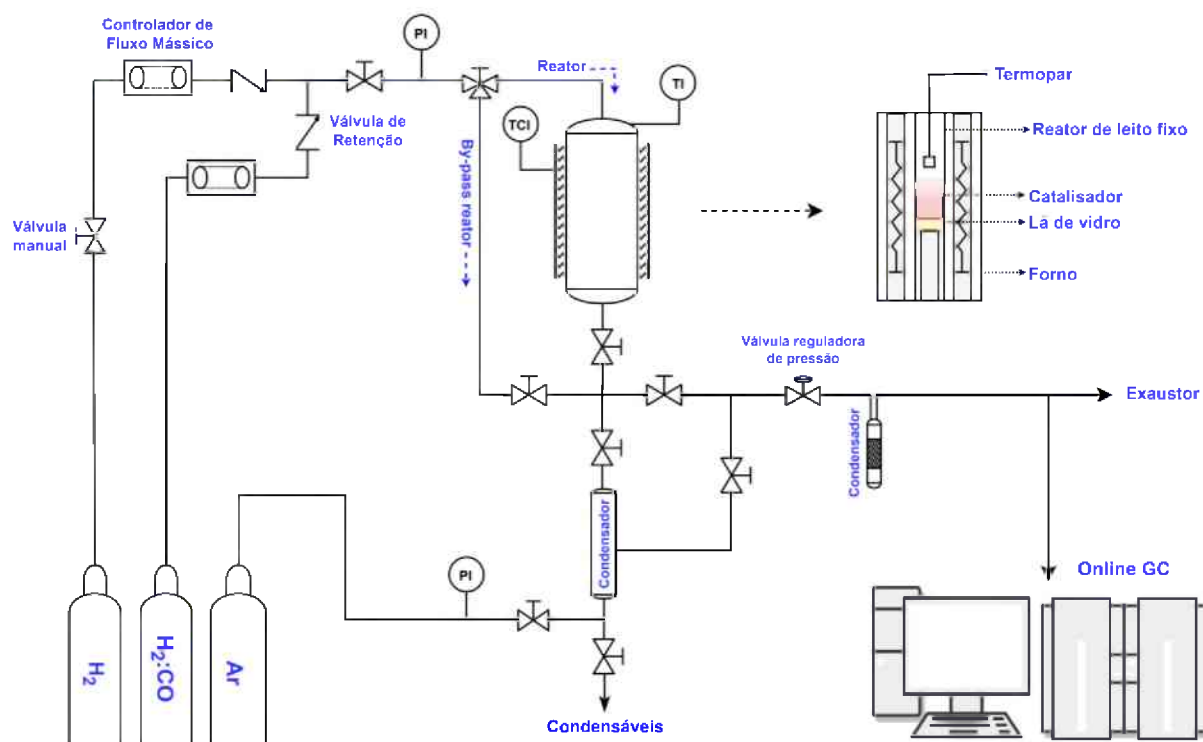
3.1.3. Testes catalíticos na síntese de Fischer-Tropsch

As reações de hidrogenação do CO para a produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch foram realizadas em um reator de leito fixo sob fluxo contínuo, conforme aparato experimental mostrado esquematicamente na Figura 3.7. O reator é do tipo tubular de aço inoxidável com 30 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno. Em cada

teste catalítico foram carregados no reator 500 mg de catalisador (< 150 mesh) diluídos em 1 g de areia de quartzo (50 – 70 mesh, Sigma-Aldrich). A configuração do sistema consiste em dois controladores de fluxo mássico (Brooks 585101) que regula a vazão de gases (H_2 e $CO:H_2$) na entrada no reator, uma válvula reguladora de contrapressão para manter a pressão do sistema, dois controladores de temperatura (no forno e no reator) para fornecer o calor necessário para a reação e um sistema de exaustão de gases. Além disso, dois condensadores a frio são utilizados, um na saída do reator para reter os hidrocarbonetos condensáveis e outro na linha antes do cromatógrafo a gás (GC) para assegurar que nenhum produto líquido siga para injeção no GC.

Os produtos gasosos de saída foram analisados em um cromatógrafo a gás online GC-17A Shimadzu (com uma coluna empacotada Hayesep D) equipado com detectores FID e TCD para análises do CO , Ar , CO_2 , CH_4 e parafinas/olefinas entre C_2 - C_4 . Os hidrocarbonetos condensáveis (C_{5+}) foram coletados, diluídos em dissulfeto de carbono (CS_2 , Sigma-Aldrich, 99%) e água destilada e, em seguida, separados por centrifugação. Por fim, foram analisados em um GC-2010 Shimadzu com auto injetor acoplado a uma coluna Zebtron Inferno ZB-5 HT.

Figura 3.7 – Unidade experimental utilizada nos testes catalíticos da síntese de Fischer-Tropsch.



Antes da reação de Fischer-Tropsch, o catalisador foi reduzido *in situ* sob fluxo de hidrogênio ultra puro (White Martins, 99,99%) a 50 mL·min⁻¹, em pressão atmosférica e aquecido da temperatura ambiente até 400 °C a uma taxa de 1 °C·min⁻¹ por 12 h. Após redução, o reator foi resfriado sob fluxo de hidrogênio até 300 °C e pressurizado a 20 bar. Em seguida, o reator foi colocado em *by-pass* para medir o fluxo molar do gás de síntese (White Martins, 99,99%) antes da reação e ajustar a vazão de acordo com a velocidade espacial horária do gás (do inglês *gas hourly space velocity* – GHSV) pré-estabelecida. Então, o gás de síntese (H₂:CO = 1) foi introduzido no reator e a reação foi conduzida por 36 h, a 20 bar e 300 °C. Os testes foram realizados em baixas conversões (GHSV □ 3000 h⁻¹) de forma a ser válida a aproximação de um reator diferencial e altas conversões (GHSV □ 600 h⁻¹) para avaliar possível aplicação industrial do catalisador. A base de cálculo para a quantificação dos produtos obtidos na SFT e conversão de CO são deduzidas nas seções seguintes.

Vale salientar que antes de iniciar os testes das séries catalíticas na síntese de Fischer-Tropsch, foram realizadas calibrações com o objetivo de identificar e quantificar adequadamente os produtos líquidos e gasosos que seriam obtidos nas reações. Os parâmetros cromatográficos e as metodologias/materiais utilizados encontram-se sumarizados nos Apêndices A e B, respectivamente.

3.1.3.1 Conversão de CO

Antes de definir a base de cálculo para quantificar a conversão de CO é importante determinar o conceito de fluxo molar para uma espécie *i* na fase gasosa. A Lei de Dalton postulou que a pressão total de uma mistura gasosa corresponde à soma das pressões parciais exercidas por cada um dos gases que compõem o sistema [8]. Desse modo, correlacionando a Equação de Clapeyron (Lei dos gases ideais) à Lei de Dalton (Equação (3.18)) e substituindo na equação do fluxo molar (Equação (3.19)), obtém-se a relação matemática do fluxo molar da espécie *i* na corrente gasosa (Equação (3.20)).

$$P_i V = n_i RT \quad (3.18)$$

$$F_i = Q_{gás} \cdot \frac{\rho_i}{MM_i} \quad (3.19)$$

$$F_i = Q_{gás} \cdot \frac{P_{gás}}{RT_{gás}} \cdot y_i \quad (3.20)$$

onde F_i é o fluxo molar da espécie i na corrente gasosa ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), $Q_{gás}$, $P_{gás}$ e $T_{gás}$ são a vazão volumétrica ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), pressão do sistema (atm) e temperatura da corrente gasosa (K), respectivamente, R é a constante universal dos gases ($0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e y_i é a fração molar da espécie i .

Dessa forma, a conversão de CO foi calculada a partir da razão entre a quantidade de CO que reagiu em relação ao fluxo molar de CO que entrou no sistema (Equação (3.21)).

$$X_{CO}(\%) = \frac{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}}{F_{CO_{ent}}} \cdot 100 \quad (3.21)$$

onde $X_{CO}(\%)$ é a conversão de CO, $F_{CO_{ent}}$ e $F_{CO_{sai}}$ são o fluxo molar de CO que entrou e saiu do sistema ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), respectivamente.

Na Equação (3.21) somente $F_{CO_{ent}}$ é um parâmetro conhecido. Porém, escrevendo a Equação (3.20) para os componentes gasosos Ar e CO na corrente de saída é possível encontrar a variável desconhecida ($F_{CO_{sai}}$).

$$\frac{F_{CO_{sai}}}{F_{Ar_{sai}}} = \frac{y_{CO_{sai}}}{y_{Ar_{sai}}} \quad (3.22)$$

Na composição do gás de síntese (H_2 , CO e Ar) o Ar foi utilizado como gás de balanço, logo a quantidade de Ar que entrou no sistema é a mesma que saiu ($F_{Ar_{ent}} = F_{Ar_{sai}}$), uma vez que o Ar é um gás inerte. Assim, a Equação (3.22) pode ser reescrita como:

$$F_{CO_{sai}} = \frac{y_{CO_{sai}}}{y_{Ar_{sai}}} \cdot F_{Ar_{ent}} \quad (3.23)$$

Substituindo a Equação (3.23) na Equação (3.21), obtém-se uma relação matemática entre as frações molares de Ar e CO na entrada e saída do sistema para determinar a conversão de CO.

$$X_{CO}(\%) = \left(1 - \frac{y_{CO_{sai}} \cdot y_{Ar_{ent}}}{y_{Ar_{sai}} \cdot y_{CO_{ent}}} \right) \cdot 100 \quad (3.24)$$

onde $y_{CO_{ent}}$ e $y_{Ar_{ent}}$ são a fração molar de CO e Ar da entrada, respectivamente, $y_{CO_{sai}}$ e $y_{Ar_{sai}}$ são a fração molar de CO e Ar na saída do sistema, respectivamente.

Sabendo que $y = A \cdot f$, onde A é a área obtida no cromatograma e f é o fator de calibração, é possível reescrever a Equação (3.24) em função da área e do fator de resposta para obter a expressão matemática que quantifica a conversão de CO (Equação (3.25)).

$$X_{CO}(\%) = \left(1 - \frac{A_{CO_{sai}}}{f_{CO}} \cdot \frac{f_{Ar}}{A_{Ar_{sai}}} \cdot \frac{A_{Ar_{ent}}}{f_{Ar}} \cdot \frac{f_{CO}}{A_{CO_{ent}}} \right) \cdot 100 \quad (3.25)$$

onde $A_{CO_{sai}}$ e $A_{Ar_{sai}}$ são as áreas de CO e Ar nos cromatogramas da corrente de saída, $A_{Ar_{ent}}$ e $A_{CO_{ent}}$ são as áreas de CO e Ar nos cromatogramas da corrente de entrada, f_{Ar} e f_{CO} são o fator de resposta para o Ar e o CO, respectivamente.

3.1.3.2. Seletividade para CH_4 e CO_2

A seletividade do metano (CH_4) foi calculada a partir da razão entre o fluxo molar desse produto em relação à quantidade de CO que reagiu, de acordo com a Equação (3.26).

$$S_{C_1}(\%) = \frac{F_{C_1}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}} \cdot 100 \quad (3.26)$$

onde $S_{C_1}(\%)$ é a seletividade de metano, F_{C_1} é o fluxo molar de metano ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), $F_{CO_{ent}}$ e $F_{CO_{sai}}$ são o fluxo molar de CO na corrente gasosa que entrou e saiu do sistema ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), respectivamente.

De modo análogo ao desenvolvimento da Equação (3.23), o fluxo molar de metano foi calculado a partir da Equação (3.27).

$$F_{C_1} = \frac{y_{C_1_{sai}}}{y_{Ar_{sai}}} \cdot F_{Ar_{ent}} \quad (3.27)$$

Substituindo a Equação (3.27) na Equação (3.26), obtém-se que:

$$S_{C_1}(\%) = \frac{y_{C_1_{sai}}}{y_{Ar_{sai}}} \cdot \left(\frac{F_{Ar_{ent}}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}} \right) \cdot 100 \quad (3.28)$$

Rearranjando a Equação (3.21) e substituindo a Equação (3.24) obtém-se o consumo de CO:

$$F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}} = \left(1 - \frac{y_{CO_{sai}} \cdot y_{Ar_{ent}}}{y_{Ar_{sai}} \cdot y_{CO_{ent}}}\right) \cdot F_{CO_{ent}} \quad (3.29)$$

Substituindo a Equação (3.29) na Equação (3.28) e, rearranjando-as, obtém-se que:

$$S_{C_1}(\%) = \frac{\frac{y_{C_1_{sai}}}{y_{Ar_{sai}}}}{\frac{y_{CO_{ent}}}{y_{Ar_{ent}}} - \frac{y_{CO_{sai}}}{y_{Ar_{sai}}}} \cdot 100 \quad (3.30)$$

Portanto, reescrevendo a Equação (3.30) em função da área do cromatograma e do fator de resposta, obtém-se a relação matemática que quantifica a seletividade para o metano (Equação (3.31)).

$$S_{C_1}(\%) = \frac{f_{C_1}}{f_{CO}} \cdot \left(\frac{\frac{A_{C_1_{sai}}}{A_{Ar_{sai}}}}{\frac{A_{CO_{ent}}}{A_{Ar_{ent}}} - \frac{A_{CO_{sai}}}{A_{Ar_{sai}}}} \right) \cdot 100 \quad (3.31)$$

onde f_{C_1} e f_{CO} são o fator de resposta para o CH₄ e CO, respectivamente, $A_{C_1_{sai}}$ e $A_{Ar_{sai}}$ são as áreas de CH₄ e Ar nos cromatogramas da corrente de saída, A_{Ar} e A_{CO} são as áreas de CO e Ar nos cromatogramas das correntes de entrada ou saída.

A dedução algébrica para obter a relação matemática que quantifica a seletividade do CO₂ (S_{CO_2}) foi realizada de forma análoga ao CH₄, conforme Equação (3.32).

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{f_{CO_2}}{f_{CO}} \cdot \left(\frac{\frac{A_{CO_2_{sai}}}{A_{Ar_{sai}}}}{\frac{A_{CO_{ent}}}{A_{Ar_{ent}}} - \frac{A_{CO_{sai}}}{A_{Ar_{sai}}}} \right) \cdot 100 \quad (3.32)$$

onde f_{CO_2} e f_{CO} são o fator de resposta para o CO₂ e CO, respectivamente, $A_{CO_2_{sai}}$ e $A_{Ar_{sai}}$ são as áreas de CO₂ e Ar nos cromatogramas da corrente de saída, A_{Ar} e A_{CO} são as áreas de CO e Ar nos cromatogramas das correntes de entrada ou saída.

3.1.3.3. Seletividade para C_2 , C_3 , C_4 e C_{5+}

A seletividade dos hidrocarbonetos nas faixas de C_2 a C_4 foi calculada a partir da razão entre o fluxo molar de C_n (onde n é o número de carbonos e assume composição de 2, 3 e 4) em relação à quantidade de CO que reagiu, conforme Equação (3.33).

$$S_{C_n}(\%) = \frac{n \cdot F_{C_n}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}} \cdot 100 \quad (3.33)$$

De forma análoga ao desenvolvimento da Equação (3.23), o fluxo molar de C_n foi calculado a partir da Equação (3.34).

$$F_{C_n} = \frac{n \cdot y_{C_{n,sai}}}{y_{C_{1,sai}}} \cdot F_{C_1} \quad (3.34)$$

Substituindo a Equação (3.34) na Equação (3.33) e, rearranjando-as, obtém-se que:

$$S_{C_n}(\%) = S_{C_1} \cdot \left(\frac{y_{C_{n,sai}}}{y_{C_{1,sai}}} \cdot n \right) \quad (3.35)$$

Reescrevendo a Equação (3.35) em função da área do cromatograma e do fator de resposta, obtém-se a relação matemática que quantifica a seletividade para C_n (com $n = 2, 3$ e 4) (Equação (3.36)).

$$S_{C_n}(\%) = S_{C_1} \cdot \left(\frac{A_{C_{n,sai}} \cdot f_{C_n}}{A_{C_{1,sai}} \cdot f_{C_1}} \cdot n \right) \quad (3.36)$$

onde n é o número de carbonos, S_{C_1} é a seletividade de metano, f_{C_n} e f_{C_1} são o fator de resposta de C_n (com $n = 2, 3$ e 4) e CH_4 , respectivamente, $A_{C_{n,sai}}$ e $A_{C_{1,sai}}$ são as áreas de C_n e CH_4 na corrente de saída, respectivamente

A seletividade para os hidrocarbonetos acima de cinco carbonos ($S_{C_{5+}}$) foi calculada a partir da Equação (3.37).

$$S_{C_{5+}}(\%) = 100 - S_{CO_2} - \sum_{n=1}^4 S_{C_n} \quad (3.37)$$

3.1.3.4. Seletividade para os hidrocarbonetos líquidos

As distribuições dos produtos líquidos obtidos durante a síntese de Fischer-Tropsch foram analisadas num GC-2010 Shimadzu e quantificadas conforme Equação (3.38) [9].

$$S_n(\%) = \frac{n \cdot A_{C_n}}{f_{C_n} \cdot MM_{C_n}} \cdot \left(\sum_{i=5}^n \frac{n \cdot A_{C_n}}{f_{C_n} \cdot MM_{C_n}} \right)^{-1} \cdot S_{C_{5+}} \quad (3.38)$$

onde n é o número de carbonos, A_{C_n} é a área do hidrocarboneto n no cromatograma, f_{C_n} é o seu fator de resposta do hidrocarboneto n , MM_{C_n} é a massa molar do hidrocarboneto n e $S_{C_{5+}}$ é a seletividade para os hidrocarbonetos C_{5+} .

3.1.3.5. Velocidade espacial horária do gás

Na engenharia das reações químicas, a velocidade espacial horária do gás (do inglês *gas hourly space velocity* – GHSV) é definida em termos do volume por hora de gás presente na alimentação do reator em relação ao volume de catalisador, conforme Equação (3.39).

$$GHSV = \frac{\rho_{cat} \cdot Q}{m_{cat}} \quad (3.39)$$

onde ρ_{cat} é a densidade do catalisador ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), Q é a vazão volumétrica de entrada do gás ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e m_{cat} é a massa de catalisador (g).

3.1.3.6. Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)

Os dados de distribuição dos hidrocarbonetos formados durante a síntese de Fischer-Tropsch em função do número de átomos de carbono foram utilizados para determinar a probabilidade de crescimento da cadeia dos catalisadores. Para isso, a forma linearizada da equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF) foi adotada no intervalo de C_6 a C_{30} para calcular o α , conforme a Equação (3.40).

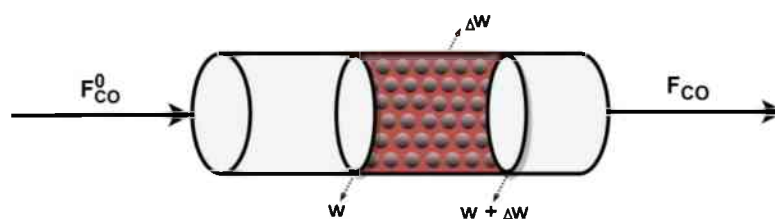
$$\ln \left(\frac{W_n}{n} \right) = n \cdot \ln \alpha + \ln \left[\frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \right] \quad (3.40)$$

onde W_n é a fração mássica de um hidrocarboneto com n átomos de carbono e α é a probabilidade de crescimento da cadeia.

3.1.3.7. Taxa de reação e formação de produtos obtidos na síntese de Fischer-Tropsch

A taxa de reação ($-r_i$) de uma espécie química, assumindo que seja a espécie i , é o número de mols de i que perdem a sua identidade química por unidade de tempo e por unidade de volume ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), através da quebra e subsequente recomposição das ligações químicas durante o curso da reação. Em reações heterogêneas (mais de uma fase) a taxa de reação, normalmente, é expressa em outras medidas que não seja o volume, tal como área superficial disponível para reação ou massa de catalisador. Para uma reação gás-sólido, em que moléculas de gás reagem com uma superfície catalítica sólida, as dimensões desta velocidade de reação ($-r'_i$) são o número de mols de i que reagem por unidade de tempo e por unidade de massa do catalisador ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) [10]. Em vista disso, a taxa de consumo inicial de CO para os catalisadores foi obtida a partir da Equação (3.53) cujo equacionamento está deduzido a seguir.

Partindo do balanço molar para o CO em qualquer instante de tempo t e assumindo que o escoamento é uniforme (não há variação radial de velocidade), obtém-se a seguinte relação:



$$\underbrace{\left[\text{vazão molar de CO que entra em } w \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \right]}_{F_{CO}^0|w} - \underbrace{\left[\text{vazão molar de CO que sai em } (w + \Delta w) \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \right]}_{F_{CO}|w+\Delta w} + \underbrace{\left[\text{Velocidade de geração de CO em } \Delta w \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \right]}_{r'_{CO} \cdot \Delta w} = \underbrace{\left[\text{Velocidade de acúmulo de CO em } \Delta w \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \right]}_0 \quad (3.41)$$

Dividindo a Equação (3.41) por ΔW e, em seguida, tomando o limite quando ΔW tende a zero e aplicando a definição de derivada, obtém-se a forma diferencial do balanço molar para o regime estacionário do reator de leito fixo estudado.

$$\frac{dF_{CO}}{dW} = r'_{CO} \quad (3.42)$$

onde r'_{CO} é a taxa de consumo de CO ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), W é a massa de catalisador (g) e F_{CO} é o fluxo molar de CO na saída do sistema ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

Sabendo que no regime contínuo $F_{CO} = F_{CO}^0(1 - X_{CO})$, diferenciando-o em relação a X_{CO} , obtém-se que:

$$dF_{CO} = -F_{CO}^0 \cdot dX_{CO} \quad (3.43)$$

Substituindo a Equação (3.43) na Equação (3.42):

$$-r'_{CO} = F_{CO}^0 \frac{dX_{CO}}{dW} \quad (3.44)$$

onde $-r'_{CO}$ é a taxa de consumo de CO ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), W é a massa de catalisador (g), F_{CO}^0 é o fluxo molar de CO na entrada do sistema ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) e X_{CO} é a conversão de CO.

Assumindo que a reação analisada é de pseudo-primeira ordem ($\varepsilon = 0$), então:

$$-r'_{CO} = k \cdot P_{CO} \quad (3.45)$$

considerando que a pressão e a temperatura do sistema são constantes, P_{CO} pode ser reescrita como:

$$P_{CO} = C_{CO}RT = C_{CO}^0RT^0 \left(\frac{1 - X_{CO}}{1 + \varepsilon X_{CO}} \right) \cdot y_{CO} \quad (3.46)$$

$$P_{CO} = P_{CO}^0(1 - X_{CO}) \cdot y_{CO} \quad (3.47)$$

Substituindo a Equação (3.47) na Equação (3.45), obtém-se que:

$$-r'_{CO} = k \cdot P_{CO}^0(1 - X_{CO}) \cdot y_{CO} \quad (3.48)$$

Substituindo a Equação (3.48) na Equação (3.44):

$$P_{CO}^0(1 - X_{CO}) \cdot y_{CO} \cdot k = F_{CO}^0 \frac{dX_{CO}}{dW} \quad (3.49)$$

$$P_{CO}^0 \cdot y_{CO} \cdot k \cdot dW = -F_{CO}^0 \left(\frac{1}{1 - X_{CO}} \right) dX_{CO} \quad (3.50)$$

Na ausência de queda de pressão ($\Delta P = 0$), é apropriado integrar a Equação (3.50) com limites de $X_1 = 0$ para $X_2 = X_{CO}$ e $W_1 = 0$ para $W_2 = W$ e, assim, obter a taxa de consumo inicial de CO ($-r'_{CO}$) (Equação (3.53)).

$$P_{CO}^0 \cdot y_{CO} \cdot k \int_0^W dW = -F_{CO}^0 \int_0^{X_{CO}} \frac{1}{1 - X_{CO}} dX_{CO} \quad (3.51)$$

$$k \cdot P_{CO}^0 = \frac{-F_{CO}^0 \cdot \ln(1 - X_{CO})}{y_{CO} \cdot W} \quad (3.52)$$

$$-r'_{CO} = \frac{-F_{CO}^0 \cdot \ln(1 - X_{CO})}{y_{CO} \cdot W \cdot x_{Fe}} \quad (3.53)$$

onde $-r'_{CO}$ é a taxa de consumo inicial de CO ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Fe}}^{-1}$), F_{CO}^0 é o fluxo molar de CO na entrada do sistema ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), X_{CO} é a conversão de CO, y_{CO} é a fração molar de CO na composição do gás de síntese (mol/mol), x_{Fe} é o teor de ferro no catalisador obtida através da análise de FRX ($\text{g}_{\text{Fe}}/\text{g}$) e W é a massa de catalisador (g).

A taxa de formação dos produtos gasosos e líquidos obtidos durante a síntese de Fischer-Tropsch foram calculadas conforme Equações (3.54) e (3.55), respectivamente.

$$r_i^{gas} = \frac{y_i \cdot F}{W \cdot x_{Fe}} \quad (3.54)$$

$$r_i^{liq} = \frac{\omega_i \cdot m_{hidro}}{MM_i \cdot t \cdot W \cdot x_{Fe}} \quad (3.55)$$

onde r_i^{gas} e r_i^{liq} são a taxa de formação do hidrocarboneto i nas fases gasosa ou líquida ($\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Fe}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), respectivamente, y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa, F é o fluxo molar na fase gasosa ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), W é a massa de catalisador (g), ω_i é a fração mássica do

componente i na fase líquida, m_{hidro} é a massa de hidrocarbonetos formados na fase líquido (g) (desconsiderando os produtos oxigenados e água), MM_i é a massa molar do hidrocarboneto i ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), x_{Fe} é o teor de ferro no catalisador obtida através da análise de FRX (g_{Fe}/g) e t é o tempo de reação (s).

3.1.3.8. Frequência de renovação

A frequência de renovação (do inglês *turnover frequency* – TOF) em que os catalisadores metálicos irão converter moléculas de CO por segundo em um sítio ativo foi determinada pela Equação (3.56).

$$TOF = \frac{-r_{CO} \cdot MM_{CO}}{DOR \cdot D(\%)} \quad (3.56)$$

onde $-r'_{CO}$ é a taxa de consumo inicial de CO ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\text{g}_{Fe}^{-1}$), $D(\%)$ é a dispersão de ferro no suporte, DOR é o grau de redução e MM_{CO} é a massa molar de CO ($28,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Correction to “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures,” *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 10546–10546. <https://doi.org/10.1021/ja506344k>.
- [2] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.005>.
- [3] S.G. Hosseini, R. Ahmadi, A. Ghavi, A. Kashi, Synthesis and characterization of α - Fe_2O_3 mesoporous using SBA-15 silica as template and investigation of its catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate particles, *Powder Technol.* 278 (2015) 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.032>.
- [4] R.M. Grudzien, B.E. Grabicka, M. Jaroniec, Adsorption and structural properties of channel-like and cage-like organosilicas, *Adsorption.* 12 (2006) 293–308. <https://doi.org/10.1007/s10450-006-0560-2>.
- [5] V. Palos-Barba, A. Moreno-Martell, V. Hernández-Morales, C.L. Peza-Ledesma, E.M. Rivera-Muñoz, R. Nava, B. Pawelec, SBA-16 Cage-Like Porous Material Modified with APTES as an Adsorbent for Pb^{2+} Ions Removal from Aqueous Solution, *Materials (Basel).* 13 (2020) 927. <https://doi.org/10.3390/ma13040927>.

-
- [6] J.R. Matos, L.P. Mercuri, M. Kruk, M. Jaroniec, Synthesis of Large-Pore Silica with Cage-Like Structure Using Sodium Silicate and Triblock Copolymer Template, *Langmuir*. 18 (2002) 884–890. <https://doi.org/10.1021/la0155294>.
- [7] V.S. Vinila, J. Isac, Synthesis and structural studies of superconducting perovskite $\text{GdBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ nanosystems, in: *Des. Fabr. Charact. Multifunct. Nanomater.*, Elsevier, 2022: pp. 319–341. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820558-7.00022-4>.
- [8] L. ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, Bookman Ed, 2018.
- [9] J.L. Smarzaró, M.A.S. Baldanza, A.J. de Almeida, A. Caytuero, V.M.M. Salim, F.B. Passos, V. Teixeira da Silva, Effect of Silica Encapsulation on Cobalt-Based Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis under Different Reaction Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 11942–11953. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01940>.
- [10] F.F. FOGLER, H. Scott; DE MORAES, *Cálculo de Reatores: o Essencial da Engenharia das Reações Químicas*, Grupo Gen, 2014.

4. CAPÍTULO IV

4.1 Influência de catalisadores à base de ferro suportados em peneiras moleculares da família SBA sobre a atividade e a seletividade da síntese Fischer-Tropsch

4.1.1. Introdução

As crescentes preocupações com o esgotamento do petróleo estimularam o interesse mundial em desenvolver processos industriais renováveis e sustentáveis para importantes commodities e combustíveis petroquímicos [1]. Nesse cenário, a rota tecnológica da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) tem se destacada no setor acadêmico e industrial pois oferece uma abordagem econômica e ambientalmente eficiente para converter o gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) em um amplo espectro de hidrocarbonetos (C₁ a C₁₀₀) e oxigenados superiores [1–3]. A produção de biocombustíveis com seletividade aprimorada é o principal desafio na aplicação industrial do processo de FT e, por isso, grandes esforços têm sido feitos para melhorar o projeto de catalisadores heterogêneos, maximizando a conversão do gás de síntese e promovendo alta seletividade para hidrocarbonetos com elevada massa molecular [4–6].

Cobalto, rutênio, ferro e níquel são os metais mais ativos para a SFT, mas apenas ferro e cobalto são usados industrialmente [1]. Catalisadores à base de ferro têm sido amplamente utilizados no processo industrial de FT devido ao baixo custo, amplas condições de operação, distribuições flexíveis de produtos e tolerante a impurezas no gás de síntese (como enxofre, sódio e potássio). Além disso, são mais ativos na reação de deslocamento de gás-água e, por isso, são mais adequados para gás de síntese pobre em H₂ (como aqueles obtidos a partir da biomassa) [7–9]. No entanto, esses catalisadores apresentam baixa atividade e estabilidade e, portanto, muitos estudos recentes foram dedicados a contornar as desvantagens intrínsecas desses materiais, empregando diferentes promotores estruturais [1,10,11].

Óxidos metálicos como alumina, sílica, titânia e zircônia têm sido frequentemente utilizados como suportes de catalisadores de ferro para elevar a dispersão e a redutibilidade da fase ativa, fornecer resistência ao esmagamento, fratura e atrito [7,10]. Contudo, esses materiais apresentam uma maior tendência de formar óxidos mistos termodinamicamente estáveis (como silicatos, aluminatos e titanatos de ferro) devido à maior interação metal-

suporte, reduzindo assim a atividade do catalisador na SFT [1,12]. Recentemente, as sílicas mesoporosas têm ganhado notoriedade como suportes estruturais promissores para SFT pois oferecem um material neutro, podem aprimorar a transferência de massa devido à difusão intraparticular mais eficiente o qual deve direcionar os produtos formados sobre uma estreita faixa do número de carbonos [13,14].

Sílicas mesoporosas da família SBA (do inglês *Santa Barbara Amorphous*) com tamanho de poros uniforme e ajustável, elevadas propriedades texturais, estabilidade hidrotérmica, térmica e mecânica provaram ser uma aposta de pesquisa promissora que abriu caminho para o desenvolvimento de catalisadores mesoporosos mais ativos e seletivos na SFT [15–18]. Uma grande variedade de materiais da família SBA tem sido relatada na literatura como SBA-1 (*Pm3n*, cúbico), SBA-15 (*P6mm*, hexagonal) e SBA-16 (*Im3m*, cúbico) [17]. Cano e colaboradores [19] estudaram pela primeira vez catalisadores de Fe suportados em diferentes materiais mesoporosos (SBA-15 e MCM-41) para a SFT. Os autores demonstraram que a SBA-15 proporcionou um suporte adequado para formar maiores cristais de hematita (> 10 nm) em relação a MCM-41 (entre 3 a 10 nm), denotando assim maior conversão de CO (de 3% para 12%) e elevado crescimento de cadeia C₅₊ (de 30% para 70%).

Em outro trabalho, Toncon-Leal et al. [20] estudaram o comportamento de nanopartículas de ferro confinadas na SBA-15 e sílica Aerosil para a reação de FT. As caracterizações físico-químicas realizadas mostraram que as nanopartículas de Fe foram confinadas dentro dos mesoporos do suporte da SBA-15, enquanto isso em Fe@Aerosil a fase hematita estava altamente dispersa no material. Os autores observaram ainda que o catalisador Fe@SBA-15 apresentou a maior atividade por carga total de ferro e seletividade aprimorada para o etileno. Isso foi atribuído ao confinamento das nanopartículas de ferro dentro dos poros do material mesoporoso altamente ordenado da SBA-15. Complementando essas discussões, Cano et al. [18] também relatam a incorporação de partículas metálicas de Fe³⁺ dentro dos canais da SBA-15, fornecendo assim uma maior estabilidade (reduzindo a aglomeração) e aprimorada dispersão da fase metálica no suporte estrutural.

Embora outros trabalhos da literatura tenham investigado a aplicação da SBA-15 como suporte estrutural para a SFT [18–22], não há nenhum estudo que avaliou a utilização de nanopartículas de Fe³⁺ suportados/incorporadas na peneira molecular SBA-16 para a reação de hidrogenação do CO. Desse modo, catalisadores à base de ferro suportados em SBA-15 e SBA-16 foram preparados através do método de impregnação úmida com 20% em massa de fase ativa com o objetivo de avaliar o efeito das diferentes propriedades estruturais e

texturais desses materiais na redutibilidade, carburização, grau de dispersão e aglomeração das partículas de hematita e, em seguida, o impacto dessas características na SFT. Portanto, de acordo com o nosso melhor conhecimento, espera-se que esse estudo inédito possa abrir um novo caminho para a exploração da porosidade e características estruturais da família SBA em relação à atividade e seletividade catalítica na reação de FT.

4.1.2. Resultados e Discussões

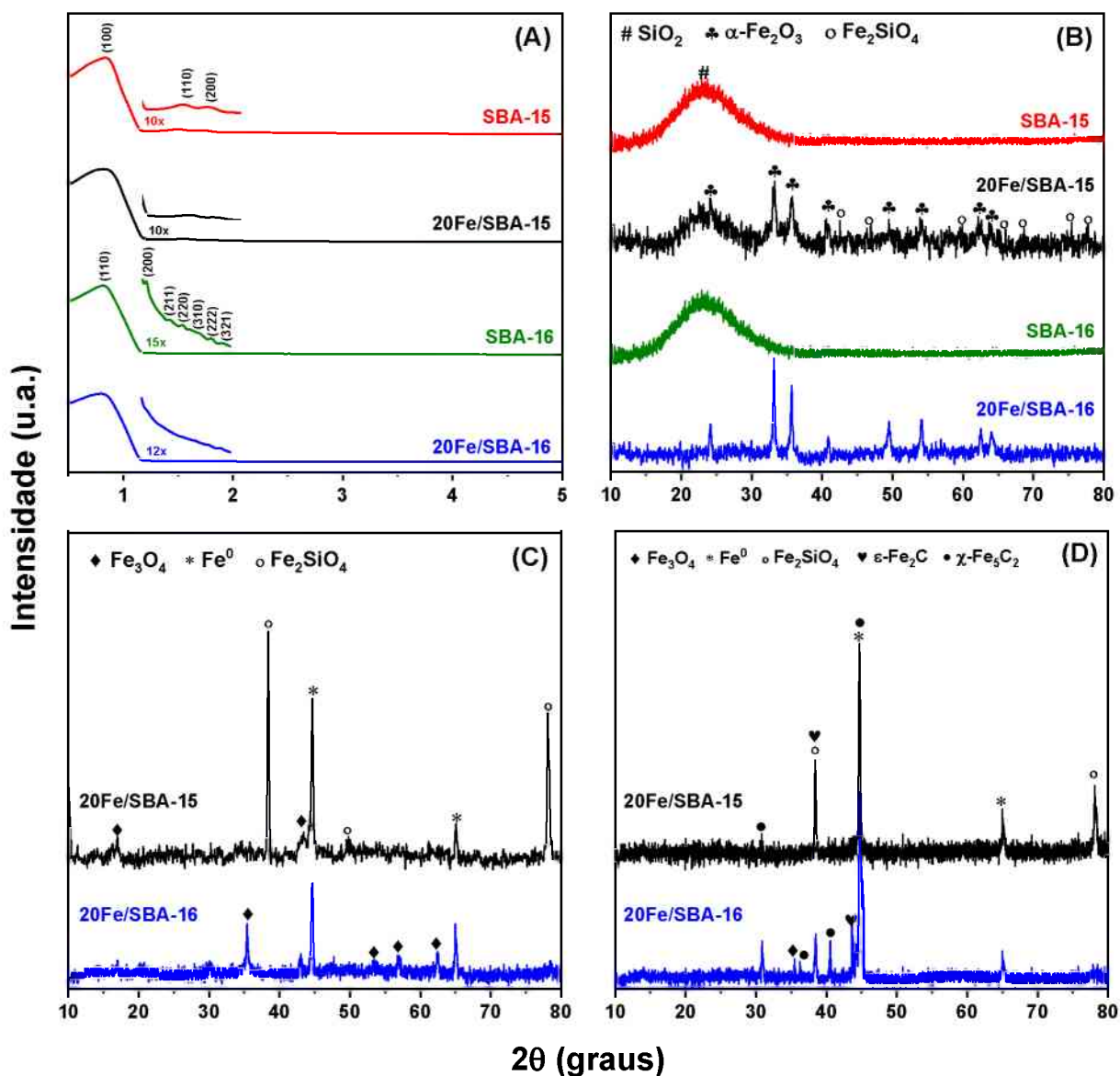
4.1.2.1. Propriedades físico-químicas dos catalisadores

A Figura 4.1 apresenta os padrões de difração de raios-X dos catalisadores na região de baixo (A) e alto (B) ângulo, reduzidos com hidrogênio (C) e ativados com gás de síntese (D). Na faixa de baixo ângulo, o SBA-15 denota três picos bem definidos em torno de 2θ iguais a $0,84^\circ$, $1,50^\circ$ e $1,72^\circ$ os quais são indexados aos planos de difração (100), (110) e (200) respectivamente e, representam a formação do material mesoporoso do tipo hexagonal de simetria $P6-mm$ [23,24]. Por outro lado, as reflexões da SBA-16 em torno de 2θ iguais a $0,82^\circ$, $1,22^\circ$, $1,44^\circ$, $1,53^\circ$, $1,66^\circ$, $1,74^\circ$ e $1,89^\circ$ são anexadas aos planos (110), (200), (211), (220), (310), (222) e (321) respectivamente e, são característicos da estrutura cúbica de simetria $Im-3m$ mesoestruturada [16]. No entanto, a incorporação de íons Fe^{3+} reduziu a intensidade dos planos secundários desses materiais de modo que apenas o plano principal (em torno de 2θ igual a $0,80^\circ$) pode ser nitidamente identificado. Esses resultados sugerem que o alto carregamento da fase ativa nos suportes levou à formação de mesoestruturas com menor organização cristalina, considerações semelhantes foram reportadas em outros trabalhos da literatura [25–27]

Na região de alto ângulo (Figura 4.1 (B)), tanto a SBA-15 quanto a SBA-16 exibem a formação de uma estrutura amorfa a qual é típica de peneiras moleculares à base de sílica (SiO_2 , ICSD n° 201982) [28]. Além disso, as amostras 20Fe/SBA-15 e 20Fe/SBA-16 denotam a presença de planos de difração referentes à fase hematita ($\alpha-Fe_2O_3$, ICSD n° 024751). No entanto, o catalisador 20Fe/SBA-15 exhibe ainda a formação de um óxido misto indexado à fase faialita ($\gamma-Fe_2SiO_4$, ICSD n° 711667). Esse silicato de ferro consiste em uma fase cúbica com estrutura do tipo espinélio no qual o silício está localizado em sítios tetraédricos e o ferro em posições octaédricas, formando assim um material com aprimorada estabilidade térmica (até $900^\circ C$) e mecânica (em torno de 3,5 GPa) [29,30]. Na literatura

aberta, não existe uma clara explicação para a formação dessa fase em catalisadores de ferro suportados em dióxido de silício, contudo foi postulado a seguir uma interpretação para a ocorrência desse fenômeno.

Figura 4.1 – Difratomogramas de raios-X dos catalisadores: (A) na região de baixo e (B) alto ângulo, (C) reduzidos com hidrogênio e (D) ativados com gás de síntese.



A Tabela 4.1 lista as propriedades estruturais e as análises de FRX. Pode ser observado que o parâmetro de célula unitária (a_0) e o diâmetro de poro (W_d) reduziram, ao mesmo tempo, com a deposição da fase ativa nos materiais mesoporos indicando assim que a impregnação do óxido metálico proporcionou o alargamento do plano principal, deslocando-o para maiores espaçamentos basais, sendo esse um indicativo da inserção parcial de espécies

de hematita dentro dos mesoporos primários dos suportes estruturais [26]. Essas observações justificam o aumento da espessura da parede do poro (b_p). Por outro lado, a amostra 20Fe/SBA-15 exibe a formação de menores cristaltos de α -Fe₂O₃ em relação a 20Fe/SBA-16 (de 6,1 nm para 11,0 nm). Esses resultados sugerem que o elevado carregamento do precursor metálico Fe³⁺ na SBA-15 suprimiu a aglomeração e, assim reduziu o valor de $d_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$, devido a maior área superficial e volume de poros desse material em relação a SBA-16 (conforme verificado na Tabela 4.2). As análises de FRX demonstram teores de ferro incorporados às peneiras moleculares SBA-15 e SBA-16 com valores similares aos teóricos (20% em massa), indicando assim a efetividade do método de impregnação úmida adotado neste trabalho.

Tabela 4.1 – Propriedades estruturais dos catalisadores calcinados.

Amostras	^a a ₀ (nm)	^b W _d (nm)	^c b _p (nm)	^d d _{α-Fe₂O₃} (nm)	^e Metal % (m/m)
SBA-15	12,3	10,8	1,5	-	-
20Fe/SBA-15	12,0	10,0	2,0	6,1	19,6
SBA-16	15,7	12,2	1,4	-	-
20Fe/SBA-16	15,3	11,4	1,9	11,0	20,9

^aParâmetro de célula unitária. ^bDiâmetro de poro. ^cEspessura da parede do poro. ^dTamanho do cristalito α -Fe₂O₃. ^eConcentração mássica de fase metálica no suporte (m/m) obtida através da análise de FRX.

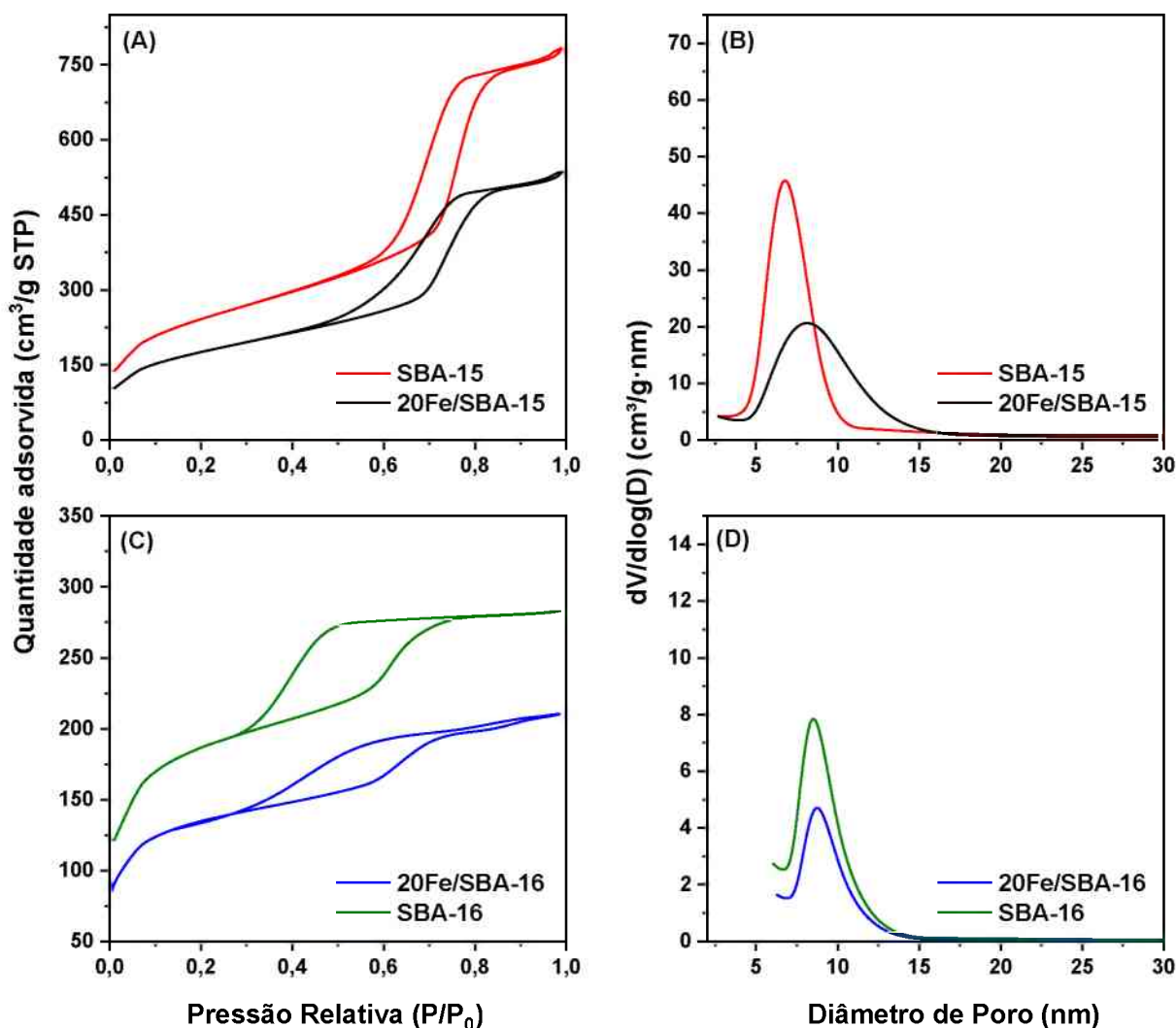
A Figura 4.1 (C) exibe os padrões de DRX dos catalisadores de ferro reduzidos sob fluxo de hidrogênio a 400 °C por 12 h. As fases cristalinas magnetita (Fe₃O₄, ICSD n° 158583) e ferro metálico (Fe⁰, ICSD n° 637133) podem ser identificadas em todas as amostras, além dos planos anexados a faialita no catalisador 20Fe/SBA-15. Apesar da redução completa de α -Fe₂O₃ a Fe⁰ em catalisadores de ferro suportados efetuar-se em uma temperatura de 600 °C [31–33], outros trabalhos da literatura que também utilizaram hidrogênio como gás redutor têm reportado a redução ao ferro monometálico abaixo de 380 °C [34–36]. Esse fenômeno tem sido atribuído aos mecanismos de reação de desproporcionamento ou auto-oxirredução, no qual o excesso de hidrogênio na atmosfera redutora favorece uma menor temperatura (\square 380 °C) para reduzir o óxido de ferro precursor a Fe⁰ em duas etapas ($3 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1} 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{2} 6 \text{Fe}^0$). Em contraste, em uma atmosfera de redução pobre em hidrogênio, como indicado nas análises de TPR-H₂, um mecanismo de três

etapas é comumente aceito ($3 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1} 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{2} 6 \text{FeO} \xrightarrow{3} 6 \text{Fe}^0$), em uma temperatura de redução superior a 570 °C [37,38]. Apesar disso, é importante destacar que os planos relacionados a fase faialita no catalisador 20Fe/SBA-15 são mais intensos e nítidos do que os óxidos metálicos de ferro reduzidos (Fe_3O_4 e Fe^0), sugerindo assim que a formação da estrutura $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (termodinamicamente estável) suprimiu a redução da hematita.

A Figura 4.1 (D) apresenta os padrões de difração dos sólidos reduzidos e, em seguida, ativados com o gás de síntese ($\text{H}_2:\text{CO} = 1$) a 300 °C por 36 h. Em adição às fases cristalinas já identificadas nos catalisadores reduzidos, reflexões em torno de 2θ iguais a 38° e 44° e 2θ iguais a 31°, 36°, 41°, 44° e 65° formam os carbeto de ferro $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ (ICSD n° 170897) e $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (ICSD n° 896158), respectivamente. No entanto, a formação das fases $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ e $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ no catalisador 20Fe/SBA-16 foram melhor favorecidas do que em 20Fe/SBA-15. Esses resultados sugerem que menores cristalitos de hematita formados na estrutura da SBA-15 (conforme verificado na Tabela 4.1) aumentaram a interação metal-suporte e, em função disso, durante a calcinação formaram óxidos mistos de silicato de Fe com elevada estabilidade. Desse modo, a carburização de fases óxidas de ferro foram suprimidas, reduzindo assim a formação de carbonetos de ferro cataliticamente ativos, principalmente, o carboneto Hägg ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$), o qual representa o sítio catalítico mais ativo do catalisador de ferro na SFT [39–41].

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (Figura 4.2 (A,C)), em todos os catalisadores, exibem perfis do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC), a qual é característico de materiais com poros na faixa de mesoporos a macroporos [42]. A isoterma da SBA-15 denota um loop de histerese do tipo H1, que é característico de materiais com mesoporos cilíndricos de tamanho estreito [43]. Por outro lado, a histerese H2 da SBA-16 confirma que os mesoporos estão centrados em mesocavidades esféricas [14]. Após a incorporação do Fe nos suportes estruturais, o perfil da isoterma permaneceu praticamente inalterado, no entanto, o loop de histerese mudou ligeiramente para H5, o qual é característico de materiais com mesoporos abertos e parcialmente bloqueados [44]. Além disso, os suportes estruturais e as amostras impregnadas demonstraram uma distribuição de tamanho de poros BJH (Figura 4.2 (B,D)) unimodais e na faixa mesoporosa (entre 5 a 15 nm). No entanto, a deposição da fase ativa reduziu o volume de poros e essa diferença pode ser atribuída à incorporação do óxido de ferro dentro dos poros do suporte [45].

Figura 4.2 – (A,C) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (B,D) distribuição do tamanho dos poros BJH dos catalisadores calcinados.



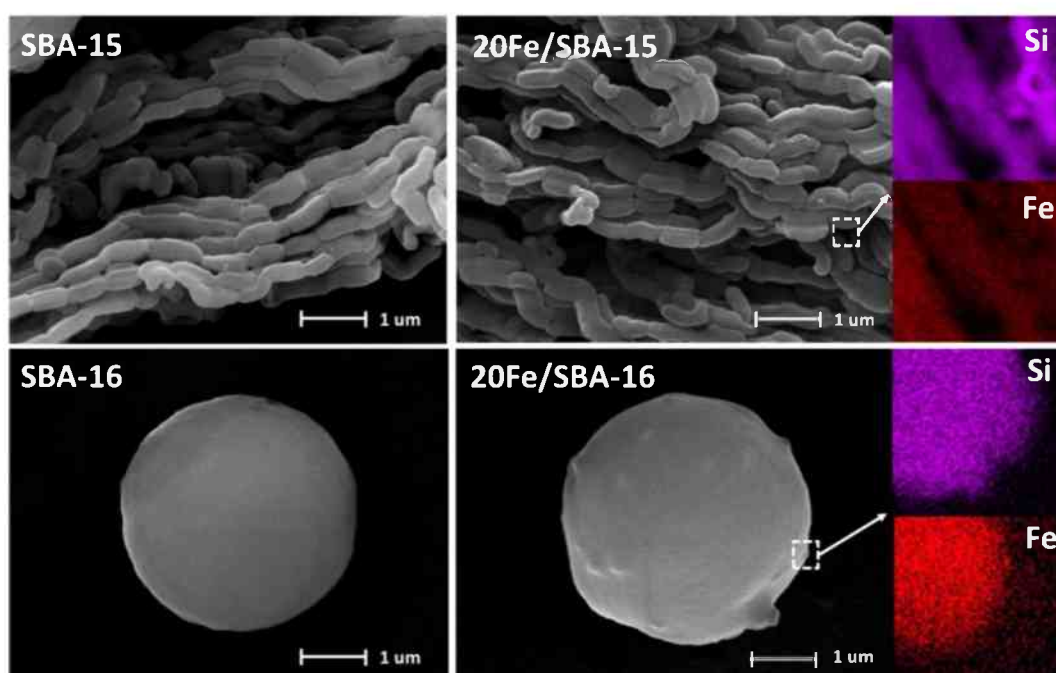
As propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são apresentados na Tabela 4.2. Os resultados obtidos indicaram uma redução de todos os parâmetros texturais com o carregamento da fase ativa nos suportes estruturais, em que este decréscimo provavelmente está associado ao preenchimento dos mesoporos primários com as nanopartículas de hematita [23]. Apesar disso, é importante ressaltar que as propriedades texturais das amostras 20Fe/SBA-15 e 20Fe/SBA-16 são superiores a de outros catalisadores de ferro suportados em SiO₂, TiO₂ e meso-Al₂O₃ em teor próximo de ferro [18,46–48]. Portanto, elevadas áreas superficiais, volume e diâmetro de poros em grandes carregamentos de ferro foram alcançadas neste trabalho utilizando peneiras moleculares mesoporosas da família SBA como promotores estruturais.

Tabela 4.2 – Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.

Amostras	^a S _{BET} (m ² /g)	^b S _{Meso} (m ² /g)	^c V _{Total} (cm ³ /g)	^d V _{Meso} (cm ³ /g)	^e D (nm)
SBA-15	871,1	770,6	1,2	1,2	7,1
20Fe/SBA-16	631,7	542,3	0,8	0,8	6,7
SBA-16	652,1	396,2	0,8	0,6	8,6
20Fe/SBA-16	465,6	270,7	0,7	0,5	7,6

^aÁrea de superfície específica determinada pelo método BET. ^bÁrea mesoporosa. ^cVolume total de poros. ^dVolume de mesoporos. ^eDiâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH.

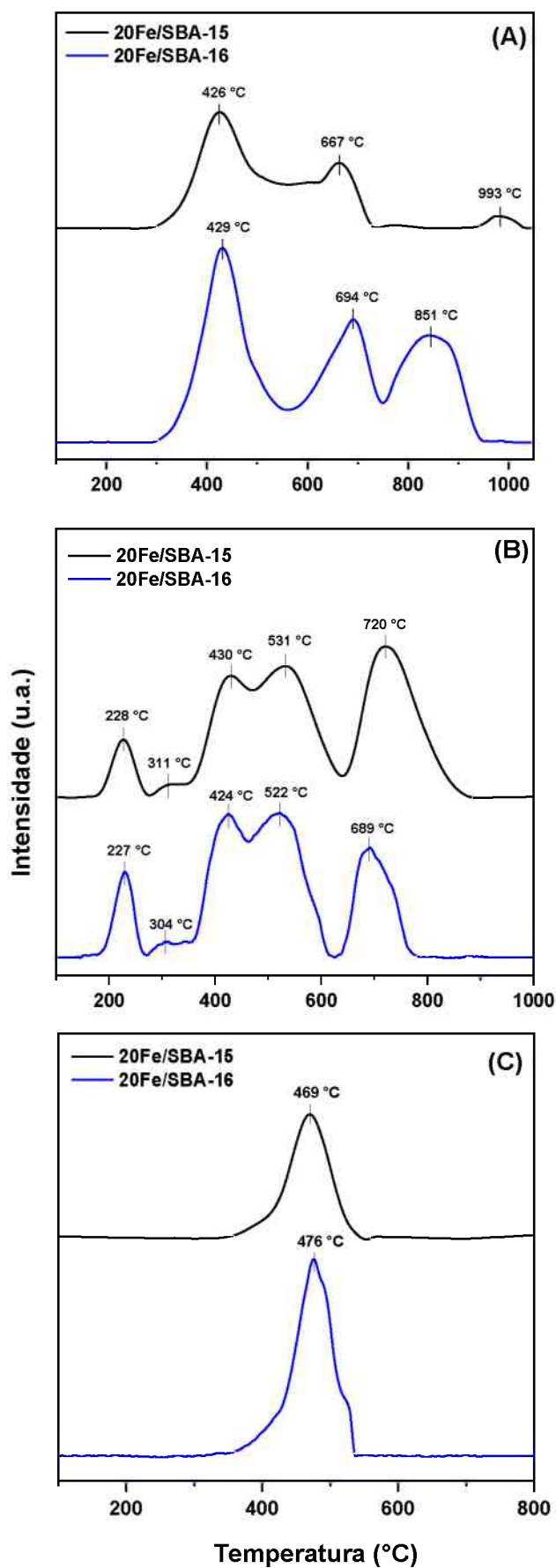
As micrografias das amostras SBA-15 e SBA-16 (Figura 4.3) exibem a formação de partículas com uma superfície uniforme e homogênea, no entanto a impregnação da fase metálica distorce a morfologia desses materiais, tornando-as irregulares e heterogêneas. Por outro lado, enquanto a SBA-16 denota a formação uma morfologia esférica, a SBA-15 é constituída de matrizes alongadas, em que cada partícula possui uma forma cilíndrica e consiste em pacotes de fibras segmentares [25,27,28]. Os mapas de composição elementar (inserido a Figura 4.3) sugerem que as nanopartículas de hematita estão bem distribuídas sobre os suportes estruturais, uma vez que nenhuma partícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pode ser observada na superfície dos catalisadores e/ou formando regiões de Fe mais densas. Esses resultados corroboram com as análises de DRX e adsorção-dessorção de nitrogênio.

Figura 4.3 – Micrografias e mapa de composição elementar dos catalisadores calcinados.

A Figura 4.4 (A) exibe os perfis TPR-H₂ dos catalisadores de ferro suportados em SBA-15 e SBA-16. O comportamento de redução das amostras evidenciaram regiões distintas de consumo de hidrogênio, em que o material 20Fe/SBA-15 denota dois perfis de redutibilidade ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{2} \text{Fe}^0$) e não três ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{2} \text{FeO} \xrightarrow{3} \text{Fe}^0$), como em 20Fe/SBA-16. Zielinski e colaboradores [35] apontam que do ponto de vista cinético e termodinâmico a formação da fase wustita (FeO) abaixo do ponto eutetoide implica que a reação de redução da magnetita em wustita é relativamente rápida e, assim, o FeO é imediatamente reduzido a ferro metálico (Fe⁰) em baixa concentração de moléculas de água (razão $X_{\text{H}_2\text{O}}/X_{\text{H}_2} < 0,35$). Por outro lado, uma fase wustita termodinamicamente estável é formada em elevado teor de H₂O (acima de 0,35) e, portanto, mais difícil de ser reduzida. O perfil TPR-H₂ da amostra 20Fe/SBA-15 apresenta ainda um pico centrado em torno de 993 °C o qual está relacionado à redução de espécies $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$, que são mais estáveis e difíceis de serem reduzidas em relação aos óxidos de ferro [49]. Os valores do consumo de hidrogênio (20Fe/SBA-15 = 2,0 mmol·g_{cat}⁻¹ e 20Fe/SBA-16 = 3,9 mmol·g_{cat}⁻¹) e do grau de redutibilidade (20Fe/SBA-15 = 37,6% e 20Fe/SBA-16 = 68,7%) dos catalisadores de ferro apontam que, de fato, a formação de silicatos de ferro e menores cristalitos de hematita suprimiram a adsorção de hidrogênio e diminuíram o grau de redutibilidade do óxido de ferro precursor.

As análises de TPR-CO (Figura 4.4 (B)) apresentam perfis de carburização que podem ser atribuídas à redução da hematita ao ferro metálico em três regiões distintas. De acordo com estudos anteriores [31,50,51], o primeiro pico centrado em 226 °C, é atribuído à redução da hematita em magnetita. Anterior à segunda região, um ombro em torno de 300 °C, está associado a formação de espécies $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ difíceis de serem reduzidas. A segunda região centrada em torno de 420 – 430 °C está relacionada à redução da magnetita em wustita e carboneto Hägg. A terceira região centrada em 520 – 530 °C está correlacionada à redução da wustita em ferro metálico, espécies $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ também podem ser reduzidas em Fe⁰ a partir do CO₂ formado na reação de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) ou através da etapa anterior. O perfil acima 600 °C está associado a elevada interação metal-suporte [51] e, por essa razão, uma área de carburização muito menor na amostra 20Fe/SBA-16 é evidenciada em relação a 20Fe/SBA-15, confirmando assim os resultados discutidos nas análises de TPR-H₂ e DRX.

Os perfis TPD-CO dos catalisadores de ferro após redução e subsequente adsorção de CO a 50 °C são representados na Figura 4.4 (C). Em todas as amostras, o pico de dessorção centrado em torno de 469 – 476 °C pode ser atribuído ao CO fortemente quimissorvido e é

Figura 4.4 – Análises de (A) TPR-H₂, (B) TPR-CO e (C) TPD-CO dos catalisadores de Fe.

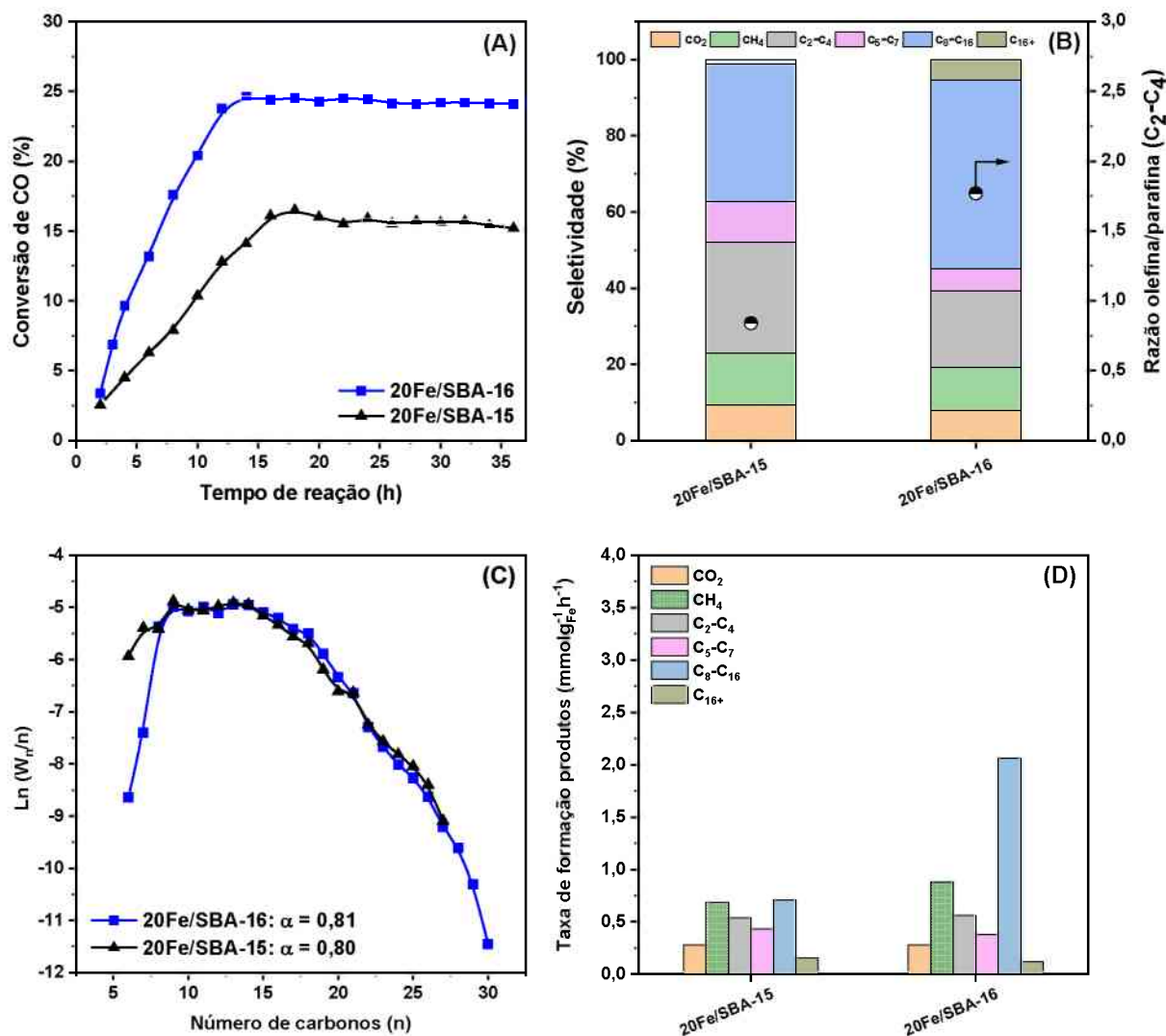
característico de catalisadores de ferro, conforme relatado em trabalhos da literatura [10,11,28]. Por outro lado, a diferença da área sob o perfil de dessorção de CO denota que a dispersão das nanopartículas de ferro em 20Fe/SBA-15 foi 15% menor do que em 20Fe/SBA-16 (de 12,3% para 14,4%). Esses resultados confirmam que as propriedades texturais adequadas e a mesoestrutura cúbica da SBA-16 suprimiram a formação de óxidos mistos de silicato de ferro e contribuíram para aumentar o tamanho das nanopartículas de hematita e a dispersão dessas, favorecendo assim a adsorção dissociativa do CO.

4.1.2.2. Performance dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch

As reações de hidrogenação do CO utilizando catalisadores de ferro suportados em SBA-15 e SBA-16 foram realizadas em um reator de leito fixo sob fluxo contínuo a 300 °C, 20 bar, razão $H_2:CO = 1$ e GHSV $\square 600 \pm 120 h^{-1}$. A Figura 4.5 (A) demonstra que em todas as amostras os perfis de conversões de CO atingem o estado estacionário após 20 h de reação, no entanto o estágio inicial dos catalisadores na SFT exibe comportamento distinto. Esse período inicial de indução está relacionado ao tempo necessário para a formação dos carbonetos de ferro (sítios ativos da SFT) a partir da carburação do ferro metálico ou óxidos de ferro [32,53]. Desse modo, corroborando com os resultados de DRX, TPR-CO e TPD-CO, a formação de sítios catalíticos com elevada atividade para a SFT nas primeiras 12 h de reação favoreceram uma maior conversão de CO na amostra 20Fe/SBA-16 em relação a 20Fe/SBA-15, em torno de 67%.

Os resultados de seletividade de hidrocarbonetos produzidos na SFT pelos catalisadores de Fe são apresentados na Figura 4.5 (B). Embora a seletividade para o CO_2 (9,37% em 20Fe/SBA-15 e 7,85% em 20Fe/SBA-16) e o CH_4 (13,61% em 20Fe/SBA-15 e 11,29% em 20Fe/SBA-16) não sejam perceptíveis, a produção para hidrocarbonetos C_{5+} é bastante diferente de acordo com o suporte estrutural utilizado (45% em 20Fe/SBA-15 e 61% em 20Fe/SBA-16). Cano e colaboradores [19] apontam que maiores cristalitos de ferro (> 10 nm) em suporte mesoporoso à base de sílica favorecem uma maior conversão de CO e elevado crescimento de cadeia. Complementando essas discussões, Oschatz et al. [54] postulam que a formação de maiores cristais de hematita fornecem carbonetos de ferro de interação mais fraca produzindo assim catalisadores de Fe altamente ativos e seletivos para hidrocarbonetos C_{10+} na reação de FT.

Figura 4.5 – Resultados catalíticos: (A) conversão de CO (%) em função do tempo de reação, (B) seletividade de hidrocarbonetos na SFT e razão olefina/parafina entre C₂–C₄, (C) probabilidade de crescimento de cadeia estimado pelo α do ASF, (D) taxa de formação dos produtos líquidos e gasosos.



A razão olefina/parafina (entre C₂–C₄) do catalisador 20Fe/SBA-16 foi muito superior a amostra 20Fe/SBA-15 (de 1,70 para 0,72), conforme verificado na Figura 4.5 (B). A maior área superficial e ao volume de poros associada a uma menor área metálica fornecem para o catalisador SBA-15 um maior conteúdo de SiO₂, favorecendo assim uma elevada taxa de hidrogenação na reação de FT devido a menor capacidade de carburação na superfície do metal ativo [55]. A probabilidade de crescimento da cadeia (Figura 4.5 (B)), em todas as amostras, reflete para a formação de diesel e hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação (valores de α entre 0,80 a 0,81). Entretanto, é crucial destacar que, neste estudo, apenas a faixa de hidrocarbonetos com mais de seis carbonos foi considerada na análise do

espectro de distribuição de produtos do ASF. Isso se deve ao fato de que um desvio pronunciado na faixa de C₁ a C₅ resultou em uma significativa redução do coeficiente de correlação (R² de 0,90 para 0,65). Portanto, é possível inferir que o valor de α para o catalisador 20Fe/SBA-16 não reflete adequadamente os resultados experimentais de seletividade neste trabalho, uma vez que houve uma produção elevada de hidrocarbonetos leves (C₂-C₄) com o uso desse catalisador.

Corroborando com as discussões realizadas na distribuição ASF, a taxa de produtividade de hidrocarbonetos durante a SFT em 20Fe/SBA-16 denotou elevada seletividade para a faixa do bioquerosene de aviação (entre C₈-C₁₈), em torno de 2,15 mmol·g_{Fe}⁻¹h⁻¹, enquanto suprimiu a produção para produtos mais leves (CO₂, C₂-C₄ e C₅-C₇), apesar de exibir uma relativa produtividade ao CH₄ (em torno de 0,97 mmol·g_{Fe}⁻¹h⁻¹), o qual é típico de catalisadores à base de ferro. Esses resultados sugerem que a mesoestrutura ordenada da SBA-16, a interação metal-suporte adequada, a formação de carbonetos de ferro (principalmente o carboneto Hägg) mais ativos na SFT associado às propriedades texturais adequadas favoreceram a acessibilidade do gás de síntese aos sítios ativos mais internos e elevaram assim a probabilidade de crescimento da cadeia para hidrocarbonetos de elevada massa molecular. Portanto, espera-se que o projeto deste novo catalisador de ferro suportado em SBA-16 possa contribuir para a produção de combustíveis e produtos químicos ambientalmente limpos, melhorando a eficiência e a seletividade em relação aos produtos desejáveis e necessários na SFT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V.P. Santos, T.A. Wezendonk, J.J.D. Jaén, A.I. Dugulan, M.A. Nasalevich, H.-U. Islam, A. Chojecki, S. Sartipi, X. Sun, A.A. Hakeem, A.C.J. Koeken, M. Ruitenbeek, T. Davidian, G.R. Meima, G. Sankar, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6451. <https://doi.org/10.1038/ncomms7451>.
- [2] C. Wang, W. Fang, Z. Liu, L. Wang, Z. Liao, Y. Yang, H. Li, L. Liu, H. Zhou, X. Qin, S. Xu, X. Chu, Y. Wang, A. Zheng, F.-S. Xiao, Fischer-Tropsch synthesis to olefins boosted by MFI zeolite nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 17 (2022) 714–720. <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01154-9>.
- [3] S. Abelló, D. Montané, Exploring Iron-based Multifunctional Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: A Review, *ChemSusChem.* 4 (2011) 1538–1556. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100189>.
- [4] S. Lyu, L. Wang, J. Zhang, C. Liu, J. Sun, B. Peng, Y. Wang, K.G. Rappé, Y. Zhang, J.

- Li, L. Nie, Role of Active Phase in Fischer–Tropsch Synthesis: Experimental Evidence of CO Activation over Single-Phase Cobalt Catalysts, *ACS Catal.* 8 (2018) 7787–7798. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00834>.
- [5] K. Cheng, J. Kang, D.L. King, V. Subramanian, C. Zhou, Q. Zhang, Y. Wang, Advances in Catalysis for Syngas Conversion to Hydrocarbons, in: 2017: pp. 125–208. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.09.003>.
- [6] S. Lyu, L. Wang, Z. Li, S. Yin, J. Chen, Y. Zhang, J. Li, Y. Wang, Stabilization of ϵ -iron carbide as high-temperature catalyst under realistic Fischer–Tropsch synthesis conditions, *Nat. Commun.* 11 (2020) 6219. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20068-5>.
- [7] Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tišler, J. Hubáček, M. Tomas, M. Bačiak, M. Vakili, Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review, *Catalysts.* 12 (2022) 174. <https://doi.org/10.3390/catal12020174>.
- [8] Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A.K. Dalai, Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C5+ Hydrocarbons: A Review, *Catalysts.* 11 (2021) 330. <https://doi.org/10.3390/catal11030330>.
- [9] S. Badoga, G. Kamath, A. Dalai, Effects of promoters (Mn, Mg, Co and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 607 (2020) 117861. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117861>.
- [10] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2210–2229. <https://doi.org/10.1039/C4CY00327F>.
- [11] Z. Gholami, Z. Tišler, V. Rubáš, Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors, *Catal. Rev.* 63 (2021) 512–595. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1762367>.
- [12] A.Y. Krylova, Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A Review), *Solid Fuel Chem.* 48 (2014) 22–35. <https://doi.org/10.3103/S0361521914010030>.
- [13] L.U. Okonye, Y. Yao, D. Hildebrandt, R. Meijboom, Contributing to energy sustainability: a review of mesoporous material supported catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Sustain. Energy Fuels.* 5 (2021) 79–107. <https://doi.org/10.1039/D0SE01442G>.
- [14] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.005>.
- [15] No Title, (n.d.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10562-007-9060-6>.
- [16] D. Dhaneswara, H.S. Marito, J.F. Fatriansyah, N. Sofyan, D.R. Adhika, I. Suhariadi, Spherical SBA-16 particles synthesized from rice husk ash and corn cob ash for efficient organic dye adsorbent, *J. Clean. Prod.* 357 (2022) 131974. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131974>.
- [17] S.M.L. dos Santos, K.A.B. Nogueira, M. de Souza Gama, J.D.F. Lima, I.J. da Silva Júnior, D.C.S. de Azevedo, Synthesis and characterization of ordered mesoporous

- silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules, *Microporous Mesoporous Mater.* 180 (2013) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.043>.
- [18] L.A. Cano, A.A. Garcia Blanco, G. Lener, S.G. Marchetti, K. Sapag, Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts, *Catal. Today.* 282 (2017) 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.054>.
- [19] L.A. Cano, M.V. Cagnoli, N.A. Fellenz, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, Fischer-Tropsch synthesis. Influence of the crystal size of iron active species on the activity and selectivity, *Appl. Catal. A Gen.* 379 (2010) 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.007>.
- [20] C.F. Toncón-Leal, S. Amaya-Roncancio, A.A. García Blanco, M.S. Moreno, K. Sapag, Confined Iron Nanoparticles on Mesoporous Ordered Silica for Fischer–Tropsch Synthesis, *Top. Catal.* 62 (2019) 1086–1095. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01201-1>.
- [21] D.J. Kim, B.C. Dunn, F. Huggins, G.P. Huffman, M. Kang, J.E. Yie, E.M. Eyring, SBA-15-Supported Iron Catalysts for Fischer–Tropsch Production of Diesel Fuel, *Energy & Fuels.* 20 (2006) 2608–2611. <https://doi.org/10.1021/ef060336f>.
- [22] M. Oschatz, W.S. Lamme, J. Xie, A.I. Dugulan, K.P. de Jong, Ordered Mesoporous Materials as Supports for Stable Iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis of Lower Olefins, *ChemCatChem.* 8 (2016) 2846–2852. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600492>.
- [23] R. Huang, H. Yan, L. Li, D. Deng, Y. Shu, Q. Zhang, Catalytic activity of Fe/SBA-15 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.041>.
- [24] S. Payra, A. Saha, C.-M. Wu, B. Selvaratnam, T. Dramstad, L. Mahoney, S.K. Verma, S. Thareja, R. Koodali, S. Banerjee, Fe–SBA-15 catalyzed synthesis of 2-alkoxyimidazo[1,2-a]pyridines and screening of their in silico selectivity and binding affinity to biological targets, *New J. Chem.* 40 (2016) 9753–9760. <https://doi.org/10.1039/C6NJ02134D>.
- [25] L. Ruchomski, S. Pikus, T. Pikula, E. Mączka, M. Kosmulski, Synthesis and properties of Fe/SBA-15, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 599 (2020) 124922. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124922>.
- [26] M.T.P. da Silva, J. Villarroel-Rocha, C.F. Toncón-Leal, F.F. Barbosa, M.O. Miranda, M.A.M. Torres, K. Sapag, S.B.C. Pergher, T.P. Braga, Textural and photocatalytic characteristics of iron-cobalt based nanocomposites supported on SBA-15: Synergistic effect between Fe²⁺ and Fe⁰ on photoactivity, *Microporous Mesoporous Mater.* 310 (2021) 110582. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110582>.
- [27] A. Zeleňáková, P. Hrubovčák, O. Kapusta, N. Kučerka, A. Kuklin, O. Ivankov, V. Zeleňák, Size and distribution of the iron oxide nanoparticles in SBA-15 nanoporous silica via SANS study, *Sci. Rep.* 9 (2019) 15852. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52417-w>.
- [28] X.Q. Wang, H.L. Ge, H.X. Jin, Y.J. Cui, Influence of Fe on the thermal stability and catalysis of SBA-15 mesoporous molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* 86 (2005) 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.038>.

- [29] V. Šepelák, M. Myndyk, M. Fabián, K.L. Da Silva, A. Feldhoff, D. Menzel, M. Ghafari, H. Hahn, P. Heitjans, K.D. Becker, Mechanosynthesis of nanocrystalline fayalite, Fe_2SiO_4 , *Chem. Commun.* 48 (2012) 11121. <https://doi.org/10.1039/c2cc36370d>.
- [30] M.M. Sinha, H. Kaur, Study of lattice dynamics of Fe_2SiO_4 - and Mg_2SiO_4 - spinels, *J. Phys. Conf. Ser.* 759 (2016) 012046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/759/1/012046>.
- [31] Y. Yang, H. Zhang, H. Ma, W. Qian, Q. Sun, W. Ying, Effect of alkalis (Li, Na, and K) on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel*. 326 (2022) 125090. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125090>.
- [32] Q. Chen, G. Liu, S. Ding, M. Chanmiya Sheikh, D. Long, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Design of ultra-active iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts over spherical mesoporous carbon with developed porosity, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 714–724. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.093>.
- [33] M. Gu, S. Dai, R. Qiu, M.E. Ford, C. Cao, I.E. Wachs, M. Zhu, Structure–Activity Relationships of Copper- and Potassium-Modified Iron Oxide Catalysts during Reverse Water–Gas Shift Reaction, *ACS Catal.* 11 (2021) 12609–12619. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03792>.
- [34] J. Chai, R. Pestman, W. Chen, A.I. Dugulan, B. Feng, Z. Men, P. Wang, E.J.M. Hensen, The role of H_2 in Fe carburization by CO in Fischer-Tropsch catalysts, *J. Catal.* 400 (2021) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.05.027>.
- [35] J. Zieliński, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszukur, Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen, *Appl. Catal. A Gen.* 381 (2010) 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>.
- [36] S. Huang, C. Liu, Y. Chen, J. Hong, Y. Zhao, Y. Zhang, J. Li, The effect of Mn on the performance of MCF-supported highly dispersed iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 502–509. <https://doi.org/10.1039/C9CY02140J>.
- [37] and G.M.B.P. Michael. J. Tiernan, Philip. A. Barnes, Reduction of Iron Oxide Catalysts: The Investigation of Kinetic Parameters Using Rate Perturbation and Linear Heating Thermoanalytical Techniques, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 220–228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp003189+>.
- [38] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres, *Appl. Catal. A Gen.* 326 (2007) 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.021>.
- [39] T.A. Wezendonk, X. Sun, A.I. Dugulan, A.J.F. van Hoof, E.J.M. Hensen, F. Kapteijn, J. Gascon, Controlled formation of iron carbides and their performance in Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.* 362 (2018) 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.03.034>.
- [40] M.C. Ribeiro, G. Jacobs, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, Fischer–Tropsch Synthesis: An In-Situ TPR-EXAFS/XANES Investigation of the Influence of Group I Alkali Promoters on the Local Atomic and Electronic Structure of Carburized Iron/Silica Catalysts, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 7895–7903. <https://doi.org/10.1021/jp911856q>.

- [41] J. Liu, G. Zhang, X. Jiang, J. Wang, C. Song, X. Guo, Insight into the role of Fe₅C₂ in CO₂ catalytic hydrogenation to hydrocarbons, *Catal. Today*. 371 (2021) 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.032>.
- [42] D.P. de Sá da Silva, D.C. de Melo Silva, T.R.S. Ribeiro, J.R.S. Solano, B.J. Barros da Silva, S.A. Altino, A.O.S. da Silva, Mesoporous aluminas synthesis using carboxylic acids to enhance performance in CO₂ adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 108928. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108928>.
- [43] S. Ahsan, A. Ayub, D. Meeroff, M. Jahandar Lashaki, A comprehensive comparison of zeolite-5A molecular sieves and amine-grafted SBA-15 silica for cyclic adsorption-desorption of carbon dioxide in enclosed environments, *Chem. Eng. J.* 437 (2022) 135139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135139>.
- [44] R. Cimino, K.A. Cychosz, M. Thommes, A. V. Neimark, Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 437 (2013) 76–89. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.025>.
- [45] J.J. Arroyo-Gómez, C.F. Toncón-Leal, A.J. dos Santos, M.S. Moreno, K. Sapag, C.A. Martínez-Huitle, Fe/SBA-15: Characterization and its application to a heterogeneous solar photo-Fenton process in order to decolorize and mineralize an azo dye, *Mater. Lett.* X. 5 (2020) 100034. <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2019.100034>.
- [46] G. Yu, B. Sun, Y. Pei, S. Xie, S. Yan, M. Qiao, K. Fan, X. Zhang, B. Zong, Fe_xO_y@C Spheres as an Excellent Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 935–937. <https://doi.org/10.1021/ja906370b>.
- [47] X. Yu, J. Zhang, X. Wang, Q. Ma, X. Gao, H. Xia, X. Lai, S. Fan, T.-S. Zhao, Fischer-Tropsch synthesis over methyl modified Fe₂O₃@SiO₂ catalysts with low CO₂ selectivity, *Appl. Catal. B Environ.* 232 (2018) 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.048>.
- [48] S. Badoga, K. Sohani, Y. Zheng, A.K. Dalai, Mesoporous alumina and alumina-titania supported KCuFe catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Effects of CO₂ and CH₄ present in syngas, *Fuel Process. Technol.* 168 (2017) 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.033>.
- [49] A.J. Barrios, B. Gu, Y. Luo, D. V. Peron, P.A. Chernavskii, M. Virginie, R. Wojcieszak, J.W. Thybaut, V. V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, Identification of efficient promoters and selectivity trends in high temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 273 (2020) 119028. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119028>.
- [50] Z. Tao, Y. Yang, H. Wan, T. Li, X. An, H. Xiang, Y. Li, Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst, *Catal. Letters*. 114 (2007) 161–168. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9060-6>.
- [51] J. Li, C. Zhang, X. Cheng, M. Qing, J. Xu, B. Wu, Y. Yang, Y. Li, Effects of alkaline-earth metals on the structure, adsorption and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 464–465 (2013) 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.042>.
- [52] Z. Tian, C. Wang, J. Yue, X. Zhang, L. Ma, Effect of a potassium promoter on the

- Fischer–Tropsch synthesis of light olefins over iron carbide catalysts encapsulated in graphene-like carbon, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 2728–2741.
<https://doi.org/10.1039/C9CY00403C>.
- [53] W. Ma, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, Fischer–Tropsch Synthesis: Effect of K Loading on the Water–Gas Shift Reaction and Liquid Hydrocarbon Formation Rate over Precipitated Iron Catalysts, *Top. Catal.* 57 (2014) 561–571.
<https://doi.org/10.1007/s11244-013-0212-1>.
- [54] M. Oschatz, J.P. Hofmann, T.W. van Deelen, W.S. Lamme, N.A. Krans, E.J.M. Hensen, K.P. de Jong, Effects of the Functionalization of the Ordered Mesoporous Carbon Support Surface on Iron Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis of Lower Olefins, *ChemCatChem*. 9 (2017) 620–628. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601228>.
- [55] T. Lin, P. Liu, K. Gong, Y. An, F. Yu, X. Wang, L. Zhong, Y. Sun, Designing silica-coated CoMn-based catalyst for Fischer–Tropsch synthesis to olefins with low CO₂ emission, *Appl. Catal. B Environ.* 299 (2021) 120683.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120683>.

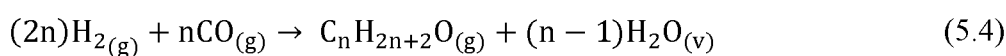
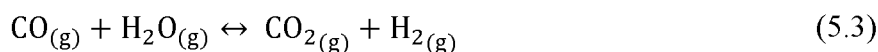
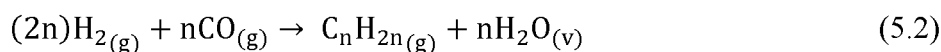
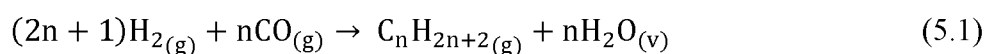
5. CAPÍTULO V

5.1. Alto desempenho e baixa seletividade de CO₂ na síntese Fischer-Tropsch por catalisadores à base de ferro sobre SBA-16

5.1.1. Introdução

O aumento da população mundial associado à crescente demanda energética, estão conduzindo a sociedade a buscar processos industriais renováveis e sustentáveis em detrimento as atuais matrizes energéticas baseadas em combustíveis fósseis [1]. Nesse cenário, alternativas como a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) oferece à adoção de uma abordagem econômica e ambientalmente eficiente para converter o gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) em combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, tais como: gasolina, olefinas leves, álcoois superiores, querosene de aviação, nafta e diesel [2,3].

A SFT é um processo catalítico exotérmico, no qual o gás de síntese, derivado de fontes não petrolíferas (como gás natural, carvão e biomassa), é transformado por meio de reações de polimerização em uma ampla variedade de hidrocarbonetos. Essas reações irreversíveis resultam na produção de alcanos (Equação (5.1)) e alcenos (Equação (5.2)), e reações reversíveis de deslocamento de gás-água (Equação (5.3)). Além disso, podem ocorrer ainda reações secundárias, como a formação de álcoois superiores (Equação (5.4)) e depósitos carbonáceos indesejados via reações de Boudouard (Equação (5.5)) [1,4].



Ferro (Fe), cobalto (Co) e rutênio (Ru) são os metais de transição mais ativos para reação de hidrogenação do CO. Dentre esses, o Ru apresenta maior atividade, no entanto é 225 vezes mais caro do que o Co, por essa razão apenas Fe e Co são aplicados industrialmente [5]. Devido à sua alta seletividade para produção de hidrocarbonetos de elevada massa molecular, os catalisadores à base de cobalto continuam sendo a escolha mais utilizada na SFT [2]. No entanto, os catalisadores de Fe apresentam características superiores ao Co, tais como: baixo custo, altamente abundante, mais ativo na reação de WGS e, por isso são mais adequados para gás de síntese pobre em H₂ (como aqueles obtidos a partir da biomassa ou do carvão) e mais tolerante a impurezas no gás de síntese (como enxofre, sódio e potássio) [5,6]. Contudo, esse material possui algumas desvantagens, que incluem: menor produtividade de hidrocarbonetos por massa de catalisador, elevada produção de CO₂ e maior seletividade a hidrocarbonetos de menor massa molecular [6–8].

A adição de pequenas quantidades de agentes promotores em catalisadores de ferro podem contornar as limitações intrínsecas a essa fase ativa, uma vez que devem influenciar as propriedades estruturais do material por meio da modificação do seu caráter eletrônico, favorecendo uma maior seletividade e atividade na SFT [4,9]. Os metais alcalinos (e.g. Li, Na e K) enquanto agentes promotores podem aprimorar a produção de hidrocarbonetos com menor massa molecular, auxiliar na supressão de metano (CH₄) e promover o aumento da atividade catalítica. No entanto, beneficiam a reação de WGS e, assim, elevam a produção de CO₂. Enquanto isso, os metais alcalinos terrosos (e.g. Mg e Ca) apresentam baixa seletividade de metano e boa estabilidade na SFT. Por outro lado, metais de transição (e.g. Mn e Co) têm sido relatados como excelentes promotores para o crescimento de cadeia e produção de olefinas leves, reduzindo a seletividade de CH₄ e a taxa de desativação do catalisador de ferro [9–14].

O principal desafio no projeto de catalisadores à base de Fe não suportados está na baixa estabilidade mecânica desse material que pode resultar no entupimento do leito catalítico e/ou formar incrustações nos reatores de leito fixo e, em geral, reações indesejadas de Boudouard podem ocorrer. O acúmulo de depósitos carbonáceos no catalisador pode bloquear os sítios ativos e, assim, aumentar a taxa de desativação devido à sinterização do material [15]. Por essa razão, estratégias como a redução do tamanho da fase hematita (α -Fe₂O₃) deve minimizar a formação de carbono no catalisador. Nesse sentido, TiO₂, γ -Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂ e ZnO têm sido frequentemente utilizados como suportes estruturais para aumentar a dispersão das fases metálicas, reduzindo a sinterização e a aglomeração do

precursor de ferro [16–18]. No entanto, esses materiais formam óxidos mistos dificilmente redutíveis (tais como aluminatos, silicatos e titanatos de ferro) e, portanto, apresentam baixa atividade na SFT [2].

Sílicas mesoporosas têm ganhado notoriedade nos últimos anos tanto da indústria petroquímica quanto da academia como suportes promissores para SFT. Esses materiais apresentam como principais vantagens o caráter neutro (reduzindo a formação de óxidos mistos), elevada área de superfície, estabilidade térmica e mecânica, grande volume e diâmetro de poros e sistemas de canais micro-mesoporosos interconectados [17,19,20]. Devido à sua estrutura única, os materiais mesoporosos podem melhorar a transferência de massa e de calor na SFT, mas em particular a transferência de massa devido à difusão intraparticular mais eficiente o qual deve direcionar os produtos formados sobre uma estreita faixa de número de carbonos. Outra vantagem, é a porosidade aprimorada, o qual apresenta maior estabilidade (reduzindo a aglomeração) e auxilia com uma dispersão uniforme do metal ativo [17].

Nos últimos trinta anos, diversos grupos de pesquisa se empenharam no sentido de desenvolver e aprimorar sistemas catalíticos mesoestruturados, destacando-se as sílicas mesoporosas da família SBA (do inglês *Santa Barbara Amorphous*). Os principais materiais desta família são a SBA-15 com estrutura hexagonal e a sílica cúbica SBA-16. As vantagens dessa última em reação a primeira são: (i) uso de direcionadores de estrutura biodegradáveis; (ii) procedimento de síntese mais barato e fácil; (iii) possui canais de entrada/saída (≈ 4 nm) interconectados a mesoporos esféricos centrados internamente (≈ 15 nm); (iv) apresenta uma morfologia esférica com estrutura tridimensional cúbica altamente organizada o qual facilita a transferência de massa e reduz o bloqueio dos poros [21–23]. Portanto, espera-se que esse tipo de material possa reduzir a aglomeração e a sinterização das partículas de ferro e, assim, aprimorar a atividade e a seletividade catalítica da SFT.

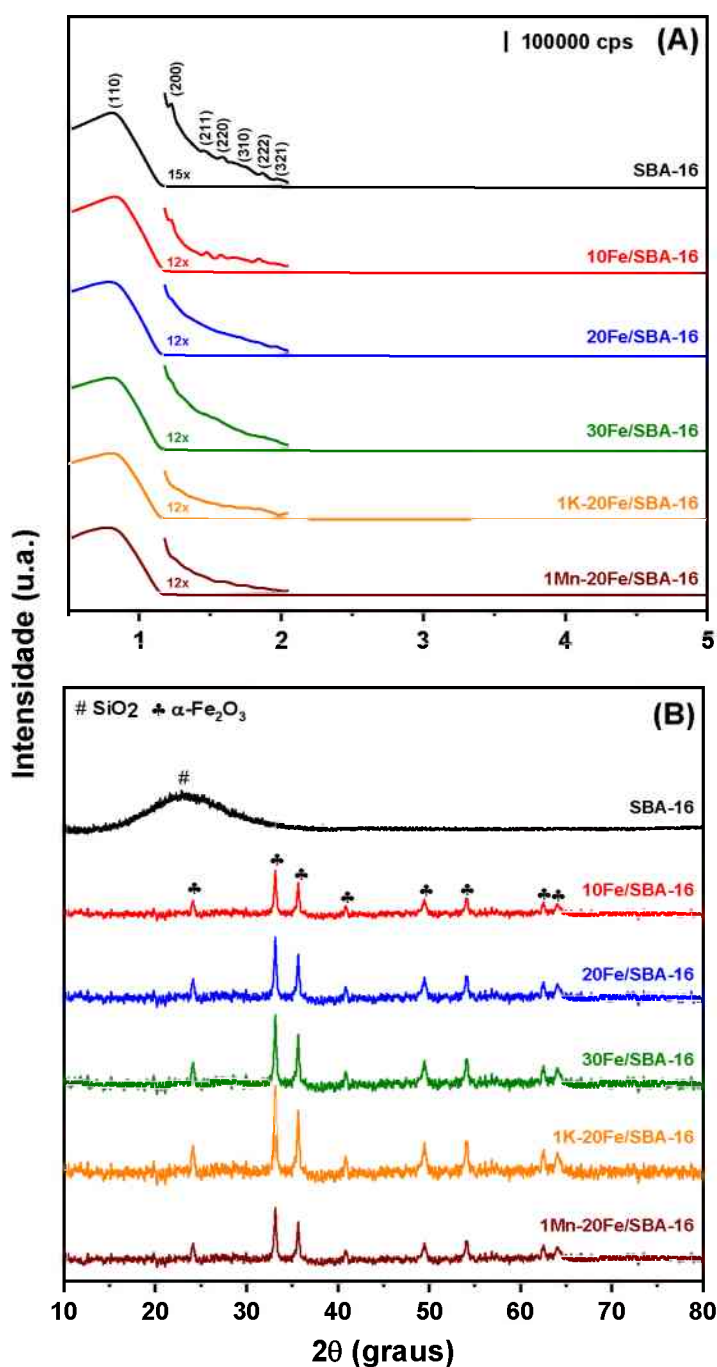
De acordo com o nosso melhor conhecimento, embora exista outros trabalhos da literatura que tenham avaliado a utilização de materiais mesoporosos na SFT, não há nenhuma pesquisa que tenha investigado o arranjo estrutural cúbico da SBA-16 na hidrogenação do CO. Desse modo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a performance de catalisadores com diferentes concentrações mássicas de ferro (10%, 20% e 30%) sobre a SBA-16 na síntese de Fischer-Tropsch. Em adição, o desempenho do potássio e do manganês enquanto agentes promotores de ferro também foram examinados.

5.1.2. Resultados e Discussões

5.1.2.1. Propriedades físico-químicas dos catalisadores

A Figura 5.1 apresenta os padrões de difração de raios-X nas regiões de baixo e alto ângulo dos catalisadores calcinados.

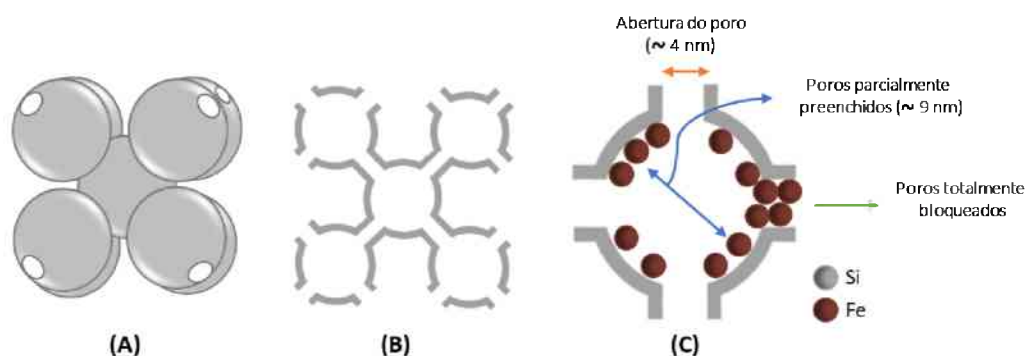
Figura 5.1 – Difratogramas de raios-X na região de (A) baixo e (B) alto ângulo dos catalisadores calcinados.



Na região de baixo ângulo (Figura 5.1 (A)), a SBA-16 exibe reflexões em torno de 2θ iguais a $0,82^\circ$, $1,22^\circ$, $1,44^\circ$, $1,53^\circ$, $1,66^\circ$, $1,74^\circ$ e $1,89^\circ$ as quais são indexadas aos planos (110), (200), (211), (220), (310), (222) e (321) respectivamente e, representam a formação da estrutura cúbica de simetria $Im-3m$ mesoestruturada [22], conforme verificada na Figura 5.2 (A). O padrão de difração da amostra 10Fe/SBA-16 contém todos os planos típicos da SBA-16, indicando que o ordenamento estrutural é mantido mesmo após a inserção da fase ativa. No entanto, quando o carregamento das fases metálicas é aumentado ($\geq 20\%$) apenas o plano principal (110) é identificado, sugerindo que a inserção da fase ativa ou ativa/promovida induz à formação de uma estrutura com menor organização estrutural e, portanto, há uma diminuição no contraste da densidade eletrônica entre a parede de sílica e o mesoporo [24].

Na região de alto ângulo (Figura 5.1 (B)), em todas as amostras, os picos de difração em torno de 2θ iguais a 24° , 33° , 36° , 41° , 49° , 54° , 63° e 64° representam a formação da fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ICSD n° 024751). O pico largo em torno de 2θ igual a 23° é atribuído à estrutura amorfa da peneira molecular mesoporosa SBA-16 cuja fase cristalográfica é indexada ao dióxido de silício (SiO_2 , ICSD n° 201982). Nenhum plano cristalino típico da formação das fases do óxido de potássio ou manganês nos catalisadores promovidos foram identificados nos difratogramas. No entanto, não se pode excluir a presença desses metais nos materiais baseado apenas nos resultados de DRX, uma vez que o baixo teor desses óxidos metálicos pode estar fora do limite de detecção do difratômetro de raios-X.

Figura 5.2 — Representação cúbica da estrutura (A) tridimensional e (B) bidimensional da SBA-16 e (C) projeção de uma gaiola com partículas de ferro dispersas aleatoriamente.



A Tabela 5.1 lista as propriedades estruturais dos catalisadores calcinados e as análises de FRX. Pode ser observado que o parâmetro de célula unitária (a_0) e o diâmetro de poro (W_d) diminuíram com o aumento da carga metálica, indicando uma inserção parcial de

óxidos metálicos dentro da estrutura mesoporosa da SBA-16 (verificar a Figura 5.2 (C)) e, por isso, os raios-X se espalharam mais, diminuindo a intensidade dos picos e deslocando o plano de difração (110) para maiores espaçamentos basais. Essas observações justificam o aumento da espessura da parede do poro (b_p). Por outro lado, o incremento da carga de ferro proporcionou a formação de maiores cristalitos de α -Fe₂O₃ e, portanto, picos mais intensos e nítidos podem ser identificados nos padrões de DRX.

A promoção do catalisador de ferro com K aumentou o valor $d_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ (15,6 nm) em relação a 20Fe/SBA-16 (11,0 nm), indicando que o potássio elevou a capacidade de aglomeração do precursor Fe³⁺. Enquanto isso, o manganês diminuiu o tamanho do cristalito de hematita (de 11,0 nm para 10,1 nm), sugerindo que esse agente promotor favoreceu a dispersão e reduziu a aglomeração do percurso de ferro. Essas considerações estão de acordo com publicações anteriores [5,11,25]. As análises de FRX apresentam teores de fases metálicas bastante similares às concentrações teóricas, confirmando a eficiência dos métodos de impregnação e co-impregnação úmida adotados neste trabalho.

Tabela 5.1 – Propriedades estruturais dos catalisadores calcinados.

Amostras	^a a_0 (nm)	^b W_d (nm)	^c b_p (nm)	^d $d_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ (nm)	^e Metal % (m/m)
SBA-16	15,7	12,19	1,44	-	-
10Fe/SBA-16	15,6	11,84	1,68	8,9	10,3
20Fe/SBA-16	15,3	11,36	1,87	11,0	20,9
30Fe/SBA-16	15,3	11,08	2,12	12,1	30,8
1K-20Fe/SBA-16	15,1	10,61	2,48	15,6	1,1/20,9
1Mn-20Fe/SBA-16	15,3	11,46	1,77	10,1	1,2/20,5

^aParâmetro de célula unitária. ^bDiâmetro de poro. ^cEspessura da parede do poro. ^dTamanho do cristalito α -Fe₂O₃. ^eConcentração mássica de fases metálicas no suporte (m/m) obtida através da análise de FRX.

A Figura 5.3 (A) exibe os difratogramas de raios-X dos catalisadores reduzidos a 400 °C por 12 h sob fluxo de hidrogênio ultra puro a 50 mL·min⁻¹. Em todas as amostras, os picos em torno de 2θ iguais a 17°, 30°, 35°, 43°, 53°, 57° e 63°, e 2θ iguais a 45° e 65° representam a formação das fases magnetita (Fe₃O₄, ICSD n° 158583) e ferro metálico (Fe⁰, ICSD n° 637133), respectivamente. A presença de Fe⁰ nesta temperatura de redução foi inesperada, pois de acordo com as análises de TPR-H₂ (Figura 5.7), a presença dessa fase é geralmente observada em temperaturas superiores a 700 °C. No entanto, estudos anteriores na

literatura, que também empregaram hidrogênio puro como gás redutor, reportaram a redução completa da hematita para Fe^0 em temperaturas inferiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ [26–28]. A principal causa para a ocorrência desse fenômeno pode decorrer dos diferentes mecanismos de reação envolvidos nos processos de desproporcionamento ou auto-oxirredução e redução.

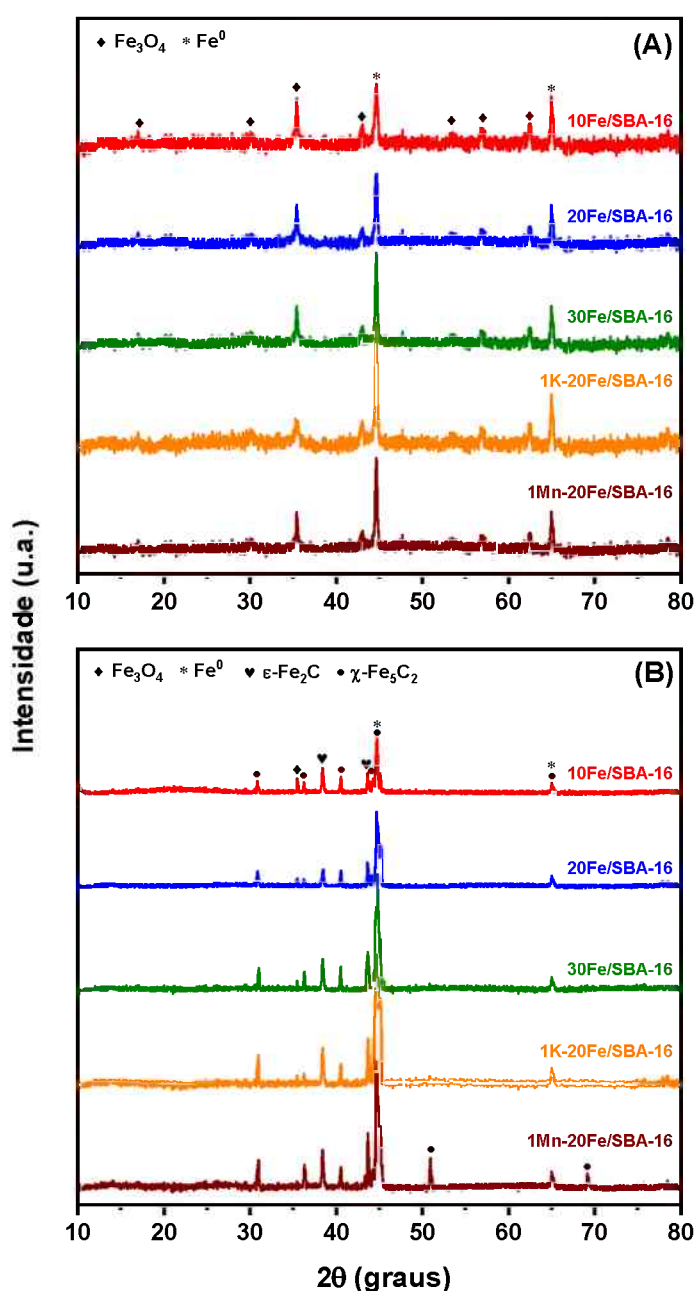
A reação de auto-oxirredução $4\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^0$ torna a simples redução da wustita (FeO) em Fe^0 um processo mais complexo. Quando a auto-oxirredução da wustita é termodinamicamente forçado, a sub-rede de oxigênio, uma rede cúbica compacta, permanece inalterada durante a transformação da wustita em magnetita. No entanto, a formação da fase de ferro metálico requer a difusão termicamente ativada de átomos de ferro na região da interface wustita/magnetita. Portanto, dependendo das condições de redução, incluindo taxa de aquecimento, velocidade e, especialmente, concentração de hidrogênio, a redução completa da hematita em Fe^0 pode ocorrer em diferentes etapas e temperaturas. Por essa razão, em uma atmosfera de hidrogênio puro, uma redução em duas etapas para a hematita ($3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{2} 6\text{Fe}^0$) é observada a temperaturas relativamente baixas, em torno de $380\text{ }^\circ\text{C}$. Em contraste, em uma atmosfera de redução pobre em hidrogênio, como indicado nas análises de TPR- H_2 , um mecanismo de três etapas é comumente aceito ($3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{2} 6\text{FeO} \xrightarrow{3} 6\text{Fe}^0$), em uma temperatura de redução superior a $570\text{ }^\circ\text{C}$ [29,30].

Com a finalidade de avaliar os sítios ativos formados na SFT, catalisadores de ferro promovidos e suportados em SBA-16 foram reduzidos e, em seguida, ativados com gás de síntese ($\text{H}_2:\text{CO} = 1$) a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 h. Os sólidos obtidos foram caracterizados por DRX e os padrões de difração são apresentados na Figura 5.3 (B). Em todos os catalisadores, reflexões em torno de 2θ iguais a 38° e 44° e 2θ iguais a 31° , 36° , 41° , 44° e 65° formam os carbeto de ferro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ (ICSD n° 170897) e $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (ICSD n° 896158), respectivamente. Com a elevação da carga de fase ativa, os planos relacionados às fases $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ e $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ aumentaram enquanto que o Fe_3O_4 diminuiu ligeiramente, sugerindo assim que maiores cristalitos de ferro formados na estrutura mesoporosa única da SBA-16 tenha facilitado a carburização de fases óxidas de Fe. Por outro lado, o catalisador promovido com manganês apresentou a formação de dois planos da fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (em torno de 2θ iguais a 51° e 69°) os quais não foram identificados nos outros materiais, indicando que o Mn favoreceu a formação de carbeto de ferro durante a ativação com gás de síntese [31,32].

Estudos de teoria do funcional de densidade (do inglês *density functional theory* — DFT) e experimentais têm demonstrado que o carboneto Hägg ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$) é o principal sítio ativo do catalisador de ferro na SFT e, portanto, a atividade e a seletividade desse material

deve ser aprimorada com a formação dessas fases na reação de FT [33–36]. Enquanto isso, a formação do carbeto θ -Fe₃C é considerado uma fase de desativação do catalisador de ferro [35]. Como em nenhum difratograma de raios-X foi identificado essa fase pode-se postular que a elevada estabilidade e aprimorada dispersão das nanopartículas de ferro no promotor estrutural tenha aprimorado a formação de sítios ativos e suprimido a desativação do catalisador de ferro na SFT.

Figura 5.3 – Padrões de DRX na região de alto ângulo dos catalisadores (A) reduzidos com hidrogênio e, em seguida, (B) ativados com gás de síntese.



As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores calcinados (Figura 5.4 (A)) exibem perfis do tipo IV, segundo classificação proposta pela IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC), típicos de materiais mesoporosos [37]. Os ramos de adsorção apresentam dois estágios: (i) em pressões relativas mais baixas ($P/P_0 < 0,30$), ocorre a formação de monocamadas nas paredes dos poros e o preenchimento dos microporos; (ii) em pressões intermediárias ($0,30 < P/P_0 < 0,80$), acontece o fenômeno da condensação capilar no interior dos mesoporos. Em $P/P_0 > 0,80$, outra etapa de adsorção pode ser observada nas isotermas das amostras 20Fe/SBA-16, 30Fe/SBA-16, 1K-20Fe/SBA-16 e 1Mn-20Fe/SBA-16 devido ao preenchimento de grandes mesoporos não estruturais formados nos interstícios dos materiais [22,38]. As isotermas de todos as amostras apresentam um loop de histerese do tipo H2, característico de estruturas com canal de entrada mais estreito do que a parte interna e, esse tipo de sistema é típico da SBA-16 e confirma que os mesoporos estão centrados em mesocavidades esféricas [38]. Em todos os catalisadores, a distribuição do tamanho dos poros BJH (Figura 5.4 (B)) são unimodais e em escala mesoporosa (7 – 15 nm). O aumento do teor de óxido metálico impregnado reduziu o volume de poros, essa diferença pode ser atribuída à incorporação de fases metálicas dentro dos mesoporos do suporte [39]. Essas observações são consistentes com os resultados apresentados nas análises de DRX.

As propriedades texturais obtidas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são listadas na Tabela 5.2. A SBA-16 exibe alta capacidade de adsorção de N_2 (em torno de $652 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) com uma porosidade bem desenvolvida (apresentando volume total de poros igual a $0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro de poro de 8,63 nm), o V_{Meso} ocupa mais de 75% do V_{Total} , o que pode levar a um maior carregamento de fases metálicas encapsuladas no interior do suporte. O aumento do teor de ferro impregnado na SBA-16 reduziu de forma proporcional as propriedades texturais dos catalisadores, esse decréscimo confirma o preenchimento gradual dos mesoporos do suporte com as partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Apesar disso, é importante ressaltar que a área superficial específica da amostra 30Fe/SBA-16, por exemplo, é muito maior do que a de outros catalisadores de ferro suportados em carbono, SiO_2 , TiO_2 e meso- Al_2O_3 em teor próximo de ferro [7,40–42]. Portanto, elevadas áreas superficiais em grandes carregamentos de ferro foram alcançadas neste trabalho utilizando a peneira molecular SBA-16 como promotor estrutural. A promoção dos catalisadores de ferro com Mn e K, apresentou a mesma tendência observada no carregamento da fase ativa. No entanto, a amostra 1Mn-20Fe/SBA-16 exibe maiores propriedades texturais em relação a 1K-20Fe/SBA-16. O aumento do tamanho médio do cristalito de Fe^{3+} pode ter contribuído para a redução textural

no material promovido com o potássio. A razão $S_{\text{BET}}/S_{\text{meso}}$ desse catalisador confirma essas observações, uma vez que a S_{meso} não diminui de forma proporcional a S_{BET} . Por outro lado, as demais amostras apresentam uma relação $S_{\text{BET}}/S_{\text{meso}}$ bem próxima o que sugere elevada dispersão dos óxidos metálicos no suporte estrutural.

Figura 5.4 – (A) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (B) distribuição do tamanho dos poros BJH dos catalisadores calcinados.

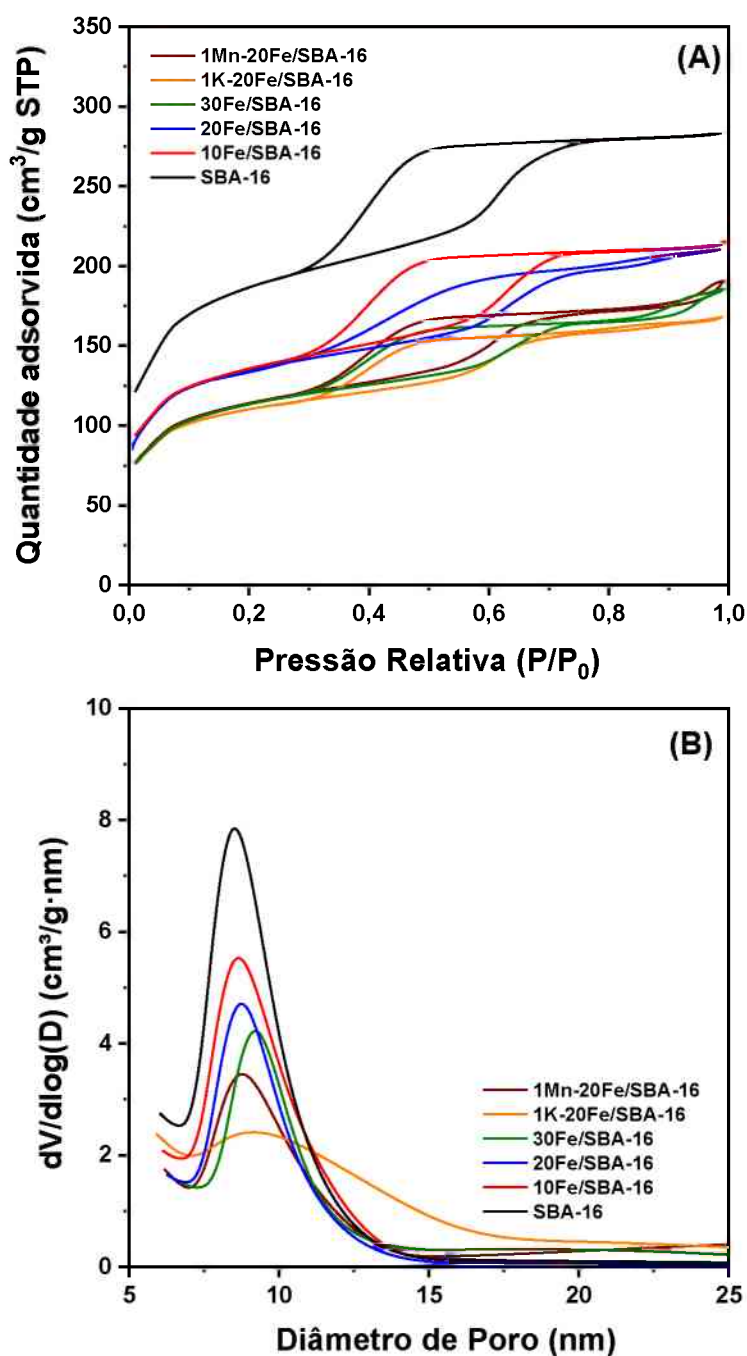
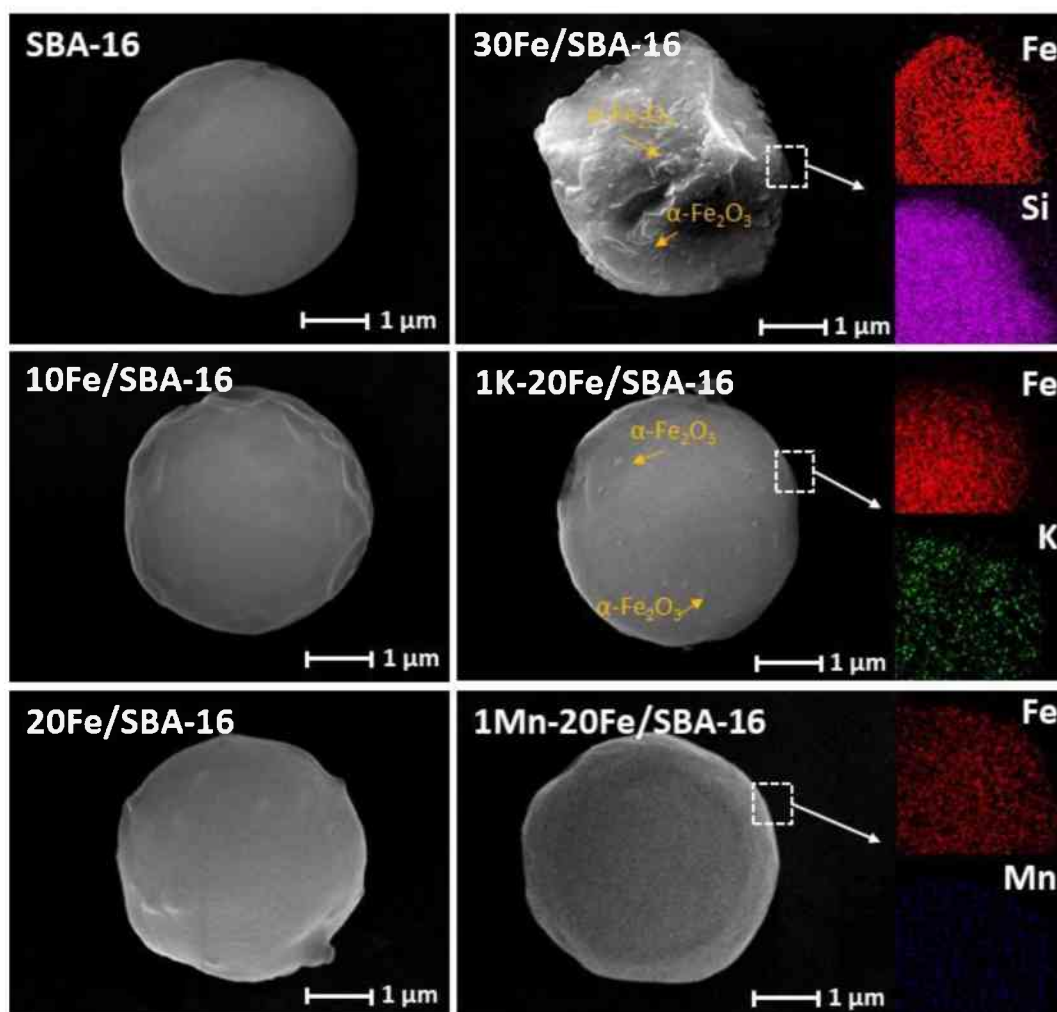


Tabela 5.2 – Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.

Amostras	^a S _{BET} (m ² /g)	^b S _{Meso} (m ² /g)	^c S _{BET} / S _{Meso}	^d V _{Total} (cm ³ /g)	^e V _{Meso} (cm ³ /g)	^f D (nm)
SBA-16	652,1	396,2	1,7	0,8	0,6	8,6
10Fe/SBA-16	571,8	338,5	1,7	0,8	0,6	7,9
20Fe/SBA-16	465,6	270,7	1,7	0,7	0,5	7,6
30Fe/SBA-16	325,9	190,2	1,7	0,7	0,5	7,5
1K-20Fe/SBA-16	348,5	184,1	1,9	0,7	0,4	7,5
1Mn-20Fe/SBA-16	397,7	230,5	1,7	0,7	0,5	7,7

^aÁrea de superfície específica determinada pelo método BET. ^bÁrea mesoporosa. ^cRazão entre S_{BET} e S_{Meso}.
^dVolume total de poros. ^eVolume de mesoporos. ^fDiâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH.

As micrografias dos catalisadores promovidos e suportados em SBA-16 são apresentadas na Figura 5.5.

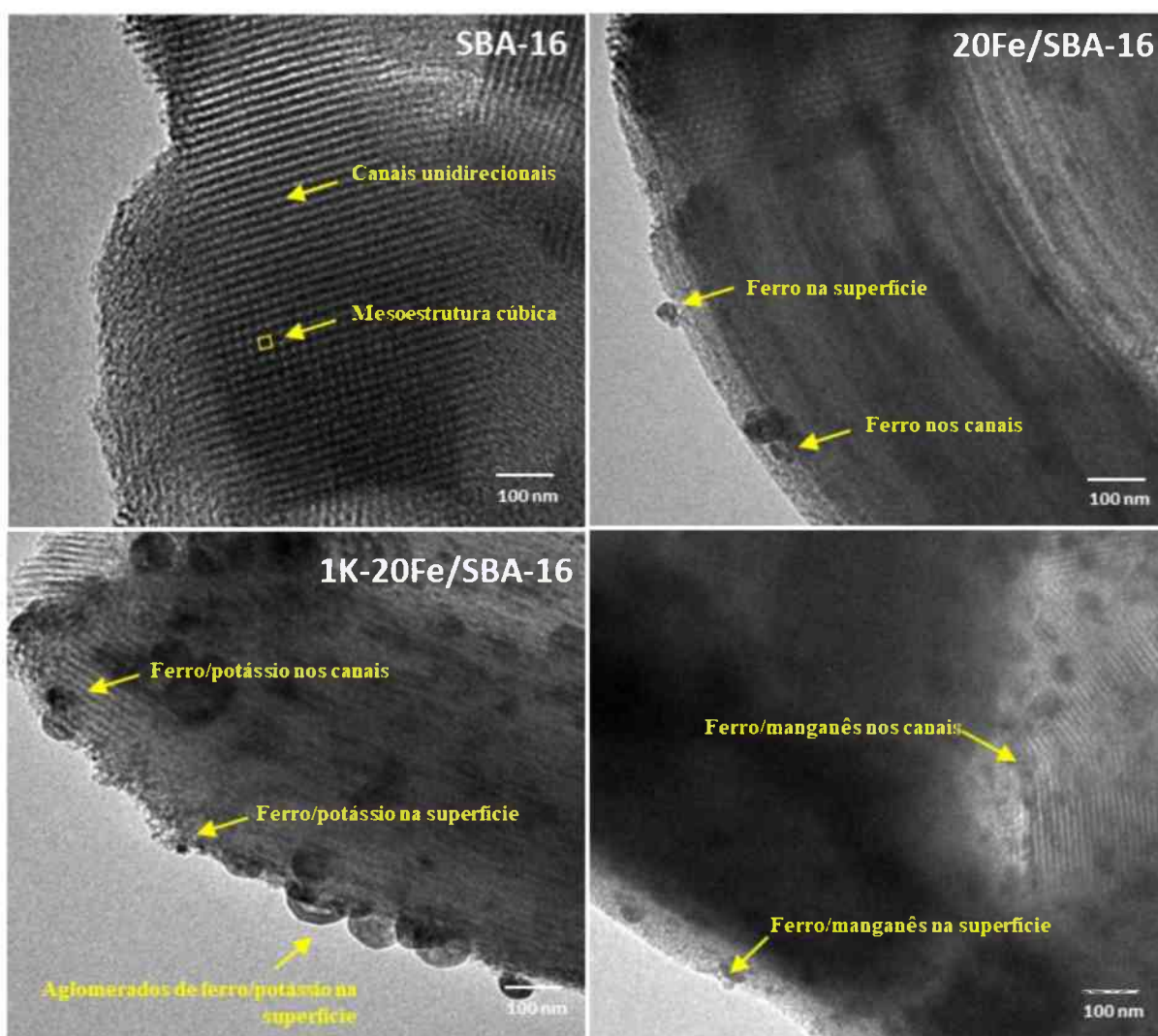
Figura 5.5 – Micrografias e mapa de composição elementar dos catalisadores calcinados.

A imagem MEV da SBA-16 revela a formação de uma partícula com morfologia uniforme e esférica [22]. No entanto, o aumento do teor de fase metálica altera essa morfologia, resultando em uma forma irregular e heterogênea. Adicionalmente, observam-se partículas metálicas de tamanho inferior a 15 nm na superfície dos catalisadores 30Fe/SBA-16 e 1K-20Fe/SBA-16. Isso sugere que maiores partículas de ferro e/ou potássio podem comprometer a dispersão e obstruir os canais da SBA-16, formando aglomerados metálicos externos, conforme evidenciado na Figura 5.2 (C). A análise do mapa de composição elementar reforça essas observações, indicando regiões mais densas de ferro nesses catalisadores em comparação com a amostra 1Mn-20Fe/SBA-16. Isso claramente indica que a presença de manganês como fase promovida contribui para uma melhor dispersão da fase ativa. Essas conclusões são consistentes com os resultados das análises de adsorção-dessorção de nitrogênio e MET.

A estrutura porosa e superficial dos catalisadores, nomeadamente SBA-16, 20Fe/SBA-16, 1Mn-20Fe/SBA-16 e 1K-20Fe/SBA-16, em escala nanométrica, são comparadas através das imagens de MET apresentadas na Figura 5.6. A micrografia da SBA-16 revela uma estrutura de canais mesoporosos unidirecionais e organização cúbica, com um diâmetro médio de poros de $6 \pm 2,7$ nm. Esses resultados corroboram a estrutura 2D ordenada deste material, reforçando as conclusões obtidas a partir dos resultados de DRX. É observado um menor tamanho médio de poro na imagem de MET da SBA-16 em comparação com a análise de adsorção-dessorção de nitrogênio (8,6 nm). Essa discrepância pode ser atribuída aos diferentes contrastes na imagem, que diminuem a capacidade de detecção entre as bordas dos poros [37]. As partículas metálicas de ferro ou ferro/manganês presentes nas amostras 20Fe/SBA-16 e 1Mn-20Fe/SBA-16 estão uniformemente distribuídas nos canais mesoporosos da SBA-16. Adicionalmente, observam-se pequenas partículas na superfície do suporte, sem a presença de aglomerados externos. Esses resultados sugerem que um maior carregamento de fases metálicas está confinado na estrutura interna do suporte. Essas observações são consistentes com as conclusões obtidas nas análises de DRX, adsorção-dessorção de nitrogênio e MEV. Por outro lado, a amostra 1K-20Fe/SBA-16 exibe uma menor distribuição de partículas metálicas, associada à formação de aglomerados internos e externos de partículas de ferro ou ferro/potássio. A presença do sal de potássio pode influenciar as propriedades de aglomeração ou aglutinação das partículas do precursor de Fe^{3+} , especialmente em sistemas coloidais de co-impregnação [10,14]. O aumento no tamanho das partículas de hematita pode ser desfavorável, uma vez

que os canais da mesoestrutura da SBA-16 podem não desempenhar efetivamente seu papel de confinamento, levando à formação de aglomerados externos após a calcinação [37]. É importante ressaltar que, após a deposição da fase ativa ou ativa/promovida, houve modificações significativas na mesoestrutura cúbica e na organização de poros da SBA-16. Essas alterações estruturais também foram confirmadas pelos resultados obtidos nas análises de DRX de baixo ângulo. Este fenômeno sugere uma interação substancial entre a fase ativa e a estrutura da SBA-16, possivelmente resultando em ajustes na organização porosa e na geometria cúbica da mesoestrutura original.

Figura 5.6 – Micrografias SBA-16, 20Fe/SBA-16, 1Mn-20Fe/SBA-16 e 1K-20Fe/SBA-16

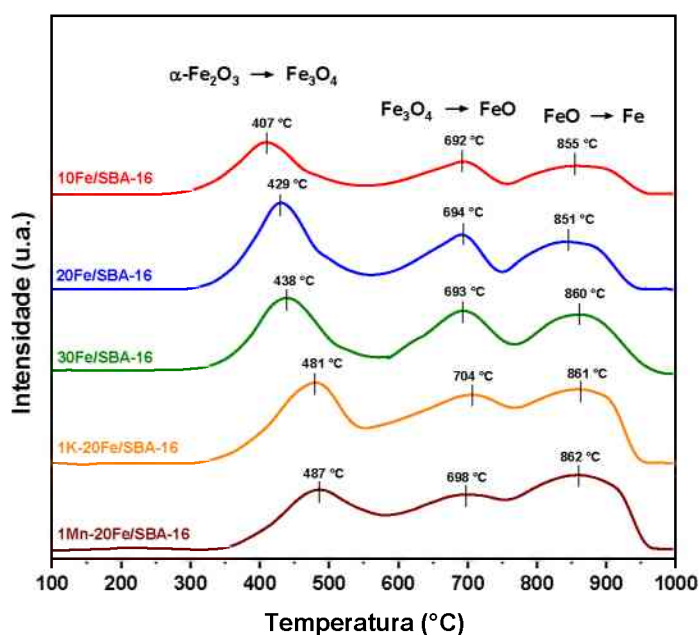


O tamanho das partículas metálicas, o nível de interação metal-suporte e o perfil de redução dos catalisadores estão intimamente relacionados e, portanto, devem influenciar a atividade catalítica na SFT. Desse modo, o comportamento de redução dos catalisadores

calcinados foi investigado por TPR-H₂ (Figura 5.7) e, mostram a formação de três estágios em todas as amostras: (1) de 300 a 550 °C, ocorre a redução de α -Fe₂O₃ em Fe₃O₄; (2) entre 550 – 750 °C, corresponde a redução de Fe₃O₄ em FeO; (3) acima de 750 °C, o FeO se reduz em Fe metálico [7,42]. No entanto, é importante destacar que todas as amostras preparadas neste trabalho foram reduzidas à Fe⁰ com uma temperatura muito superior à de outros catalisadores de ferro [11,24,31,42], deslocando o perfil de redução de \square 850 °C para \square 950 °C. Yu et al. [7], Xu et al. [43] e Smarzaró et al. [44] apontam que a formação de aglomerados de óxidos metálicos encapsulados em suportes rígidos de sílica podem diminuir a taxa de difusão do hidrogênio através dos poros, aumentando assim a temperatura de redução ao óxido monometálico.

No que se refere aos catalisadores promovidos, tanto o potássio quanto o manganês aumentaram a temperatura de redução do óxido de ferro em relação a 20Fe/SBA-16, em torno de 50 °C no primeiro estágio. A forte interação entre o K-Fe pode suprimir a adsorção de hidrogênio e, portanto, restringir a redução do óxido de ferro [11]. Por outro lado, a fraca interação Mn-Fe melhora a incorporação de íons Mn³⁺ na rede do Fe³⁺ tornando-o mais estável e difícil de ser reduzido [45]. Observa-se ainda que em todos os catalisadores, os estágios dois e três apresentam temperaturas semelhantes de redução. Esse comportamento pode ser justificado devido à formação de uma fase wustita (FeO) termodinamicamente estável abaixo de 600 °C e, portanto, mais difícil de ser reduzida [27,29].

Figura 5.7 – TPR-H₂ dos catalisadores calcinados.



A quantidade de hidrogênio consumido e o grau de redutibilidade dos catalisadores de ferro calcinados (Tabela 5.3) apresentam uma relação aproximadamente linear com o aumento do teor de Fe impregnado. Essa tendência pode indicar que a elevada dispersão em baixo teor de ferro (\square 10%) aumentou a interação da fase ativa com o suporte devido à formação de menores cristalitos de ferro, diminuindo assim o consumo de hidrogênio e, conseqüentemente, o grau de redução dos óxidos de ferro [46]. Por outro lado, a promoção química dos catalisadores de ferro revela que, de fato, o manganês e o potássio suprimiram a adsorção de hidrogênio e diminuíram o grau de redutibilidade do catalisador de ferro.

Tabela 5.3 – Consumo de hidrogênio obtido a partir das análises de TPR-H₂ e grau de redutibilidade (DOR) total das amostras calcinadas.

Amostras	Consumo de H ₂ (mmol·g _{cat} ⁻¹)	DOR _{TOTAL} (%)
10Fe/SBA-16	1,5	54,4
20Fe/SBA-16	3,9	68,7
30Fe/SBA-16	5,5	66,3
1K-20Fe/SBA-16	2,8	49,1
1Mn-20Fe/SBA-16	3,1	56,4

Análises de TPR-CO (Figura 5.8) das amostras calcinadas foram realizadas para investigar o comportamento de carburização dos catalisadores de ferro promovidos e suportados em SBA-16. Todos os perfis apresentam três regiões distintas de carburização. O primeiro pico entre 150 – 280 °C, é atribuído à redução de α -Fe₂O₃ em Fe₃O₄ (Equação (5.6)). Anterior à segunda região, pode ser identificado um ombro em torno de 300 °C, o que provavelmente está associado a formação de espécies α -Fe₂O₃ difíceis de serem reduzidas. A segunda região centrada em torno de 420 – 430 °C está relacionada à redução de Fe₃O₄ por CO o qual pode se transformar em FeO (Equação (5.7)) e carboneto Hägg (Equação (5.8)). Nessa região, é perceptível que a amostra 1Mn-20Fe/SBA-16 apresenta um pico mais largo e intenso em relação a todas as amostras, confirmando que esse promotor favorece a formação da fase χ -Fe₅C₂ no catalisador de ferro, como observado no DRX. A terceira região centrada em torno de 520 °C se refere à redução do FeO em Fe⁰ (Equação (5.9)), espécies χ -Fe₅C₂ também podem ser reduzidas em Fe⁰ a partir do CO₂ (Equação (5.10)) formado na reação de Boudouard ou através da Equação (5.9). O perfil acima 600 °C está relacionado a uma forte

interação Fe-Si [12], na qual o perfil de carburização é inversamente proporcional ao teor de ferro impregnado, confirmando assim os resultados discutidos nas análises de TPR-H₂.

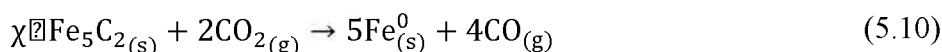
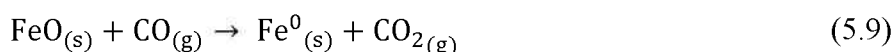
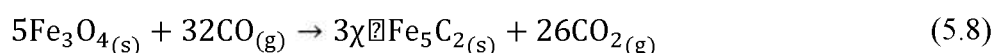
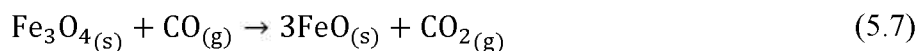
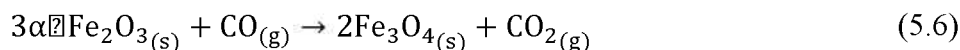
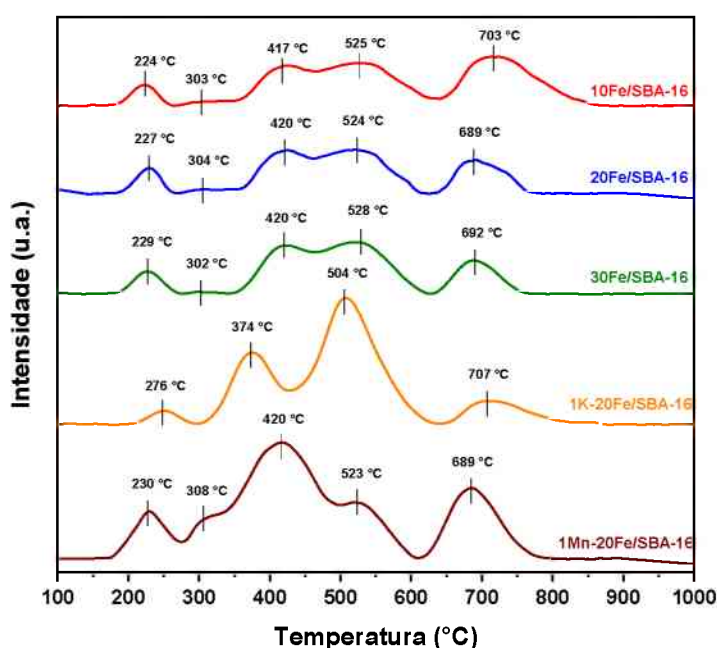


Figura 5.8 – Perfis de carburização TPR-CO dos catalisadores calcinados.

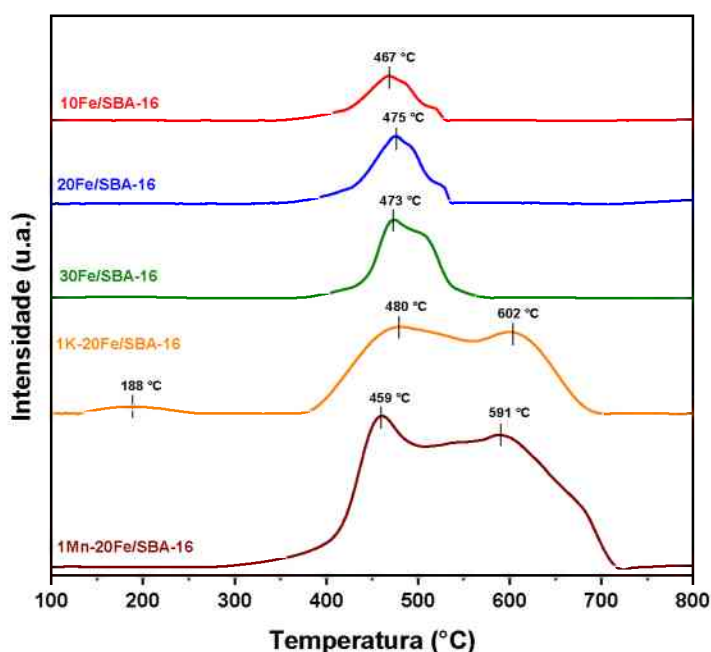


É notado ainda que a amostra 1K-20Fe/SBA-16 apresentou um aumento de ≈ 40 °C em relação à primeira região de redução. Essa etapa ocorre devido ao mecanismo de remoção do oxigênio da rede das partículas de hematita pela carburização com o CO [12]. Assim, como o K fortalece as ligações Fe-O em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (como comprovado nas análises de TPR-H₂), tornando-as mais difíceis de serem quebradas, resulta em uma maior temperatura de

redução. Por outro lado, a temperatura de carburização desse catalisador na segunda região é 60 °C menor do que a de todas as amostras. Yang et al. [11] relatam que o K apresenta alta capacidade de quimissorção do CO em elevada temperatura (> 300 °C) e, portanto, transformações das fases óxidas e/ou a formação de carbetos de ferro devem ser favorecidas.

Os perfis TPD-CO dos catalisadores após redução e subsequente adsorção de CO a 50 °C são apresentados na Figura 5.9. Em todas as amostras, os picos de dessorção centrados em torno de 470 °C são atribuídos ao CO fortemente quimissorvido [7,10,11,28]. Além disso, a área do pico de dessorção das moléculas de CO aumenta significativamente com o incremento do teor de fase ativa, indicando uma maior captação do monóxido de carbono devido ao aumento da densidade da nuvem de elétrons das espécies de ferro que enfraquece a ligação CO e promove a formação de ligações Fe–C mais fortes [11,47]. Esses resultados estão de acordo com os dados de TPR-CO e DRX. Um pico de dessorção centrado em torno de 190 °C na amostra 1K-20Fe/SBA-16 é atribuído à adsorção molecular do CO, o qual corresponde a fraca adsorção do monóxido de carbono [48]. Os catalisadores de ferro promovidos com K e Mn apresentam um pico de dessorção adicional em torno de 600 °C, o qual corresponde a uma forte quimissorção e maior capacidade de dissociação do CO [47,49]. Esses resultados mostram o efeito benéfico que os promotores químicos podem apresentar nos catalisadores de ferro e, portanto, espera-se que tais características possam influenciar a atividade catalítica na SFT.

Figura 5.9 – Perfis TPD-CO dos catalisadores calcinados.



Os valores de dispersão das nanopartículas de ferro em SBA-16 (10Fe/SBA-16 = 17,7%, 20Fe/SBA-16 = 14,4%, 30Fe/SBA-16 = 13,0%, 1K-20Fe/SBA-16 = 10,1% e 1Mn-20Fe/SBA-16 = 15,6%) apresentam uma relação inversamente proporcional ao aumento do teor de ferro impregnado. Esses resultados indicam que o aumento do tamanho das partículas de hematita, com o incremento do teor de Fe, facilitou a aglomeração das nanopartículas de ferro e, portanto, reduziu a dispersão. Apesar disso, o percentual de dispersão encontrada neste trabalho é em torno de três vezes maior do que a de outros trabalhos reportados na literatura [50,51]. Esses resultados sugerem que a estrutura única da SBA-16 com propriedades texturais e organização de poros aprimoradas favoreceram o aumento da dispersão da fase ativa, mas em particular o confinamento de partículas de Fe nos mesoporos do suporte estrutural.

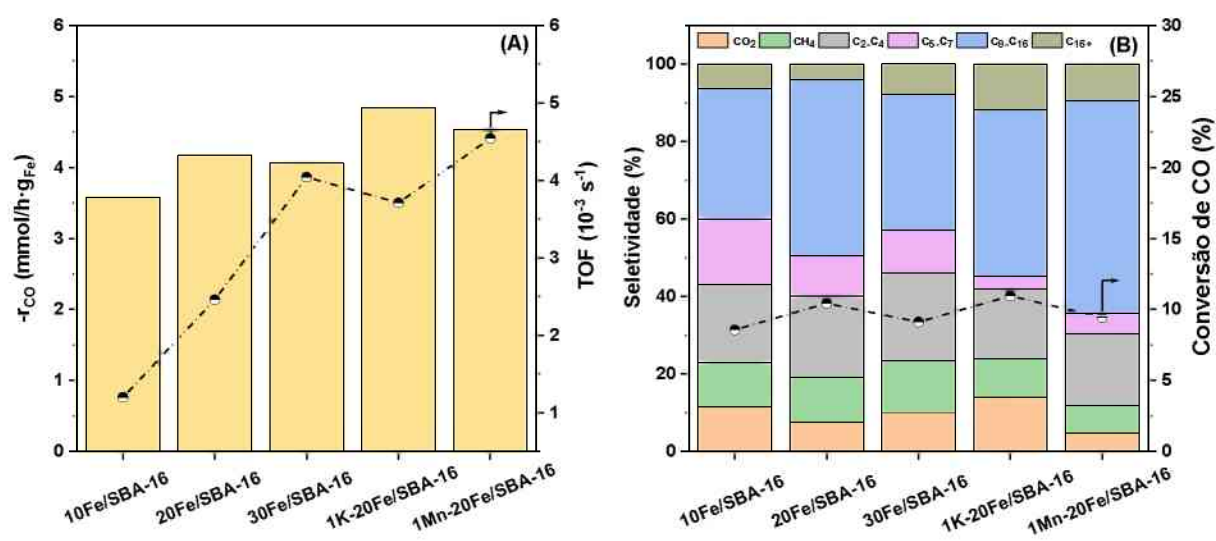
5.1.2.2. Performance dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch

As reações de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de ferro suportados e promovidos em SBA-16 foram realizadas em um reator de leito fixo sob fluxo contínuo a 300 °C, 20 bar e razão H₂:CO = 1. Para ser válida a aproximação de um reator diferencial, isoconversões de CO em torno de 10% foram obtidas com um GHSV \square 3600 \pm 250 h⁻¹ para determinar a atividade dos catalisadores e os resultados estão sumarizados na Figura 5.10. Os valores de taxa de reação ($-r_{CO}$, 4,1 – 4,2 mmol_{CO}·h⁻¹·gFe⁻¹) e frequência de renovação (TOF, 2,5 – 4,0 \times 10⁻³ s⁻¹) dos catalisadores com 20% e 30% de Fe são superiores a 10Fe/SBA-16 (3,6 mmol_{CO}·h⁻¹·gFe⁻¹ e 1,2 \times 10⁻³ s⁻¹). A adsorção do CO em locais com mais átomos de ferro enfraquece de forma gradual a ligação C–O, aumentando assim a formação de carbetos de Fe, principalmente o carboneto Hägg (sítio catalítico mais ativo para a SFT) e, por isso, uma maior atividade catalítica pode ser frequentemente verificada em maiores teores de fase ativa [52,53]. Em relação aos catalisadores promovidos, tanto o potássio quanto o manganês aumentaram significativamente a atividade e o TOF em relação a 20Fe/SBA-16. Esses promotores favorecem o incremento da densidade de elétrons aos átomos de ferro e, assim, elevam a capacidade de adsorção e dissociação do CO, contribuindo para o aumento da atividade na SFT [5,6,11,25,49]. Essas observações são consistentes com os resultados de DRX, TPD-CO e TPR-CO.

Os resultados de seletividade de hidrocarbonetos produzidos na SFT pelos catalisadores de Fe demonstram comportamento diferente de acordo com o teor de fase ativa

impregnada, conforme verificado na Figura 5.10 (B). O catalisador 10Fe/SBA-16 apresenta alta seletividade para o CO₂ (□ 11%), CH₄ (□ 12%) e hidrocarbonetos mais leves (entre C₂–C₇ em torno de 37%). Enquanto isso, com o incremento do teor de fase ativa, os catalisadores de Fe suprimiram a produção para hidrocarbonetos entre C₅–C₇ e apresentaram seletividade mais alta na faixa do querosene de aviação (C₈–C₁₆), em torno de 45% para 20Fe/SBA-16 e 39% para 30Fe/SBA-16. Oschatz e colaboradores [54] relatam que a forte interação metal-suporte dentro do suporte de sílica mesoporosa induz a formação de menores cristalitos de Fe e, conseqüentemente, a formação de espécies de carboneto de ferro cataliticamente ativas é suprimida, diminuindo assim a produção de hidrocarbonetos mais pesados. Por outro lado, o carboneto de interação mais fraca produz catalisadores altamente ativos e seletivos para hidrocarbonetos C₁₀₊ na reação de FT.

Figura 5.10 – Dados da performance dos catalisadores na SFT sob baixas conversões de CO (em torno de 10 ± 1,5%) após atingir o estado estacionário em 36 h de reação.



Como era esperado, a promoção do Mn no catalisador 20Fe/SBA-16 suprimiu a produção para o CO₂ (de 8% para 4%), o CH₄ (de 11% para 7%) e elevou a seletividade para o querosene de aviação (de 45% para 55%). Esses resultados podem ser atribuídos ao maior teor de espécies χ -Fe₅C₂ formadas nesse catalisador durante a ativação com gás de síntese (conforme verificado nas análises de DRX) [11,28,32]. Embora o K tenha suprimido a produção de CH₄ e hidrocarbonetos na faixa de C₂–C₇ em relação ao catalisador 20Fe/SBA-16, a seletividade para o CO₂ aumentou significativamente (de 8% para 14%). Tem sido relatado na literatura que os promotores alcalinos apesar de aumentarem a taxa de adsorção

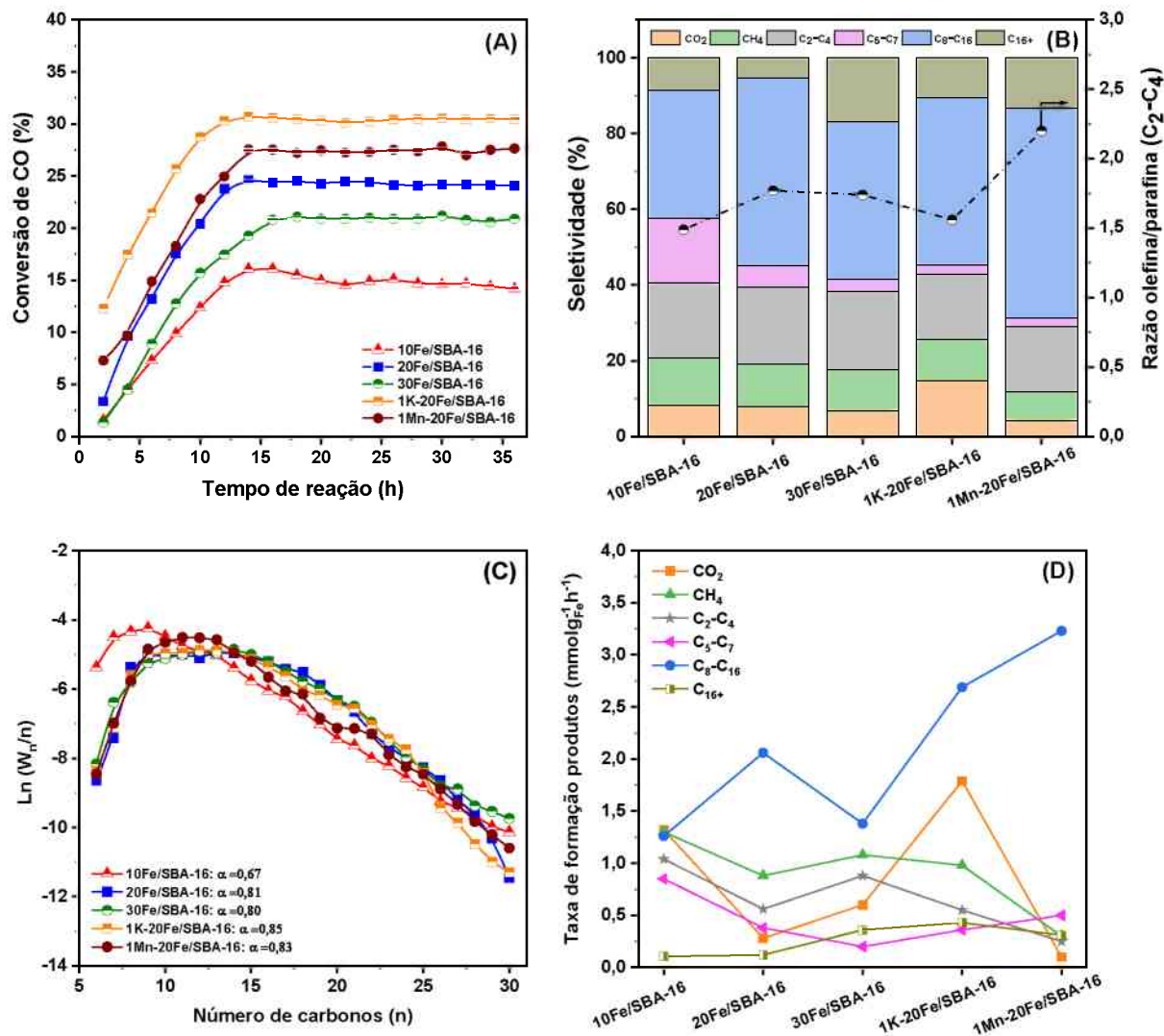
dissociativa do CO e CO₂ na superfície do metal ativo, esses metais podem apresentar também uma maior atividade na reação de WGS, resultando em uma taxa mais rápida de desativação do catalisador devido à deposição de espécies carbonáceas na superfície do Fe [11,15].

O desempenho dos catalisadores de Fe suportados e promovidos em SBA-16 também foram avaliados em altas conversões de CO utilizando as mesmas condições de temperatura, pressão e razão H₂:CO descrita anteriormente, mas modificando o GHSV para $\square 600 \pm 120 \text{ h}^{-1}$. A Figura 5.11 demonstra que nas primeiras 12 h de reação os perfis de conversões de CO aumentam progressivamente até atingir o estado estacionário. Esse período inicial de indução está relacionado ao tempo necessário para a formação dos carbonetos de ferro (sítios ativos da SFT) a partir da carburação do ferro metálico ou óxidos de ferro. Este comportamento também foi observado em outros trabalhos que utilizaram catalisadores de Fe na SFT [6,55].

Com o incremento do teor de fase ativa há uma tendência para o aumento da conversão de CO, contudo o catalisador 30Fe/SBA-16 apresenta menor conversão do que 20Fe/SBA-16, em torno de $\square 4\%$. O bloqueio dos mesoporos, conforme verificado nas análises de adsorção-dessorção de N₂ e MEV-EDS, pode ter contribuído para esse resultado. Corroborando com os resultados de atividade catalítica discutidos, tanto os catalisadores de Fe promovidos com K quando Mn apresentaram elevada conversão de CO em relação a 20Fe/SBA-16. A principal diferença entre os catalisadores promovidos e não promovidos, em níveis de conversão, se deve ao efeito dos metais promotores apresentarem excelente capacidade de adsorção e dissociação do CO a partir de mudanças no caráter eletrônico da fase ativa com o gás de síntese [11,45].

O GHSV mais baixo induz uma maior conversão de CO, no entanto, a formação de produtos não é alterada significativamente [56]. Portanto, seletividades de hidrocarbonetos próximas foram constatadas neste trabalho com os dois GHSV estudados. Além disso, a razão olefina/parafina (entre C₂-C₄) em torno de 1,5 é observada em todos os catalisadores de Fe e em 1K-20Fe/SBA-16. No entanto, o material 1Mn-20Fe/SBA-16 apresenta uma relação muito superior ($\square 2,2$). Em geral, catalisadores de Fe promovidos com Mn exibem maior seletividade para olefinas leves devido à aprimorada regeneração dos sítios ativos oxidados na atmosfera do gás de síntese e ao ambiente de carburação melhorado na superfície do metal ativo o qual deve inibir a taxa de hidrogenação no catalisador [5,15,57].

Figura 5.11 – Resultados catalíticos: (A) conversão de CO (%) em função do tempo de reação, (B) seletividade de hidrocarbonetos na SFT e razão olefina/parafina entre C₂–C₄, (C) probabilidade de crescimento de cadeia estimado pelo α do ASF, (D) taxa de formação dos produtos líquidos e gasosos.

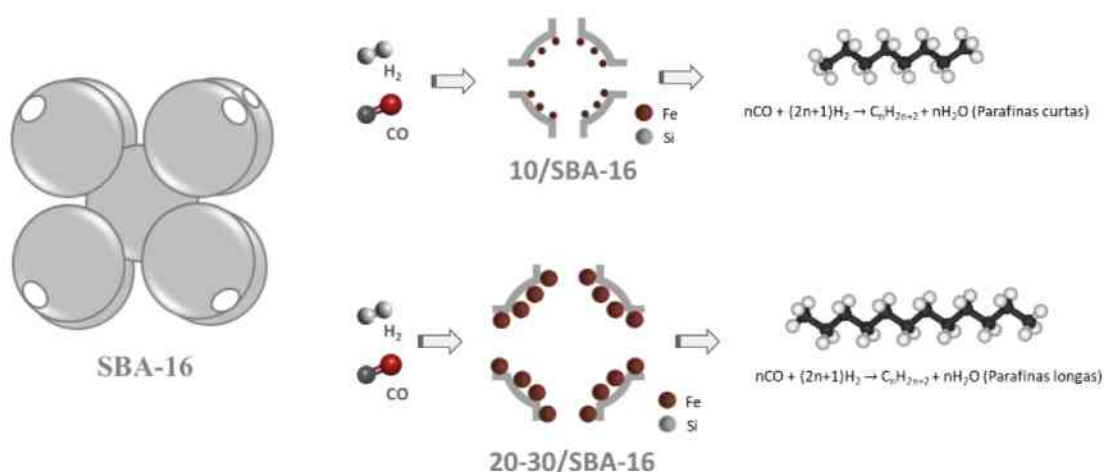


Os dados de distribuição dos hidrocarbonetos formados durante a síntese de Fischer-Tropsch em função do número de átomos de carbono foram utilizados para determinar a probabilidade de crescimento da cadeia dos catalisadores de ferro suportados e promovidos em SBA-16 (Figura 5.11 (C)). Em todas as amostras, valores de α entre 0,80 a 0,85 refletem a formação de diesel e querosene de aviação. Contudo, o catalisador 10Fe/SBA-16 exibe um α em torno de 0,70, apresentando assim maior seletividade para gasolina. Esses resultados indicam que a estrutura de mesoporos altamente ordenada da SBA-16 associada às propriedades estruturais e texturais deste material (área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros) aprimoraram a acessibilidade do gás de síntese aos sítios ativos mais

internos, elevando assim a probabilidade de crescimento da cadeia para hidrocarbonetos de elevada massa molecular (verificar a Figura 5.12).

Conforme verificado na Figura 5.11 (D), a produtividade de querosene de aviação no catalisador 20Fe/SBA-16 é em torno de 40% maior do que 10Fe/SBA-16 e 30Fe/SBA-16. Essas observações sugerem que o teor de 20% em massa de fase ativa foi adequado para diminuir a interação metal-suporte e suprimir o bloqueio de poros em elevadas cargas de Fe. No entanto, a produtividade para hidrocarbonetos em 1Mn-20Fe/SBA-16 e 1K-20Fe/SBA-16 foi muito maior do que 20Fe/SBA-16 (em torno de 20% para o K e 60% para o Mn). Esses resultados indicam que, mudanças no caráter eletrônico da fase ativa e da energia de ligação entre o CO e o metal-suporte proporcionaram um aumento da atividade e produtividade catalítica intrínseca do catalisador de ferro.

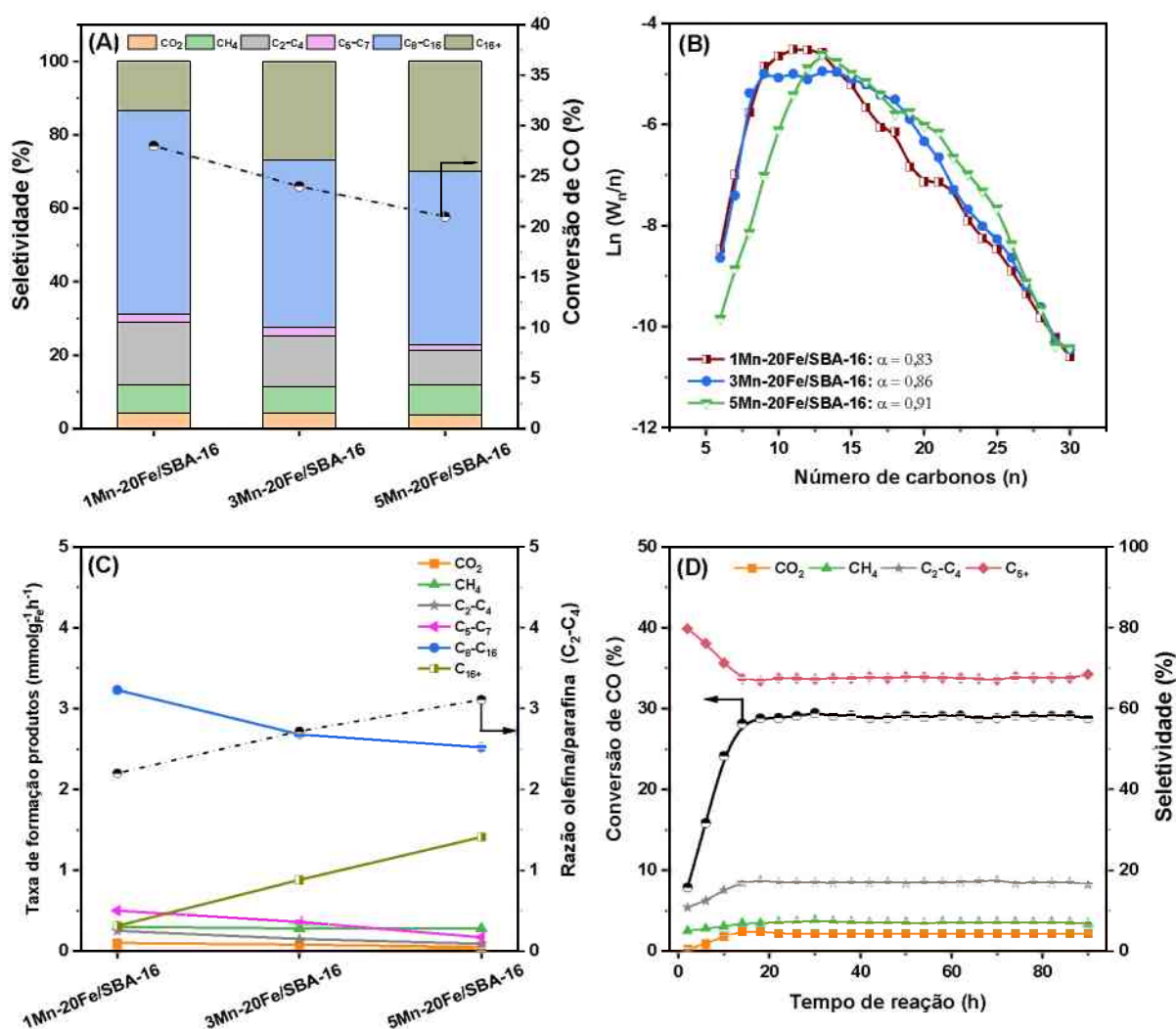
Figura 5.12 – Representação esquemática da cavidade da SBA-16 com diferentes teores de ferro aplicada na SFT.



Com a finalidade de otimizar o catalisador 20Fe/SBA-16 para produção de hidrocarbonetos na faixa do biocombustível de aviação associada a baixa produção de CO₂, diferentes teores de manganês foram estudados no catalisador xMn-20Fe/SBA-16 (x = 1%, 3% e 5%) e os resultados catalíticos são apresentadas na Figura 5.13. A conversão de CO diminuiu com o aumento do teor de Mn, de 28% em 1Mn-20Fe/SBA-16 para 21% em 5Mn-20Fe/SBA-16. Esses resultados podem ser justificados devido à supressão da capacidade de carburação do catalisador de Fe com o aumento do teor de Mn [6,58]. Por outro lado, o incremento da carga de manganês elevou a seletividade para ceras (C₁₆₊); em torno de 14% em 1Mn-20Fe/SBA-16 para 30% em 5Mn-20Fe/SBA-16, enquanto suprimiu a produção para

o querosene de aviação. O aumento da basicidade superficial do catalisador de ferro com o incremento do teor de Mn inibem a adsorção de hidrogênio e melhoram a adsorção dissociativa de CO, favorecendo assim a seletividade para hidrocarbonetos mais pesados [32,59].

Figura 5.13 – Resultados catalíticos dos catalisadores xMn-20Fe/SBA-16 (x=1%, 3% e 5%): (A) seletividade de hidrocarbonetos na SFT e conversão de CO (B) probabilidade de crescimento de cadeia estimado pelo α do ASF, (C) taxa de formação dos produtos líquidos e gasosos e razão olefina/parafina e (D) teste de estabilidade em 90 h de reação.



A probabilidade de crescimento da cadeia (Figura 5.13 (B)), em todas as amostras, reflete a formação de diesel, ceras e hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação (valores de α entre 0,83 a 0,91). Resultados semelhantes foram relatados em outros trabalhos da literatura que aplicaram catalisadores de ferro promovidos com manganês na SFT [59,60]. Como era esperado, o aumento do teor de Mn elevou a razão de olefina/parafina no

catalisador de Fe, de \square 2,2 em 1Mn-20Fe/SBA-16 para \square 3 em 5Mn-20Fe/SBA-16. Além disso, embora o aumento do teor de Mn tenha inibido a atividade do catalisador de Fe, a produtividade de hidrocarbonetos mais pesados (acima de C₁₆₊) foi aprimorada enquanto suprimiu a produção de produtos mais leves (CO₂, CH₄, C₂–C₄ e C₅–C₇).

A estabilidade do catalisador 1Mn-20Fe/SBA-16 (com maior produtividade do biocombustível de aviação e menor seletividade de CO₂) foi avaliada em 90 h de reação e o resultado é apresentado na Figura 5.13 (D). Ao longo do período estudado, não é observado declínio na conversão de CO e a seletividade para hidrocarbonetos C₅₊ é mantida acompanhada da baixa produção de CO₂, evidenciando assim a elevada estabilidade do catalisador sintetizado. Esses resultados sugerem, portanto, que um novo projeto de catalisador de ferro mais seletivo na SFT para a produção de biocombustíveis foi alcançado neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A.K. Dalai, Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C₅₊ Hydrocarbons: A Review, *Catalysts*. 11 (2021) 330. <https://doi.org/10.3390/catal11030330>.
- [2] V.P. Santos, T.A. Wezendonk, J.J.D. Jaén, A.I. Dugulan, M.A. Nasalevich, H.-U. Islam, A. Chojecki, S. Sartipi, X. Sun, A.A. Hakeem, A.C.J. Koeken, M. Ruitenbeek, T. Davidian, G.R. Meima, G. Sankar, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6451. <https://doi.org/10.1038/ncomms7451>.
- [3] Y. Zhang, X. Yang, X. Yang, H. Duan, H. Qi, Y. Su, B. Liang, H. Tao, B. Liu, D. Chen, X. Su, Y. Huang, T. Zhang, Tuning reactivity of Fischer–Tropsch synthesis by regulating TiO_x overlayer over Ru/TiO₂ nanocatalysts, *Nat. Commun.* 11 (2020) 3185. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17044-4>.
- [4] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2210–2229. <https://doi.org/10.1039/C4CY00327F>.
- [5] S. Badoga, G. Kamath, A. Dalai, Effects of promoters (Mn, Mg, Co and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst, *Appl.*

- Catal. A Gen. 607 (2020) 117861. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117861>.
- [6] Q. Chen, G. Liu, S. Ding, M. Chanmiya Sheikh, D. Long, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Design of ultra-active iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts over spherical mesoporous carbon with developed porosity, Chem. Eng. J. 334 (2018) 714–724. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.093>.
- [7] X. Yu, J. Zhang, X. Wang, Q. Ma, X. Gao, H. Xia, X. Lai, S. Fan, T.-S. Zhao, Fischer-Tropsch synthesis over methyl modified Fe₂O₃@SiO₂ catalysts with low CO₂ selectivity, Appl. Catal. B Environ. 232 (2018) 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.048>.
- [8] Y.H. Choi, Y.J. Jang, H. Park, W.Y. Kim, Y.H. Lee, S.H. Choi, J.S. Lee, Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels, Appl. Catal. B Environ. 202 (2017) 605–610. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.072>.
- [9] A.J. Barrios, B. Gu, Y. Luo, D. V. Peron, P.A. Chernavskii, M. Virginie, R. Wojcieszak, J.W. Thybaut, V. V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, Identification of efficient promoters and selectivity trends in high temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts, Appl. Catal. B Environ. 273 (2020) 119028. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119028>.
- [10] Z. Tian, C. Wang, J. Yue, X. Zhang, L. Ma, Effect of a potassium promoter on the Fischer-Tropsch synthesis of light olefins over iron carbide catalysts encapsulated in graphene-like carbon, Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 2728–2741. <https://doi.org/10.1039/C9CY00403C>.
- [11] Y. Yang, H. Zhang, H. Ma, W. Qian, Q. Sun, W. Ying, Effect of alkalis (Li, Na, and K) on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis, Fuel. 326 (2022) 125090. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125090>.
- [12] J. Li, C. Zhang, X. Cheng, M. Qing, J. Xu, B. Wu, Y. Yang, Y. Li, Effects of alkaline-earth metals on the structure, adsorption and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, Appl. Catal. A Gen. 464–465 (2013) 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.042>.
- [13] W. Tu, C. Sun, Z. Zhang, W. Liu, H.S. Malhi, W. Ma, M. Zhu, Y.-F. Han, Chemical and structural properties of Na decorated Fe₅C₂-ZnO catalysts during hydrogenation of CO₂ to linear α -olefins, Appl. Catal. B Environ. 298 (2021) 120567. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120567>.
- [14] J. Li, X. Cheng, C. Zhang, Q. Chang, J. Wang, X. Wang, Z. Lv, W. Dong, Y. Yang, Y.

- Li, Effect of alkalis on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Alkali-FeOx interaction, reduction, and catalytic performance, *Appl. Catal. A Gen.* 528 (2016) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.006>.
- [15] Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tišler, J. Hubáček, M. Tomas, M. Bačiak, M. Vakili, Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review, *Catalysts*. 12 (2022) 174. <https://doi.org/10.3390/catal12020174>.
- [16] A.E.M. van den Oever, D. Costa, G. Cardellini, M. Messagie, Systematic review on the energy conversion efficiency of biomass-based Fischer-Tropsch plants, *Fuel*. 324 (2022) 124478. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124478>.
- [17] L.U. Okonye, Y. Yao, D. Hildebrandt, R. Meijboom, Contributing to energy sustainability: a review of mesoporous material supported catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Sustain. Energy Fuels*. 5 (2021) 79–107. <https://doi.org/10.1039/D0SE01442G>.
- [18] T. Lin, Y. An, F. Yu, K. Gong, H. Yu, C. Wang, Y. Sun, L. Zhong, Advances in Selectivity Control for Fischer–Tropsch Synthesis to Fuels and Chemicals with High Carbon Efficiency, *ACS Catal.* 12 (2022) 12092–12112. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03404>.
- [19] K.S. Lakhi, G. Singh, S. Kim, A. V. Baskar, S. Joseph, J.-H. Yang, H. Ilbeygi, S.J.M. Ruban, V.T.H. Vu, A. Vinu, Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO₂ adsorption capacity, *Microporous Mesoporous Mater.* 267 (2018) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.024>.
- [20] X. Yan, S. Komarneni, Z. Yan, CO₂ adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without controlled microporosity, *J. Colloid Interface Sci.* 390 (2013) 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.038>.
- [21] K. Li, Y. Pei, P. Xiao, Z. He, S.A.C. Carabineiro, H. Jiang, J. Zhu, Templated Synthesis of Mesoporous Co₃O₄ Nanostructures for the Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 3722–3732. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c04382>.
- [22] D. Dhaneswara, H.S. Marito, J.F. Fatriansyah, N. Sofyan, D.R. Adhika, I. Suhariadi, Spherical SBA-16 particles synthesized from rice husk ash and corn cob ash for efficient organic dye adsorbent, *J. Clean. Prod.* 357 (2022) 131974. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131974>.

- [23] S.M.L. dos Santos, K.A.B. Nogueira, M. de Souza Gama, J.D.F. Lima, I.J. da Silva Júnior, D.C.S. de Azevedo, Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules, *Microporous Mesoporous Mater.* 180 (2013) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.043>.
- [24] M.T.P. da Silva, J. Villarroel-Rocha, C.F. Toncón-Leal, F.F. Barbosa, M.O. Miranda, M.A.M. Torres, K. Sapag, S.B.C. Pergher, T.P. Braga, Textural and photocatalytic characteristics of iron-cobalt based nanocomposites supported on SBA-15: Synergistic effect between Fe²⁺ and Fe⁰ on photoactivity, *Microporous Mesoporous Mater.* 310 (2021) 110582. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110582>.
- [25] Y. YANG, Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 266 (2004) 181–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.02.018>.
- [26] J. Chai, R. Pestman, W. Chen, A.I. Dugulan, B. Feng, Z. Men, P. Wang, E.J.M. Hensen, The role of H₂ in Fe carburization by CO in Fischer-Tropsch catalysts, *J. Catal.* 400 (2021) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.05.027>.
- [27] J. Zieliński, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszkur, Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen, *Appl. Catal. A Gen.* 381 (2010) 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>.
- [28] S. Huang, C. Liu, Y. Chen, J. Hong, Y. Zhao, Y. Zhang, J. Li, The effect of Mn on the performance of MCF-supported highly dispersed iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 502–509. <https://doi.org/10.1039/C9CY02140J>.
- [29] and G.M.B.P. Michael. J. Tiernan, Philip. A. Barnes, Reduction of Iron Oxide Catalysts: The Investigation of Kinetic Parameters Using Rate Perturbation and Linear Heating Thermoanalytical Techniques, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 220–228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp003189+>.
- [30] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres, *Appl. Catal. A Gen.* 326 (2007) 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.021>.
- [31] M.C. Ribeiro, G. Jacobs, R. Pendyala, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, Fischer-Tropsch Synthesis: Influence of Mn on the Carburization Rates and Activities of Fe-Based Catalysts by TPR-EXAFS/XANES and Catalyst Testing, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 4783–4792. <https://doi.org/10.1021/jp111728h>.
- [32] Y. Liu, J.-F. Chen, J. Bao, Y. Zhang, Manganese-Modified Fe₃O₄ Microsphere

- Catalyst with Effective Active Phase of Forming Light Olefins from Syngas, *ACS Catal.* 5 (2015) 3905–3909. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00492>.
- [33] J. Liu, G. Zhang, X. Jiang, J. Wang, C. Song, X. Guo, Insight into the role of Fe₅C₂ in CO₂ catalytic hydrogenation to hydrocarbons, *Catal. Today.* 371 (2021) 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.032>.
- [34] Q. Chang, C. Zhang, C. Liu, Y. Wei, A. V. Cheruvathur, A.I. Dugulan, J.W. Niemantsverdriet, X. Liu, Y. He, M. Qing, L. Zheng, Y. Yun, Y. Yang, Y. Li, Relationship between Iron Carbide Phases (ϵ -Fe₂C, Fe₇C₃, and χ -Fe₅C₂) and Catalytic Performances of Fe/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalysts, *ACS Catal.* 8 (2018) 3304–3316. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04085>.
- [35] E. de Smit, F. Cinquini, A.M. Beale, O. V. Safonova, W. van Beek, P. Sautet, B.M. Weckhuysen, Stability and Reactivity of ϵ - χ - θ Iron Carbide Catalyst Phases in Fischer–Tropsch Synthesis: Controlling μ C, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14928–14941. <https://doi.org/10.1021/ja105853q>.
- [36] A. Aguirre, E. Scholman, J. van der Shaaf, M.F. Neira d’Angelo, Controlling the selectivity in the Fischer-Tropsch synthesis using foam catalysts: An integrated experimental and modeling approach, *Chem. Eng. J.* 409 (2021) 128139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128139>.
- [37] D.P. de Sá da Silva, D.C. de Melo Silva, T.R.S. Ribeiro, J.R.S. Solano, B.J. Barros da Silva, S.A. Altino, A.O.S. da Silva, Mesoporous aluminas synthesis using carboxylic acids to enhance performance in CO₂ adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 108928. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108928>.
- [38] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.005>.
- [39] J.J. Arroyo-Gómez, C.F. Toncón-Leal, A.J. dos Santos, M.S. Moreno, K. Sapag, C.A. Martínez-Huitle, Fe/SBA-15: Characterization and its application to a heterogeneous solar photo-Fenton process in order to decolorize and mineralize an azo dye, *Mater. Lett.* X. 5 (2020) 100034. <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2019.100034>.
- [40] L.A. Cano, A.A. Garcia Blanco, G. Lener, S.G. Marchetti, K. Sapag, Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts, *Catal. Today.* 282 (2017) 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.054>.
- [41] G. Yu, B. Sun, Y. Pei, S. Xie, S. Yan, M. Qiao, K. Fan, X. Zhang, B. Zong, Fe x O y

- @C Spheres as an Excellent Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 935–937. <https://doi.org/10.1021/ja906370b>.
- [42] S. Badoga, K. Sohani, Y. Zheng, A.K. Dalai, Mesoporous alumina and alumina-titania supported KCuFe catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Effects of CO₂ and CH₄ present in syngas, *Fuel Process. Technol.* 168 (2017) 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.033>.
- [43] Y. Xu, J. Wang, G. Ma, J. Bai, Y. Du, M. Ding, Selective conversion of syngas to olefins-rich liquid fuels over core-shell FeMn@SiO₂ catalysts, *Fuel*. 275 (2020) 117884. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117884>.
- [44] J.L. Smarzaro, M.A.S. Baldanza, A.J. de Almeida, A. Cayturo, V.M.M. Salim, F.B. Passos, V. Teixeira da Silva, Effect of Silica Encapsulation on Cobalt-Based Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis under Different Reaction Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 11942–11953. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01940>.
- [45] Z. Tao, Y. Yang, H. Wan, T. Li, X. An, H. Xiang, Y. Li, Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst, *Catal. Letters*. 114 (2007) 161–168. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9060-6>.
- [46] C.-H. Zhang, H.-J. Wan, Y. Yang, H.-W. Xiang, Y.-W. Li, Study on the iron–silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer–Tropsch synthesis catalyst, *Catal. Commun.* 7 (2006) 733–738. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.03.018>.
- [47] X. Wu, W. Qian, H. Zhang, Z. Han, H. Zhang, H. Ma, D. Liu, Q. Sun, W. Ying, Mn-Decorated CeO₂ nanorod supported iron-based catalyst for high-temperature Fischer–Tropsch synthesis of light olefins, *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 2577–2588. <https://doi.org/10.1039/D0CY02193H>.
- [48] M. Gu, S. Dai, R. Qiu, M.E. Ford, C. Cao, I.E. Wachs, M. Zhu, Structure–Activity Relationships of Copper- and Potassium-Modified Iron Oxide Catalysts during Reverse Water–Gas Shift Reaction, *ACS Catal.* 11 (2021) 12609–12619. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03792>.
- [49] M.C. Ribeiro, G. Jacobs, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, Fischer–Tropsch Synthesis: An In-Situ TPR-EXAFS/XANES Investigation of the Influence of Group I Alkali Promoters on the Local Atomic and Electronic Structure of Carburized Iron/Silica Catalysts, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 7895–7903. <https://doi.org/10.1021/jp911856q>.
- [50] J. Tu, M. Ding, Y. Zhang, Y. Li, T. Wang, L. Ma, C. Wang, X. Li, Synthesis of Fe₃O₄-

- nanocatalysts with different morphologies and its promotion on shifting C5+ hydrocarbons for Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Commun.* 59 (2015) 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.10.019>.
- [51] L. Tang, X.-L. Dong, W. Xu, L. He, A.-H. Lu, Iron-based catalysts encapsulated by nitrogen-doped graphitic carbon for selective synthesis of liquid fuels through the Fischer-Tropsch process, *Chinese J. Catal.* 39 (2018) 1971–1979. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63158-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63158-4).
- [52] T.A. Wezendonk, X. Sun, A.I. Dugulan, A.J.F. van Hoof, E.J.M. Hensen, F. Kapteijn, J. Gascon, Controlled formation of iron carbides and their performance in Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.* 362 (2018) 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.03.034>.
- [53] D.C. Sorescu, Plane-Wave Density Functional Theory Investigations of the Adsorption and Activation of CO on Fe 5 C 2 Surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 9256–9274. <https://doi.org/10.1021/jp811381d>.
- [54] M. Oschatz, J.P. Hofmann, T.W. van Deelen, W.S. Lamme, N.A. Krans, E.J.M. Hensen, K.P. de Jong, Effects of the Functionalization of the Ordered Mesoporous Carbon Support Surface on Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis of Lower Olefins, *ChemCatChem.* 9 (2017) 620–628. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601228>.
- [55] W. Ma, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, Fischer–Tropsch Synthesis: Effect of K Loading on the Water–Gas Shift Reaction and Liquid Hydrocarbon Formation Rate over Precipitated Iron Catalysts, *Top. Catal.* 57 (2014) 561–571. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0212-1>.
- [56] V. Vosoughi, S. Badoga, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, Modification of mesoporous alumina as a support for cobalt-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel Process. Technol.* 162 (2017) 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.029>.
- [57] C. Wang, Q. Wang, X. Sun, L. Xu, CO Hydrogenation to Light Alkenes Over Mn/Fe Catalysts Prepared by Coprecipitation and Sol-gel Methods, *Catal. Letters.* 105 (2005) 93–101. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-8011-3>.
- [58] M. Oschatz, W.S. Lamme, J. Xie, A.I. Dugulan, K.P. de Jong, Ordered Mesoporous Materials as Supports for Stable Iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis of Lower Olefins, *ChemCatChem.* 8 (2016) 2846–2852. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600492>.
- [59] M. Claeys, M.E. Dry, E. van Steen, E. du Plessis, P.J. van Berge, A.M. Saib, D.J.

- Moodley, In situ magnetometer study on the formation and stability of cobalt carbide in Fischer–Tropsch synthesis, *J. Catal.* 318 (2014) 193–202.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.002>.
- [60] H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, M. LechWyszynski, A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation, *Biofuels Eng.* 2 (2017) 11–31.
<https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>.

6. CAPÍTULO VI

6.1. Conclusões

As análises físico-químicas realizadas destacaram mudanças nas propriedades estruturais e nos parâmetros texturais da SBA-15 e SBA-16 após a impregnação com um elevado teor de fase ativa (20% em massa). Notavelmente, o SBA-15 apresentou uma área superficial e volume de poros superiores, resultando em cristalitos de hematita menores (6,1 nm), em comparação com a SBA-16 (11,0 nm). Isso promoveu uma interação metal-suporte mais significativa, facilitando a cristalização da fase faialita, um óxido misto de elevada estabilidade térmica e mecânica. Como resultado, o catalisador com maior tamanho de cristalito de ferro demonstrou uma maior conversão de CO (\square 24,8%), seletividade para C₅₊ (\square 61,0%) e uma menor produção de CH₄ (\square 11,3%) e CO₂ (\square 7,9%). Estes resultados indicam que a formação de sítios catalíticos mais ativos na SFT está fortemente relacionada ao tamanho do cristalito de ferro e à interação metal-suporte.

A avaliação do catalisador com diferentes teores de ferro (xFe/SBA-16, onde x = 10%, 20% e 30% em massa), uma abordagem não relatada anteriormente na literatura para SFT, revelou que o teor de 20% em massa de fase ativa foi ideal para reduzir a interação metal-suporte e evitar o bloqueio de poros em elevadas cargas de Fe. O benefício da adição de Mn ao catalisador 20Fe/SBA-16 foi evidente, resultando em uma diminuição na produção de CO₂ (de 7,9% para 4,3%), CH₄ (de 11,3% para 7,6%) e um aumento na seletividade para o bioquerosene de aviação (hidrocarbonetos entre C₈–C₁₈), de 45,3% para 55,4%. Esse aprimoramento pode ser atribuído ao aumento do teor do carboneto Hägg, identificado como o sítio catalítico mais ativo para a SFT. Por outro lado, a presença de potássio aumentou a seletividade para o CO₂ (de 7,9% para 14,7%) devido à sua maior atividade na reação de deslocamento gás-água. O aumento do teor de Mn (de 1% para 3% e 5% em massa) inibiu a atividade do catalisador de Fe, no entanto, elevou a produtividade de hidrocarbonetos mais pesados (acima de C₁₆₊).

A dispersão eficaz dos metais ativos na superfície, a porosidade adequada, a interação otimizada do metal-suporte, o alto grau de redutibilidade e carburização, além do fornecimento suficiente de fase ativa/promovida para a reação de hidrogenação do CO, foram fatores cruciais que influenciaram a atividade e a seletividade da SFT neste estudo. Em

conclusão, o catalisador promovido com 1% em massa de manganês e 20% em massa de ferro suportado em SBA-16 foi identificado como o material mais ativo para a produção de bioquerosene de aviação (aproximadamente 55,0%) com baixa seletividade para CO₂ (□ 4,3%). Este trabalho representa um avanço significativo na conversão de gás de síntese em biocombustíveis, apresentando catalisadores industriais mais ativos e seletivos na SFT.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Depositar diferentes teores de K no catalisador trimetálico xK%-1Mn-20Fe/SBA-16 (onde x = 1, 3 e 5) para aumentar a atividade e a conversão de CO na SFT;
- Preparar o catalisador tetrametálico yCu%-xK%-1Mn-20Fe/SBA-16 (onde y = 1, 3 e 5), nas condições ótimas de K, para estudar seu efeito na SFT;
- Avaliar diferentes métodos de impregnação de fases metálicas, tais como precipitação, umidade incidente, troca iônica, síntese a partir de compostos organometálicos ou deposição em fase vapor, com a finalidade de obter a interação metal-suporte apropriada para a SFT;
- Verificar o efeito das condições operacionais (velocidade espacial horária do fluxo gasoso – GHSV, temperatura, pressão, tempo de reação e razão H₂/CO) no melhor catalisador.

APÊNDICES

APÊNDICE A. Condições cromatográficas

A cromatografia gasosa, ou cromatografia a gás (GC), é uma técnica analítica muito empregada na separação de compostos químicos voláteis usando um gás carreador inerte (fase móvel). A técnica consiste na injeção da amostra, através de um sistema de válvulas de injeções e, em seguida, a fase móvel conduz os compostos gasosos através da coluna cromatográfica (fase estacionária), na qual ocorre a separação dos componentes da mistura gasosa. As substâncias separadas saem da coluna carregadas pela fase móvel e passam por um ou mais detectores para medir os componentes separados presentes no gás de arraste que eflui da coluna. Os detectores mais utilizados em misturas de hidrocarbonetos são de ionização por chama (do inglês *Flame Ionization Detector* – FID) para estimar hidrocarbonetos pesados (acima de C₂₊) e de condutibilidade térmica (do inglês *thermal conductivity detector* – TCD) para medir hidrocarbonetos mais leves (como CH₄) e outros componentes (como Ar, CO, CO₂ e H₂O).

As condições operacionais da temperatura do injetor/detector, programação do forno e/ou corrente do detector devem ser ajustadas de forma conveniente para a separação adequada dos compostos injetados sem que ocorra, por exemplo, sobreposição de picos e sobrecarga da coluna. Desse modo, com a finalidade de determinar as condições ideais de operação dos cromatógrafos a gás GC-17A Shimadzu e GC-2010 Shimadzu foi realizado um teste reacional para saber se os parâmetros preestabelecidos eram adequados para separar os hidrocarbonetos produzidos durante a reação. O teste confirmou que as condições utilizadas conseguiram separar todos os produtos que seriam analisados na SFT (Ar, CO, CO₂, CH₄, C₂-C₄ e C₅₊). Os parâmetros utilizados nos detectores TCD, FID e forno do cromatógrafo GC-17A Shimadzu para a análise dos componentes gasosos (Ar, CO, CO₂, CH₄, olefinas e parafinas entre C₂-C₄) estão sumarizados nas Tabelas A.1, A.2 e A.3, respectivamente.

Tabela A. 1 – Condições operacionais utilizadas no detector TCD do GC-17A Shimadzu.

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

Tabela A. 2 – Condições operacionais utilizadas no detector FID do GC-17A Shimadzu.

Temperatura do injetor (°C)	250
Temperatura do detector (°C)	250
Faixa (10[^])	3
Pressão da coluna (kPa)	-
Vazão (mL·min⁻¹)	20
Razão de split (1:X)	-1

Tabela A. 3 – Programação do forno GC-17A Shimadzu.

Parâmetros/ Etapas	Taxa de aquecimento (°C·min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)
Início	-	30	12
Aquece	10	220	30

Figura A. 1 – Rampa de operação do forno GC-17A Shimadzu, em que consiste: 61 min para aquecer a coluna e analisar os produtos, 10 min para resfriar a coluna até 30 °C e, em seguida, realizar nova injeção, perfazendo um tempo total de 71 min entre cada injeção.

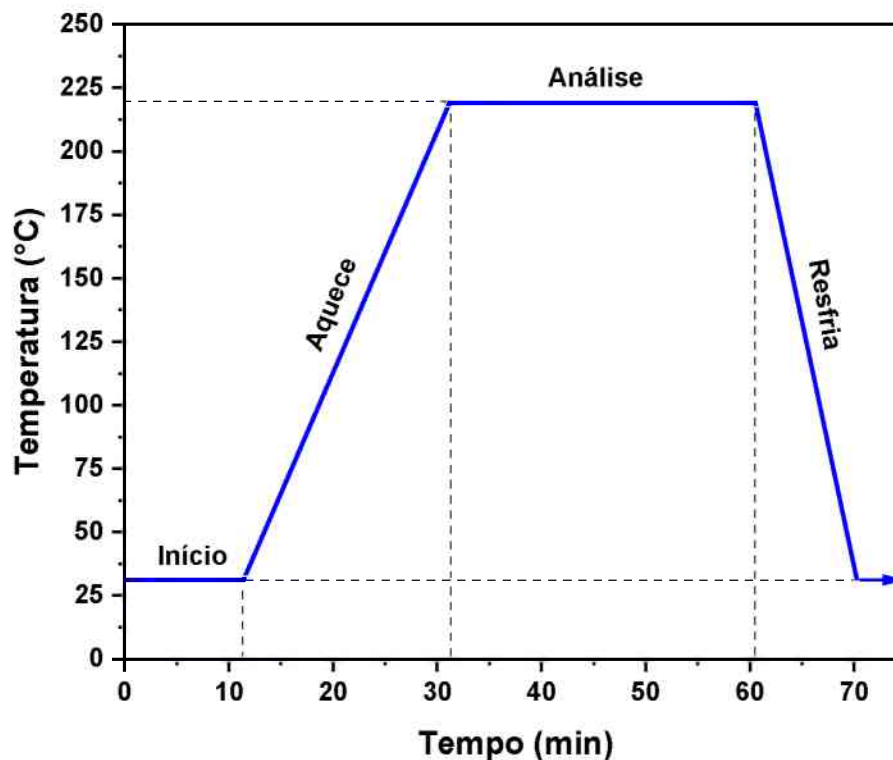
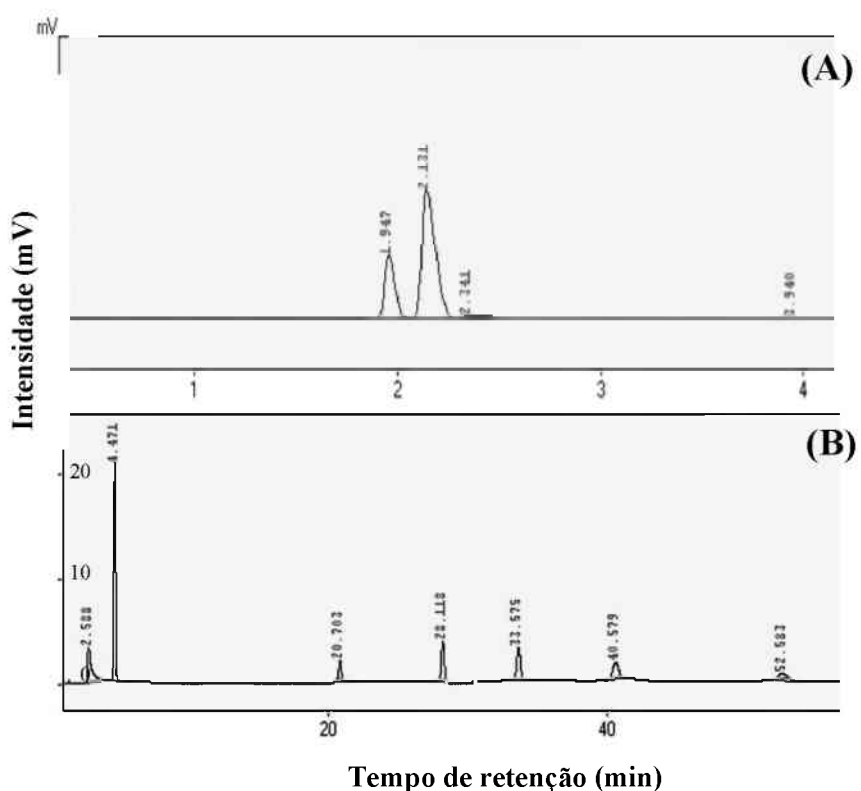


Figura A. 2 – Cromatogramas dos produtos gasosos obtidos no GC-17A Shimadzu através dos detectores (A) TCD e (B) FID.



Os parâmetros operacionais utilizados no detector FID e forno do cromatógrafo do GC-2010 Shimadzu para a análise dos produtos líquidos (olefinas e parafinas acima de C₅₊) estão sumarizados nas Tabelas A. 4 e 5, respectivamente.

Tabela A. 4 – Condições operacionais utilizadas no detector FID GC-2010 Shimadzu.

Temperatura do injetor (°C)	330
Temperatura do detector (°C)	360
Vazão (mL·min⁻¹)	1
Razão de split (1:X)	30

Tabela A. 5 – Programação do forno GC-2010 Shimadzu.

Parâmetros/ Etapas	Taxa de aquecimento (°C·min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)
Início	-	50	1
Aquece	30	360	20

Figura A. 3 – Rampa de operação do forno GC-2010 Shimadzu, em que consiste: 31 min para aquecer a coluna e analisar os diferentes hidrocarbonetos da fase líquida, 19 min para resfriar a coluna até 50 °C e, em seguida, realizar nova injeção, perfazendo um tempo total de 50 min.

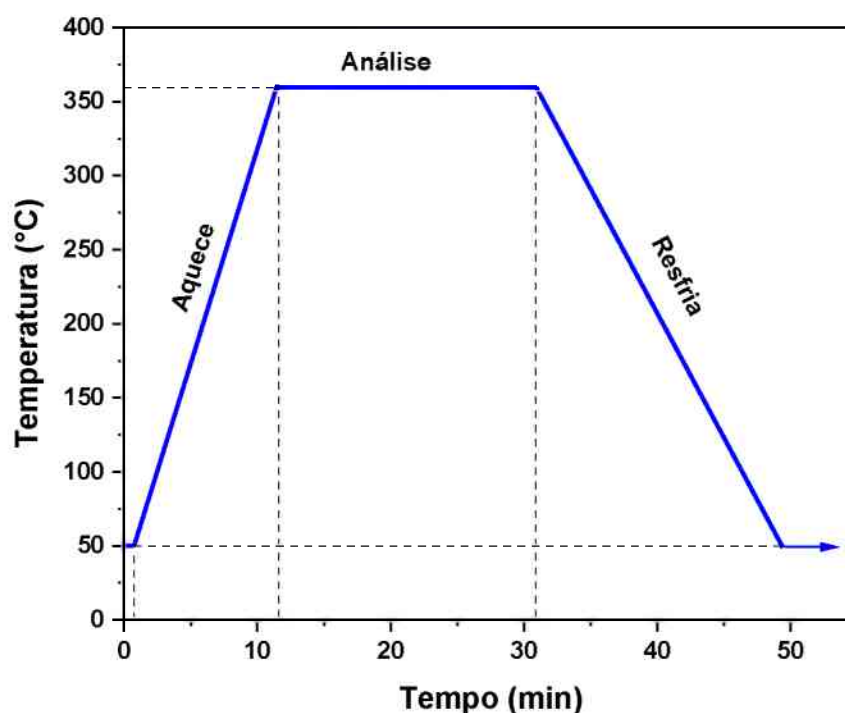
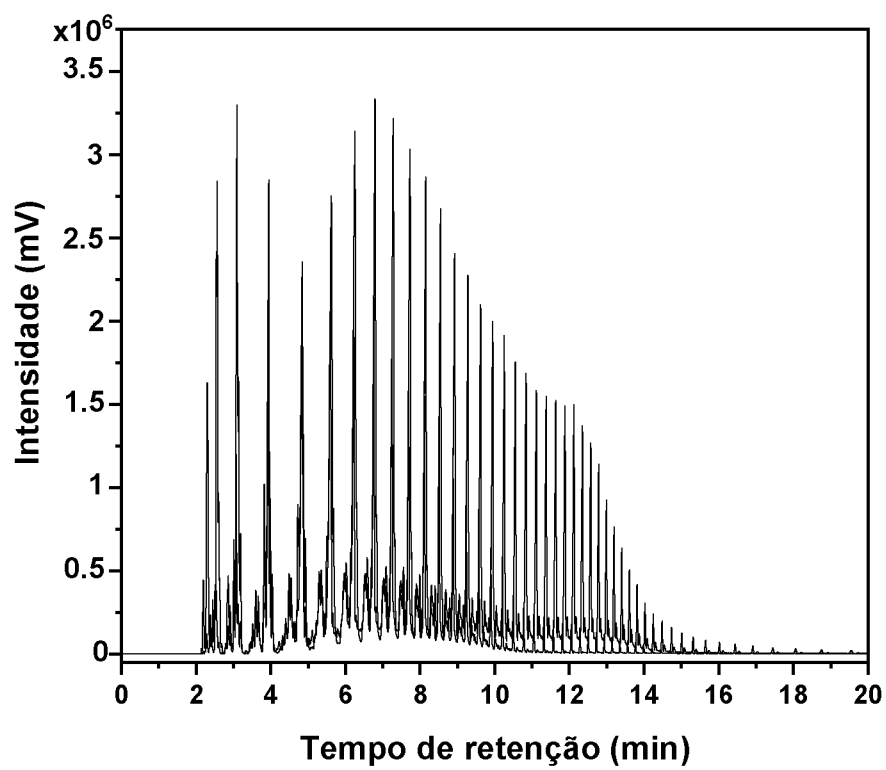


Figura A. 4 – Cromatograma dos hidrocarbonetos líquidos obtido no GC-2010 Shimadzu.

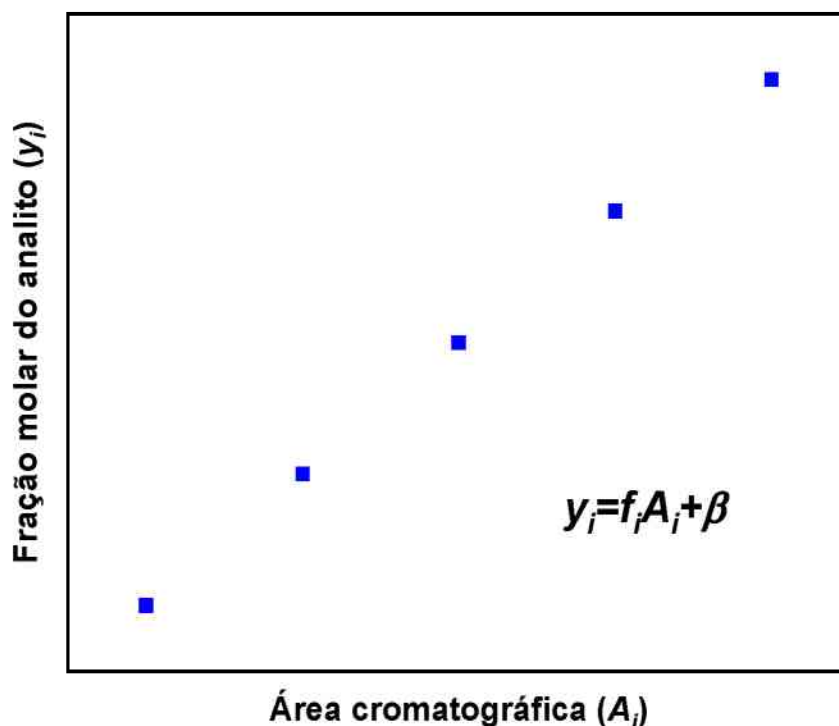


APÊNDICE B. Calibração dos produtos da fase gasosa e líquida

A calibração é uma técnica analítica que relaciona uma grandeza de saída (valor medido) com uma grandeza de entrada (padrão analítico conhecido). Para esse propósito, uma série de padrões com concentrações conhecidas e diferentes são preparadas e, então, uma relação entre a fração molar de certo analito i (y_i) é relacionada com o sinal de saída do cromatógrafo (A_i). Desse modo, a regressão linear do gráfico de y_i em função A_i (Figura B. 1) é realizada para obter o fator de resposta (f_i) (coeficiente angular) e o limite de detecção (β) (coeficiente linear), conforme representado na Equação (B.1).

$$y_i = f_i \cdot A_i + \beta \quad (\text{B.1})$$

Figura B. 1 – Curva genérica para calibração de um analito i .



Sendo assim, a técnica de calibração foi empregada neste trabalho com o objetivo de identificar e quantificar precisamente todos os produtos líquidos e gasosos que seriam obtidos na síntese de Fischer-Trosch. A metodologia e os materiais utilizados para esse fim encontram-se discutidos e sumarizados nos tópicos a seguir.

Calibração dos produtos da fase gasosa

Materiais e Métodos

Os gases utilizados na calibração dos produtos gasosos foram adquiridos da White Martins cuja pureza e/ou composição estão dispostos na Tabela B.1.

Tabela B. 1 – Pureza e composição dos gases utilizados nas calibrações.

Gases	Pureza e/ou composição
Hidrogênio	99,99%
Argônio	99,99%
Dióxido de carbono	99,99%
Propileno	Propileno 10,02% (mol/mol) e argônio 89,98% (mol/mol)
Gás de síntese	Monóxido de carbono 48,05% (mol/mol), hidrogênio 48,05% (mol/mol) e argônio 3,90% (mol/mol)
Mistura de hidrocarbonetos	Propano 4,96% (mol/mol), 1-buteno 15,18% (mol/mol), butadieno 10,42% (mol/mol), isobutano 4,89% (mol/mol), n-butano 10,16% (mol/mol) e hidrogênio 54,38% (mol/mol)
Mistura P-10	Metano 10% (mol/mol) e argônio 90% (mol/mol)

As vazões das correntes de entrada das misturas gasosas foram variadas para obter diferentes concentrações de analito (100%, 75%, 50%, 25% e 0% mol/mol), de modo que as frações molares das soluções tenham uma diferença de valor semelhante entre cada ponto e que um dos pontos atinja um valor máximo e outro o mínimo de acordo com a composição do analito no cilindro de gás. O argônio puro (padrão analítico) foi utilizado como solvente das misturas realizadas, uma vez que é um gás inerte. A base de cálculo da fração molar da espécie i na mistura gasosa é apresentada na Equação (B.2).

$$y_i = \frac{y_i^1 \cdot Q_i^1}{Q_{Total}} \quad (B.2)$$

onde y_i é a fração molar de i na mistura de gases, y_i^1 é a fração molar de i na corrente de gás 1, Q_i^1 é a vazão volumétrica de i na corrente gasosa 1 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e Q é a vazão volumétrica total da corrente de gás ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

O tempo de retenção, o fator de resposta e o limite de detecção dos produtos gasosos calibrados estão sumarizados na Tabela B. 2, em que as espécies Ar, CO, CO₂ e CH₄ foram lidos no detector TCD e as demais no FID do cromatógrafo GC-17A Shimadzu. Vale salientar que os parâmetros cromatográficos adotados na calibração são análogos às condições do Apêndice A.

Tabela B. 2. Tempo de retenção, fator de resposta e limite de detecção dos produtos calibrados.

Produtos*	Fórmula	Tempo de Retenção (min)	Fator de Resposta ($\cdot 10^4$)	Limite de detecção
Argônio	Ar	1,64	1,05015	0,01020
Monóxido de carbono	CO	2,70	1,89052	0,00198
Metano	CH ₄	4,20	2,41054	0,00151
Dióxido de carbono	CO ₂	14,50	1,36012	0,02402
Etileno	C ₂ H ₄	18,56	1,10002	0,00432
Etano	C ₂ H ₆	20,55	1,10140	0,00243
Propileno	C ₃ H ₆	27,55	0,67101	0,00399
Propano	C ₃ H ₈	27,97	0,72301	0,00219
Butadieno	C ₄ H ₆	33,33	1,19014	0,00711
1-buteno	C ₄ H ₆	33,99	0,51105	0,01051
Isobutano	C ₄ H ₁₀	34,62	0,13000	0,00245
Butano	C ₄ H ₁₀	34,95	0,26907	0,00508

*A calibração de cada padrão analítico foi realizada em triplicata para garantir precisão e confiabilidade das medidas.

Calibração dos produtos da fase líquida

Materiais e Métodos

A procedência e a pureza dos reagentes químicos utilizados nas calibrações dos produtos líquidos são descritas na Tabela B.1.

Tabela B. 3 – Procedência e pureza dos reagentes químicos empregados nas calibrações.

Reagentes	Fabricante	Pureza (%)
Pentano	Sigma-Aldrich	99
Hexano e heptano	Vetec Ltda	99
Octano e nonano	Synth	99
Decano	Acros Organics	99
Parafinas (C ₁₂ -C ₆₀)	Sigma-Aldrich	99,99
Dissulfeto de carbono	Sigma-Aldrich	99,99

Os padrões analíticos foram diluídos em dissulfeto de carbono (solvente) para obter diferentes concentrações de analito (0,75%, 0,50%, 0,25% e 0,10% m/m). A base de cálculo da fração mássica de cada espécie na solução líquida é apresentada na Equação (B.3).

$$x_i = \frac{m_i}{m_T} \quad (\text{B.3})$$

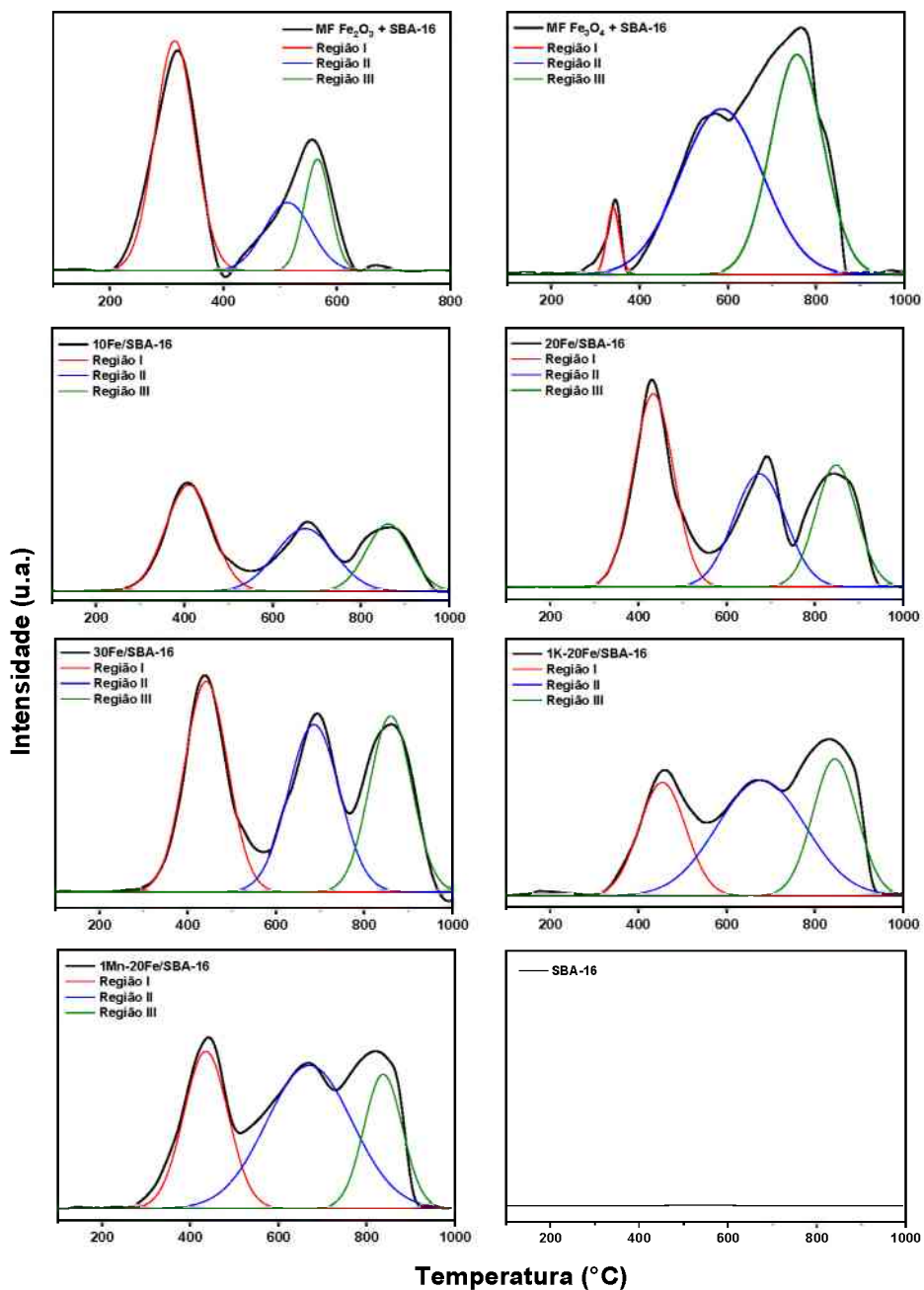
onde x_i é a fração mássica da espécie i , m_i é massa de i (g) e m_T é a massa total da solução líquida (g).

O tempo de retenção, o fator de resposta e o limite de detecção dos produtos líquidos calibrados estão sumarizados na Tabela B.4, em que todas espécies foram lidos no detector FID do cromatógrafo GC-2010 Shimadzu. Vale salientar que os parâmetros cromatográficos adotados na calibração são análogos às condições do Apêndice A.

Tabela B. 4. Tempo de retenção, fator de resposta e limite de detecção dos produtos calibrados.

Produtos	Fórmula	Tempo de Retenção (min)	Fator de Resposta ($\cdot 10^4$)	Limite de detecção
Pentano	C ₅ H ₁₂	2,28	4,34313	0,00231
Hexano	C ₆ H ₁₄	2,55	2,29735	0,00000
Heptano	C ₇ H ₁₆	3,10	2,46886	0,00070
Octano	C ₈ H ₁₈	4,01	1,68474	0,00021
Nonano	C ₉ H ₂₀	4,82	1,84871	0,00033
Decano	C ₁₀ H ₂₂	5,55	1,39372	0,00001
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	6,70	1,78759	0,00001
Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	7,60	1,48159	0,00002
Hecadecano	C ₁₆ H ₃₄	8,50	1,48519	0,00020
Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	8,92	1,37749	0,00038
Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	8,96	1,54459	0,00071
Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	9,24	1,36470	0,00006
Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	9,29	1,58334	0,00003
Icosano	C ₂₀ H ₄₂	9,90	1,48826	0,00003
Docosano	C ₂₂ H ₄₆	10,50	1,49849	0,00003
Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	11,08	1,51308	0,00003
Hexacosano	C ₂₆ H ₅₄	11,60	1,53113	0,00002
Octacosano	C ₂₈ H ₅₈	12,09	1,58237	0,00002
Triacontano	C ₃₀ H ₆₂	12,54	1,61456	0,00002
Dotriacontano	C ₃₂ H ₆₆	12,90	1,63686	0,00001
Hexatriacontano	C ₃₆ H ₇₄	13,40	1,64846	0,00000
Tetracontane	C ₄₀ H ₈₂	13,83	1,65968	0,00000
Tetracontano	C ₄₀ H ₈₂	14,80	1,51062	0,00000

*A calibração de cada padrão analítico foi realizada em triplicata para garantir precisão e confiabilidade das medidas.

APÊNDICE C. Deconvolução dos resultados de TPR-H₂Figura C. 1 – Perfis de TPR-H₂ deconvoluídos dos catalisadores calcinados.

APÊNDICE D. Documento da Patente**CATALISADOR DE FERRO-MANGANÊS PARA SINTESE DE FISCHER-TROPSCH, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR E USO DO CATALISADOR****Campo de Invenção**

A presente invenção refere-se à preparação de um catalisador de ferro-manganês suportado na peneira molecular SBA-16 e ao uso deste catalisador na síntese de Fischer-Tropsch (SFT). O método de preparação do catalisador proposto neste invento emprega a técnica de co-impregnação úmida para impregnar o suporte (SBA-16) com uma solução contendo precursores metálicos de ferro e manganês. Durante esse processo, utiliza-se um banho ultrassônico para promover uma maior dispersão e reduzir a aglomeração das nanopartículas metálicas. Posteriormente, o material impregnado passa por uma etapa de secagem, seguida de calcinação sob condições controladas de temperatura, tempo, fluxo de ar e taxa de aquecimento, garantindo a completa decomposição dos sais precursores. Esse conjunto de procedimentos visa otimizar o projeto do catalisador. Os produtos resultantes da SFT, quando utilizando o catalisador desenvolvido nesta invenção, consistem principalmente em hidrocarbonetos lineares com mais de cinco carbonos (C_{5+}); especialmente na faixa de composição típica do bioquerosene de aviação (C_8-C_{16}), associada a uma baixa formação de dióxido de carbono (CO_2) e hidrocarbonetos leves (entre C_1 e C_4).

Estado da técnica

A rota tecnológica da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) tem se destacado tanto no meio acadêmico quanto na indústria, oferecendo uma abordagem economicamente eficiente e ambientalmente sustentável para converter o gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) em um amplo espectro de hidrocarbonetos (C₁ a C₁₀₀) e oxigenados superiores (Wang, C. *et al.*, *Nature Nanotechnology*, v. 17, n. 7, p. 714-720, 2022). Dado que a SFT desempenha um papel central na utilização de diversas fontes de carbono não petrolíferas, como carvão, gás natural e biomassa, o design de catalisadores de FT para ajustar a seletividade de hidrocarbonetos C₅₊ e maximizar a conversão do gás de síntese tem recebido considerável destaque nos últimos anos (Lyu, S. *et al.*, *ACS Catalysis*, v. 8, n. 9, p. 7787-7798, 2018).

Cobalto (Co), rutênio (Ru), ferro (Fe) e níquel (Ni) são os metais mais ativos na SFT, entretanto, apenas Fe e Co encontram aplicação industrial (Badoga, S. *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, v. 607, p. 117861, 2020). Catalisadores à base de Fe têm sido extensivamente utilizados no processo industrial de FT, devido ao seu baixo custo, amplas condições operacionais, flexibilidade nas distribuições de produtos e tolerância a impurezas no gás de síntese, tais como enxofre, sódio e potássio. Além disso, eles demonstram maior atividade na reação de deslocamento de gás-água, tornando-os mais adequados para gás de síntese com baixo teor de H₂, como aqueles derivados de biomassa. No entanto, esses catalisadores enfrentam desafios relacionados à baixa atividade e elevada seletividade para hidrocarbonetos leves (entre C₁ e C₄), levando a uma série de estudos recentes dedicados a superar tais desvantagens por meio da incorporação de promotores químicos (Gholami, Z. *et al.*, *Catalysts*, v. 12, n. 2, p. 174, 2022).

Os promotores químicos referem-se a metais que, quando adicionados em pequenas quantidades (geralmente entre 1 a 5% em massa), podem aprimorar a atividade e a seletividade de catalisadores, alterando as propriedades estruturais, texturais e/ou eletrônicas da fase ativa (Yang, Y. *et al.*, *Fuel*, v. 326, p. 125090, 2022). Metais alcalinos, como Li, Na e K, têm sido identificados como promotores eficazes para elevar a atividade e a seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos (C₅₊) e suprimir a formação de metano. Por outro lado, metais de transição, como Ti e Mn, reduzem a formação de CO₂ e CH₄, aumentando simultaneamente a seletividade para hidrocarbonetos C₅₊. Essa melhoria está relacionada a um aumento no teor de carbetos de Fe durante a ativação/carburização e ao aumento da dispersão do precursor de ferro (Xu, Y. *et al.*, *Fuel*, v. 275, p. 117884, 2020).

Um dos principais desafios associados ao uso do catalisador de ferro não suportado é sua degradação física, resultando na formação de pequenos materiais particulados. Esse fenômeno pode levar ao entupimento do reator de leito fixo e à formação indesejada de depósitos carbonáceos, bloqueando os sítios ativos e desativando rapidamente o catalisador (Bellal, A.; Chibane, L., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 129, p. 725-742, 2020). Para superar essas desvantagens, óxidos metálicos como alumina, sílica, titânia e zircônia têm sido frequentemente empregados como suportes estruturais. Esses suportes visam melhorar a dispersão e a redutibilidade da fase ativa, proporcionando elevada resistência ao esmagamento, à fratura e ao atrito (Van, A. E. M. *et al.*, *Fuel*, v. 324, p. 124478, 2022). No entanto, é importante observar que esses materiais apresentam uma maior tendência à formação de óxidos mistos, como silicatos, aluminatos e titanatos de ferro, devido à maior interação metal-suporte. Isso, por sua vez, pode resultar na redução da

atividade e seletividade do catalisador na SFT (Lin, T. *et al.*, *ACS Catalysis*, v. 12, n. 19, p. 12092-12112, 2022).

Nos últimos trinta anos, as sílicas mesoporosas têm se destacado como suportes promissores para a síntese de Fischer-Tropsch. Esses suportes são preferidos devido à sua natureza neutra, que suprime a formação de silicatos de ferro, e à capacidade de favorecer a transferência de massa, devido a uma difusão intraparticular mais eficiente. Isso, por sua vez, direciona a formação dos produtos em uma estreita faixa do número de carbonos (Okonye, L. U. *et al.*, *Sustainable Energy & Fuels*, v. 5, n. 1, p. 79-107, 2021). As sílicas mesoporosas pertencentes à família SBA (Santa Barbara Amorphous), com tamanhos de poros uniformes e ajustáveis, além de propriedades texturais elevadas, têm se destacado devido à sua estabilidade hidrotérmica, térmica e mecânica. Esses atributos fazem delas uma aposta de pesquisa promissora que tem contribuído significativamente para o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos na SFT. Na literatura, uma ampla variedade de materiais da família SBA tem sido mencionada, incluindo SBA-1 (Pm3n, cúbico), SBA-15 (P6mm, hexagonal) e SBA-16 (Im3m, cúbico) (Dhaneswara, D. *et al.*, *Journal of Cleaner Production*, v. 357, p. 131974, 2022).

Um estudo de catalisadores de Fe suportados em diferentes sílicas mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) para a SFT foi realizado (Cano, L. A. *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, v. 379, n. 1-2, p. 105-110, 2010). Após a impregnação da fase ativa (aproximadamente 8% em peso), não foram observadas alterações significativas nas propriedades estruturais e texturais desses suportes. No entanto, a SBA-15, devido ao maior volume e diâmetro de poros, proporcionou um suporte mais adequado para a formação de maiores cristais de hematita (> 10 nm) em comparação com a MCM-41 (entre 3 a 10 nm). Os resultados catalíticos revelaram que o catalisador Fe/SBA-15,

em comparação com o Fe/MCM-41, apresentou maior conversão de CO (de 3% para 12%) e um aumento mais pronunciado no crescimento de cadeia C₅₊ (de 30% para 70%). Esses resultados destacam a sensibilidade da síntese de Fischer-Tropsch à estrutura de poros do suporte e ao tamanho do cristalito de hematita.

Diante desse contexto, a presente invenção investiga o impacto da interação metal-suporte, da aglomeração e da dispersão das nanopartículas metálicas no desenvolvimento de catalisadores de ferro-manganês suportados na peneira molecular SBA-16. A análise dessas características visa compreender sua influência sobre a atividade e a seletividade na síntese de Fischer-Tropsch. O método de preparação do catalisador proposto neste invento assegura uma dispersão adequada das nanopartículas de Fe-Mn no suporte, suprimindo a aglomeração dos precursores metálicos e otimizando a interação metal-suporte. O fornecimento eficaz da fase ativa-promovida na reação de hidrogenação do CO destaca-se também como um fator crucial que impacta positivamente a atividade e a seletividade para hidrocarbonetos lineares C₅₊ na síntese de Fischer-Tropsch, notadamente na faixa de composição para o bioquerosene de aviação (C₈–C₁₆). Este processo está correlacionado com uma reduzida seletividade para hidrocarbonetos leves (C₁–C₄) e dióxido de carbono (CO₂).

Descrição e detalhamento da invenção

Esta invenção aborda a elaboração de um catalisador à base de ferro-manganês suportado na peneira molecular SBA-16, bem como sua aplicação na síntese de Fischer-Tropsch (SFT). O suporte SBA-16 é impregnado com uma solução contendo precursores de ferro e manganês. Os precursores de ferro empregados incluem o nitrato de ferro (III) nona-hidratado [Fe(NO₃)₃·3H₂O], o cloreto de ferro (III) hexa-hidratado [FeCl₃·6H₂O] ou hidróxido de ferro (III) [FeO(OH)], com preferência para o

nitrate de ferro (III). Os precursores de manganês utilizados são nitrate de manganês (II) tetra-hidratado $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ou o cloreto de manganês (II) tetra-hidratado $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, com preferência para o nitrate de manganês (II). Os solventes empregados na solubilização dos sais precursores de ferro e manganês são metanol (CH_3OH), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ou água deionizada (H_2O), com preferência para a água deionizada.

Os teores (em peso) de ferro metálico (Fe^0) e manganês metálico (Mn^0) empregados na preparação dos catalisadores variaram de 10% a 30% e 1% a 5%, respectivamente, com preferência para 20% a 25% de Fe^0 e 1% a 2% de Mn^0 . O método de preparação dos catalisadores é o de co-impregação úmida. Nesse processo, os precursores de ferro e manganês são solubilizados em banho ultrassônico e, em seguida, adicionados vagarosamente (gota a gota) à peneira molecular SBA-16 para garantir uma maior dispersão das nanopartículas metálicas no suporte. Após a etapa de co-impregação úmida, o suporte é seco a uma temperatura entre 80 °C a 100 °C por 12 horas para a dessorção de moléculas orgânicas e água intracristalina fracamente adsorvidas. Após a etapa de secagem, o material é calcinado a uma temperatura entre 350 °C a 450 °C, com preferência para 400 °C, sob fluxo de ar a 100 mL·min⁻¹. O fluxograma da FIGURA 1 resume a metodologia de deposição das fases metálicas sobre o suporte SBA-16.

Para garantir a decomposição completa dos sais precursores durante a calcinação, o tempo de calcinação não deve ser inferior a 4 horas, mas com preferência entre 4 a 6 horas. Na etapa de calcinação, o excesso de oxigênio presente na atmosfera do ar pode afetar as propriedades texturais e estruturais do catalisador final. Uma vez que, a rápida queima de compostos orgânicos ou inorgânicos (neste caso NO_3^- e Cl^-) ocluídos, principalmente, nos mesoporos do suporte pode liberar uma

grande quantidade de calor, podendo causar a sinterização e aglomeração das nanopartículas metálicas. Para minimizar esse efeito, a taxa de aquecimento utilizada na calcinação está entre 1 e 2 °C·min⁻¹, com preferência para 1 °C·min⁻¹.

A adição do manganês ao catalisador de ferro resulta em uma diminuição no tamanho dos cristalitos de hematita (α -Fe₂O₃), reduzindo-os de 12 nm para 10 nm. Isso resulta em picos menos intensos e nítidos no padrão de difração de raios-X (FIGURA 2). A análise do mapa de composição elementar corrobora essas observações, indicando regiões mais densas de ferro no catalisador 20Fe/SBA-16 em comparação com a amostra 1Mn-20Fe/SBA-16, conforme apresentado na FIGURA 3. Adicionalmente, são identificadas nas micrografias partículas metálicas de hematita (< 15 nm) na superfície do catalisador 20Fe/SBA-16. Isso sugere que maiores partículas de ferro podem comprometer a dispersão e obstruir os canais mesoporosos da SBA-16, formando aglomerados metálicos externos. Esses resultados destacam que o manganês, como agente promotor, e a metodologia de preparação dos catalisadores de ferro-manganês adotada nesta patente facilitam a dispersão do precursor de ferro e reduzem sua tendência à aglomeração.

Os perfis de dessorção à temperatura programa de CO do catalisador 20Fe/SBA-16 e 1Mn-20Fe/SBA-16 após redução e subsequente adsorção de CO a 50 °C são apresentados na FIGURA 4. Em todas as amostras, o pico de dessorção centrado em torno de 470 °C é atribuído ao CO fortemente quimissorvido. O catalisador de ferro promovido com Mn apresenta um pico de dessorção adicional em torno de 600 °C, indicando uma maior captação do monóxido de carbono devido ao aumento da densidade da nuvem de elétrons das espécies de ferro-manganês que enfraquece a ligação CO e promove a formação de ligações Fe-C mais fortes e, portanto, promovem maior capacidade de dissociação do CO. Esses resultados

indicam que, mudanças no caráter eletrônico da fase ativa e da energia de ligação entre o CO e o metal-suporte proporcionam um aumento da atividade catalítica intrínseca do catalisador de ferro na reação de hidrogenação do CO.

Após a etapa de calcinação, o catalisador de ferro-manganês suportado em SBA-16 é carregado em um reator de leito fixo para redução e, em seguida, submetido ao gás de síntese (mistura de CO e H₂) para realização da síntese de Fischer-Tropsch (SFT). O catalisador calcinado é reduzido utilizando um gás ou mistura redutora, a uma temperatura e por períodos adequados para redução do catalisador nas fases oxidadas desejadas, formando assim os sítios ativos para a SFT. O gás redutor utilizado é hidrogênio (H₂) ou gás de síntese, com preferência para hidrogênio. A temperatura de redução está entre 400 a 500 °C, com preferência para 400 °C. O período de redução está entre 6 a 12 horas, com preferência para 12 horas. A taxa de aquecimento está entre 1 e 2 °C·min⁻¹, com preferência para 1 °C·min⁻¹.

Os catalisadores reduzidos são submetidos a mistura de CO e H₂ para dar início à SFT, a partir de uma razão pré-estabelecida de H₂:CO, com temperatura, pressão e velocidade espacial adequadas. A razão molar H₂:CO está entre 1 e 2, com preferência para 1. A temperatura de reação está entre 280 a 320 °C, com preferência para 300 °C. A pressão de reação está entre 20 a 30 bar, com preferência para 20 bar. A velocidade espacial, calculada em relação à vazão de gás (*GHSV: gas hourly space velocity*), está entre 600 a 4000 h⁻¹.

Os catalisadores obtidos após a SFT foram caracterizados por difração de raios-X, e os padrões de difração são apresentados na FIGURA 5. Em todas as reflexões, são observadas fases indexadas aos carbetos de ferro ϵ -Fe₂C e χ -Fe₅C₂. Por outro lado, o catalisador promovido com manganês apresentou a formação de dois picos da fase χ -Fe₅C₂ (em torno de 2θ iguais a 51° e 69°), os quais não foram

identificados no outro material, indicando que o Mn favoreceu a formação de carbetos de ferro durante a ativação com o gás de síntese. Estudos teóricos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (*DFT: density functional theory*) e os resultados experimentais obtidos nesta patente têm demonstrado que o carboneto Hägg (χ -Fe₅C₂) é o principal sítio ativo do catalisador de ferro na SFT.

As observações destacam que a elevada estabilidade, a fraca interação metal-suporte e a dispersão otimizada das nanopartículas de ferro/manganês no promotor estrutural, graças à metodologia de co-impregnação utilizada nesta patente, contribuíram para aumentar a formação de sítios ativos e suprimir a formação de silicato de ferro. Essas características físico-químicas favoráveis dos catalisadores de ferro-manganês suportados em SBA-16 resultaram em uma elevada seletividade para hidrocarbonetos lineares com mais de cinco carbonos (C₅₊) na síntese de Fischer-Tropsch, especialmente na faixa de composição para o bioquerosene de aviação (C₈-C₁₆), com uma baixa formação de hidrocarbonetos leves (C₁-C₄) e dióxido de carbono (CO₂).

A seletividade e a atividade dos catalisadores na SFT são variáveis ajustáveis que estão diretamente relacionadas à velocidade espacial, ao tempo de reação, à temperatura e à razão molar H₂:CO. Em velocidades espaciais mais elevadas, são observadas menores conversões de CO (em torno de 15%), devido ao menor tempo de residência do gás de síntese em contato com o catalisador. No entanto, a distribuição dos produtos formados durante a SFT não é alterada significativamente com a mudança da velocidade espacial.

Tempos de reação inferiores a 12 horas apresentam baixa atividade. Esse período inicial de indução está relacionado ao tempo necessário para a formação dos carbonetos de ferro (sítios ativos da SFT) a partir da carburação do ferro metálico ou

óxidos de ferro. Em períodos mais longos de reação, a SFT entra no estado estacionário sem que seja observado declínio na atividade e seletividade, evidenciando elevada estabilidade do catalisador desta invenção.

Em relação à temperatura, é observado que em temperaturas mais elevadas, a atividade do catalisador é superior 55%, com elevada produção de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Por outro lado, em temperaturas moderadas, observa-se uma menor conversão de CO, em torno de 30%, porém uma maior seletividade para hidrocarbonetos lineares C_{5+} , associada a uma menor produção de hidrocarbonetos leves ($\text{C}_1\text{-C}_4$) e CO_2 . Por uma razão estequiométrica, uma maior razão molar $\text{H}_2:\text{CO}$ apresenta elevada atividade, sendo produzido preferencialmente parafinas pesadas, em torno de 75%. Em menor razão molar $\text{H}_2:\text{CO}$, observa-se uma menor atividade, mas uma maior produção de olefinas leves.

Descrição das figuras

Todas as figuras incluídas nesta patente têm como propósito ilustrar de forma abrangente e não restritiva a metodologia utilizada para depositar as fases metálicas sobre o suporte, assim como para apresentar as caracterizações físico-químicas realizadas.

FIGURA 1 – Fluxograma da metodologia de preparação dos catalisadores de ferro-manganês suportados em SBA-16.

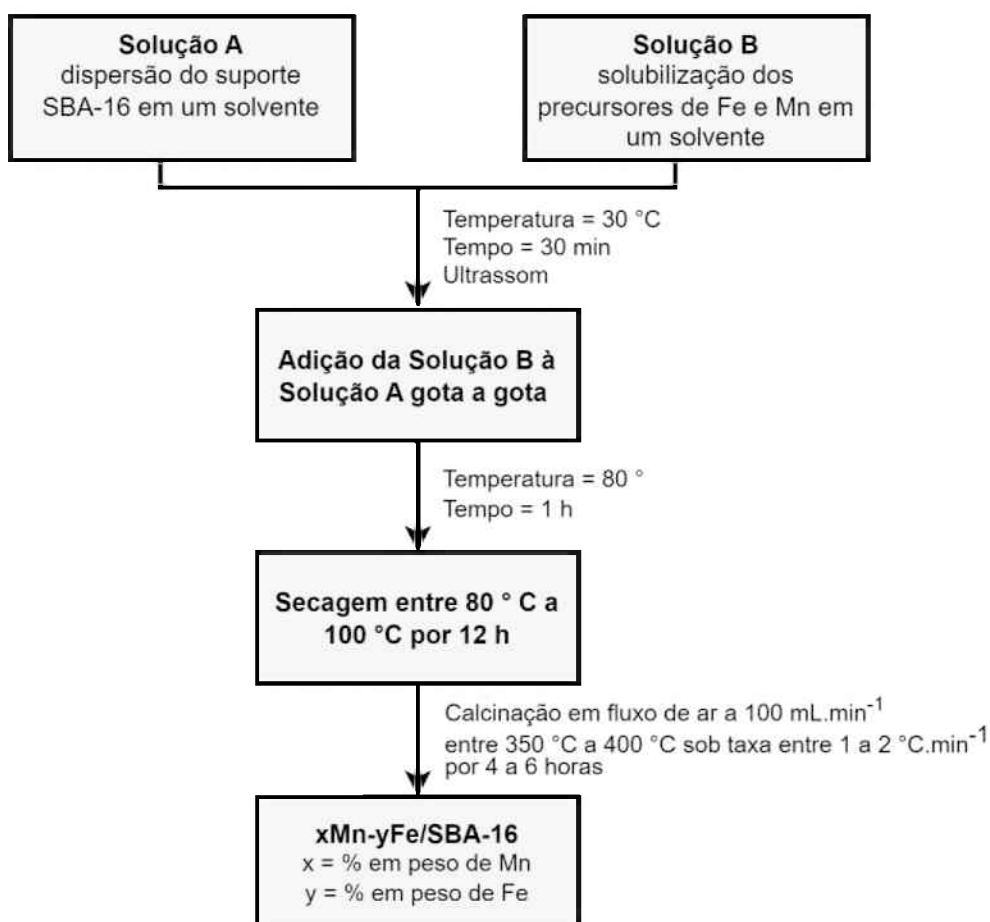


FIGURA 2 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores 20Fe/SBA-16 e 1Mn-20Fe/SBA-16.

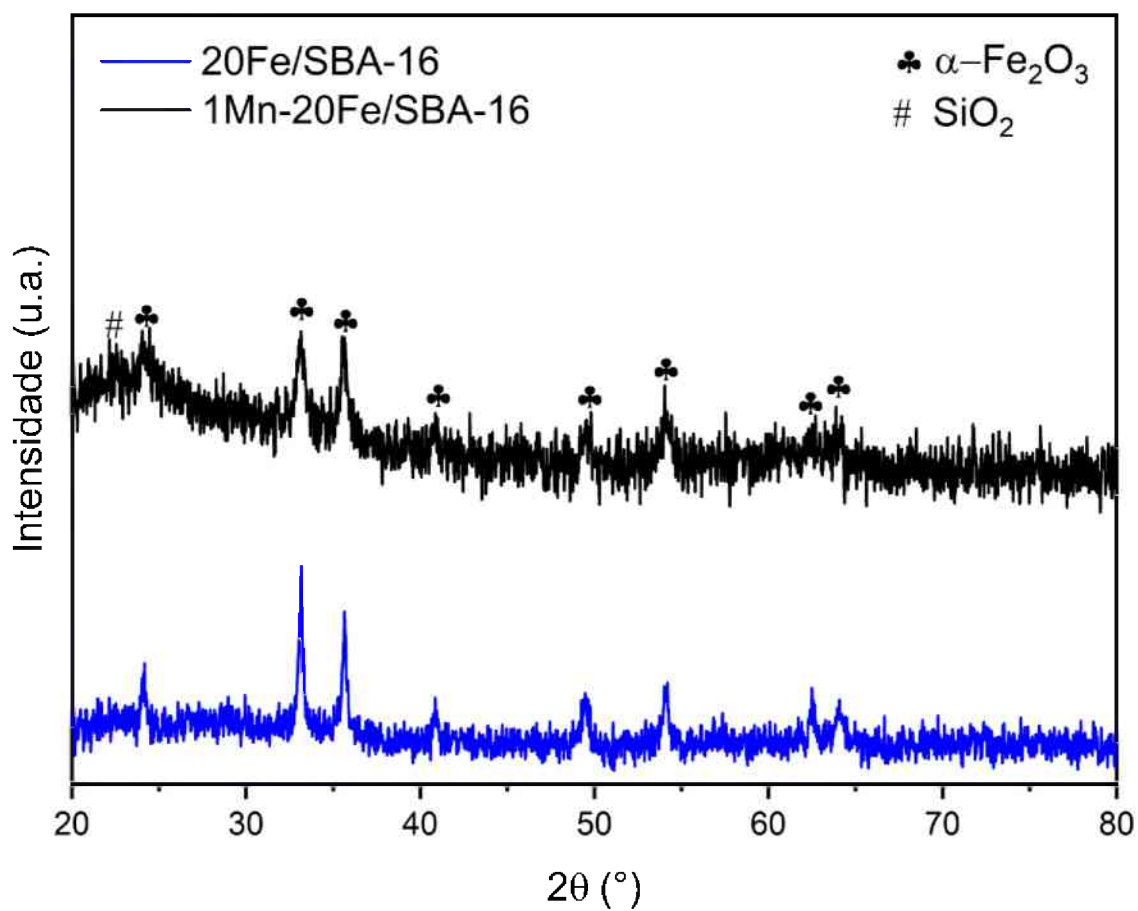


FIGURA 3 – Micrografias e mapa de composição elementar dos catalisadores 20Fe/SBA-16 e 1Mn-20Fe/SBA-16.

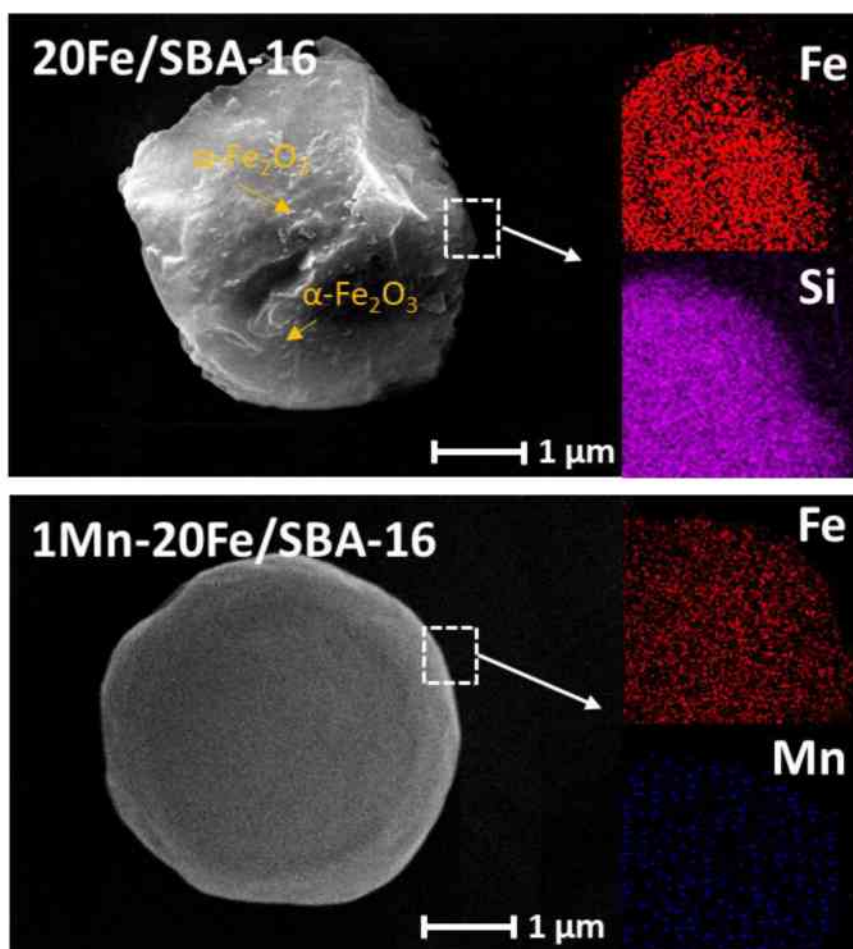


FIGURA 4 – Perfis de dessorção à temperatura programa de CO dos catalisadores 20Fe/SBA-16 e 1Mn-20Fe/SBA-16.

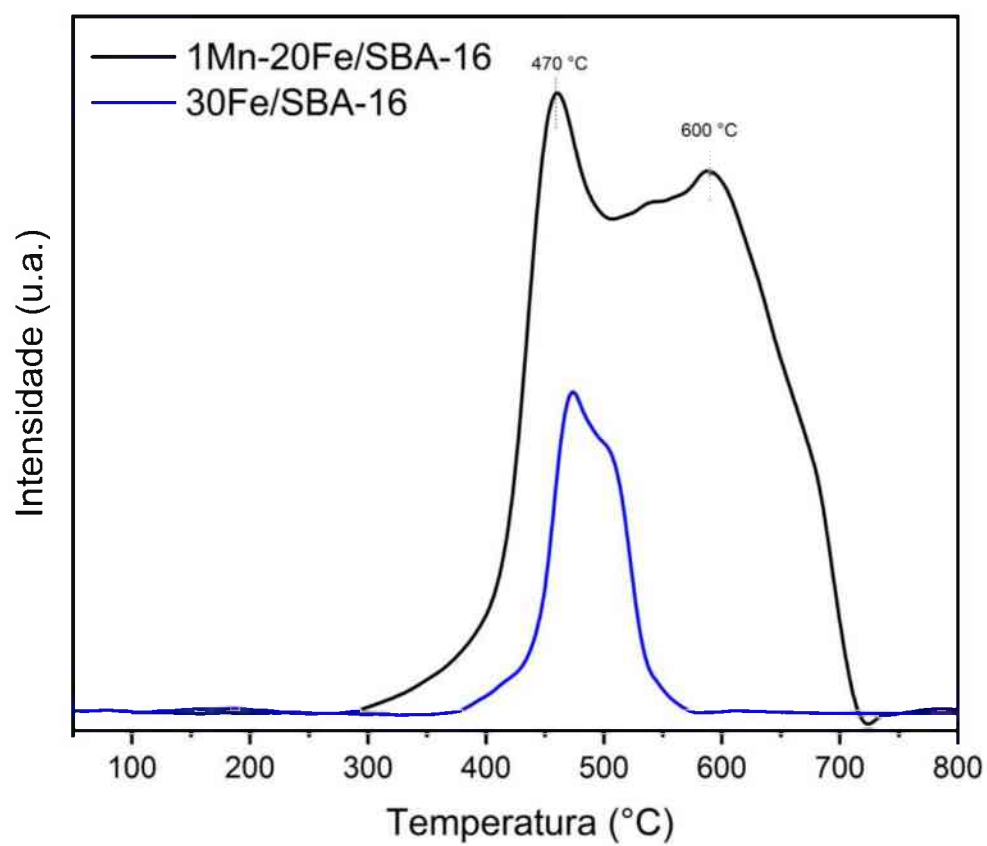
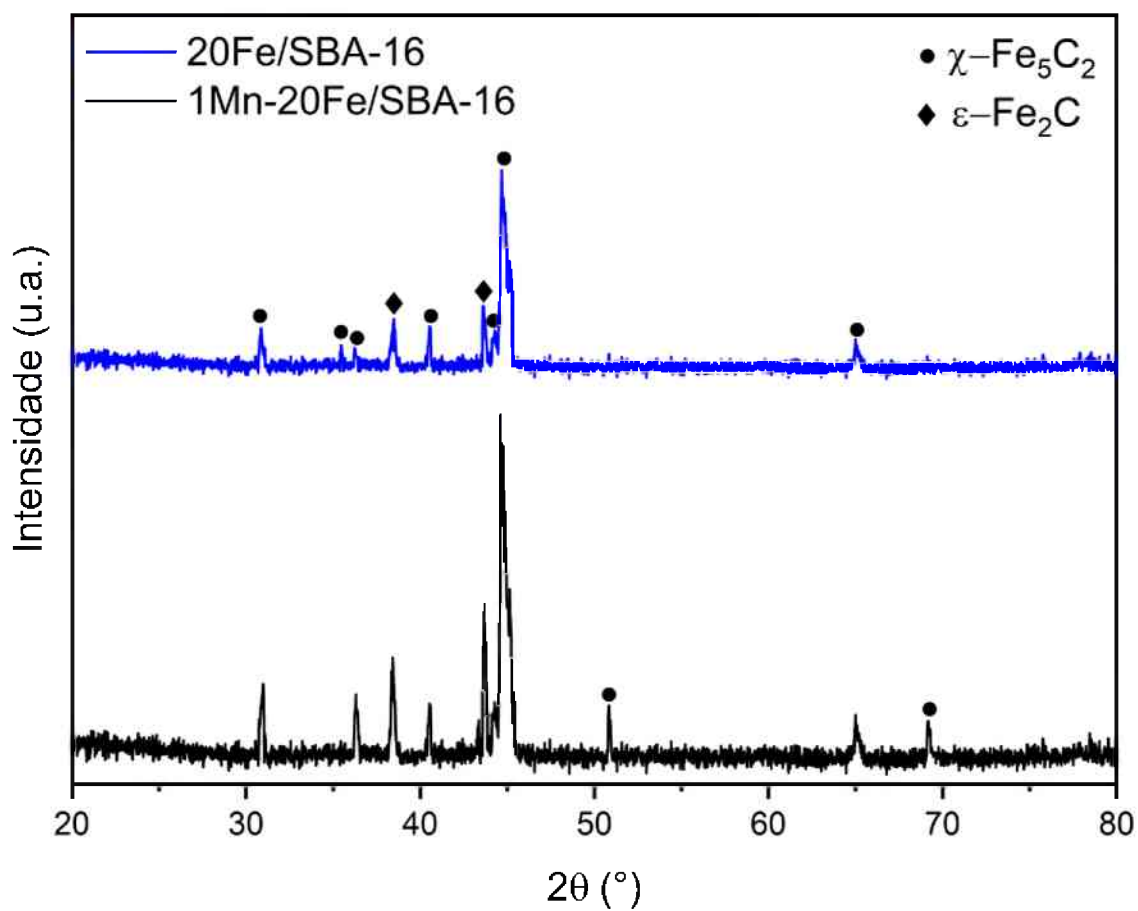


FIGURA 5 – Padrões de difração de raios-X dos catalisadores 20Fe/SBA-16 e 1Mn-20Fe/SBA-16 após uso na síntese de Fischer-Tropsch.



Exemplo de preparo

Exemplo de preparo 1: Preparação do catalisador 1Mn-20Fe/SBA-16

Catalisadores de ferro-manganês suportados em SBA-16 foram preparados por meio do método de co-impregnação úmida utilizando nitrato de ferro (III) nona-hidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de manganês (II) tetra-hidratado $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ como precursores de ferro e manganês, respectivamente. O procedimento de co-impregnação das fases metálicas seguiu as seguintes etapas: (i) dispersão de 10 g do suporte em 100 mL de etanol em banho ultrassônico por 30 minutos a 30 °C (Solução A); (ii) dissolução de 14,8 g e 0,5 g do precursor de ferro e de manganês, respectivamente, em 50 mL de água deionizada em banho ultrassônico a 30 °C por 30 minutos (Solução B); (iii) adição gota a gota da Solução B à Solução A a 80 °C durante 1 hora. Após a evaporação do excesso de solvente, o material resultante foi seco a 100 °C por 12 horas e calcinado sob fluxo de ar a $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 400 °C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Após a etapa de calcinação, o catalisador apresenta 1% em peso de manganês metálico e 20% em peso de ferro metálico suportado na peneira molecular SBA-16.

Exemplo de preparo 2: Síntese de Fischer-Tropsch

As reações de hidrogenação do monóxido de carbono para produção de hidrocarbonetos por meio da síntese Fischer-Tropsch foram conduzidas em um reator de leito fixo, que consiste em um tubo de aço inoxidável com 30 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno. No início de cada teste catalítico, 500 mg de catalisador (<150 mesh), conforme preparado no Exemplo 1, foi diluído em 1 g de areia de quartzo (50 – 70 mesh) e, em seguida, carregado no reator. O catalisador foi

submetido a uma redução *in situ* sob fluxo de hidrogênio a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, à pressão atmosférica, e aquecido da temperatura ambiente até $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ao longo de 12 horas. Após a redução, o reator foi resfriado sob fluxo de hidrogênio até a temperatura desejada para a reação, sendo posteriormente pressurizado. O gás de síntese ($\text{H}_2:\text{CO} = 1$) foi então introduzido no reator, e a reação foi conduzida por 36 horas a 20 bar e $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Os testes foram inicialmente realizados a uma elevada velocidade espacial, em torno de 3000 h^{-1} , sendo gradualmente reduzida até atingir uma velocidade espacial de 600 h^{-1} . A TABELA 1 e a TABELA 2 sumarizam a seletividade e taxa de formação dos produtos obtidos durante a SFT para uma conversão de CO de 37,12%

TABELA 1

Seletividade (%)						Razão
CO_2	CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	$\text{C}_5\text{-C}_7$	$\text{C}_6\text{-C}_{16}$	C_{16+}	olefina/parafina
4,20	7,49	13,60	2,31	59,51	12,89	2,20

TABELA 2

Taxa de formação dos produtos ($\text{mmol}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)					
CO_2	CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	$\text{C}_5\text{-C}_7$	$\text{C}_6\text{-C}_{16}$	C_{16+}
0,09	0,30	0,03	0,49	3,23	0,31

REIVINDICAÇÕES

1. **Catalisador de ferro-manganês para síntese de Fischer-Tropsch (SFT), caracterizado por** ser suportado na peneira molecular SBA-16, tendo um teor de ferro metálico na composição final na faixa de 10 a 30% em peso e um teor de manganês metálico na composição final na faixa de 1 a 5% em peso.
2. **Processo de preparação de um catalisador de ferro-manganês para síntese de Fischer-Tropsch, caracterizado por** utilizar o método de co-impregnação úmida na preparação dos catalisadores seguindo as seguintes etapas:
 - (i) solubilizar o precursor de ferro e o precursor de manganês no SBA-16 através de um banho ultrassônico para aumentar a dispersão e a incorporação das nanopartículas metálicas no suporte;
 - (ii) secar o material impregnado a uma temperatura entre 80 °C a 100 °C por 12 horas, para dessorção de moléculas orgânicas e água intracristalina;
 - (iii) calcinar o material a uma temperatura entre 350 °C a 450 °C utilizando um tempo de residência entre 4 a 6 horas e uma taxa de aquecimento entre 1 e 2 °C·min⁻¹ sob fluxo de ar a 100 mL·min⁻¹, para garantir a decomposição completa dos sais precursores metálicos.
3. **Processo** conforme a reivindicação 2, **caracterizado por** conter nitrato de ferro (III) nona-hidratado [Fe(NO₃)₃·3H₂O], cloreto de ferro (III) hexa-hidratado [FeCl₃·6H₂O] e hidróxido de ferro (III) [FeO(OH)] como precursores solúveis do ferro.

4. **Processo** conforme a reivindicação 2, **caracterizado por** conter nitrato de manganês (II) tetra-hidratado $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e cloreto de manganês (II) tetra-hidratado $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ como precursores solúveis do manganês.
5. **Processo** conforme a reivindicação 2, **caracterizado por** conter metanol, etanol e água deionizada como solventes dos precursores de ferro e manganês.
6. **Uso de um catalisador de ferro-manganês suportado em SBA-16 para síntese de Fischer-Tropsch (SFT), caracterizado por** obter preferencialmente hidrocarbonetos lineares com mais de cinco carbonos (C_{5+}) associada a uma elevada produção de olefinas leves ($\text{C}_1\text{-C}_4$), com uma baixa formação de hidrocarbonetos leves ($\text{C}_1\text{-C}_4$) e dióxido de carbono (CO_2), quando empregado em um processo de síntese de Fischer-Tropsch.
7. **Uso** do catalisador conforme a reivindicação 6, **caracterizado por** utilizar uma razão $\text{H}_2\text{:CO}$ entre 1 a 2, uma temperatura de reação entre 280 a 320 °C, uma pressão de reação entre 20 a 30 bar e uma velocidade espacial entre 600 a 4000 h^{-1} para a produção seletiva de hidrocarbonetos lineares C_{5+} em um processo de síntese de Fischer-Tropsch.
8. **Uso** conforme a reivindicação 6, **caracterizado por** utilizar hidrogênio (H_2) ou gás de síntese (CO e H_2) como gás redutor em uma temperatura de redução entre 400 a 500 °C, por um período de redução entre 6 a 12 horas e uma taxa de aquecimento entre 1 e 2 °C·min⁻¹ para a ativação/carburação do catalisador de ferro-manganês antes do processo de síntese de Fischer-Tropsch.