



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

VIRGÍNIA MARIA RAMALHO DE MENEZES

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES DE COBALTO NA
SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

**FORTEZA
2018**

VIRGÍNIA MARIA RAMALHO DE MENEZES

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES DE COBALTO NA SÍNTESE
DE FISCHER-TROPSCH**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

FORTALEZA
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M513a Menezes, Virginie Maria Ramalho de.
Avaliação do desempenho de catalisadores de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch / Virginie Maria Ramalho de Menezes. – 2018.
68 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.
1. Cobalto. 2. Condições de reação. 3. Reator de leito de lama. 4. Fischer Tropsch. 5. Seletividade. I. Título.
CDD 660
-

VIRGÍNIA MARIA RAMALHO DE MENEZES

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES DE COBALTO NA SÍNTESE
DE FISCHER-TROPSCH

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos.

Aprovada em: 02/03/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Francisco Nilton e Sheyla
Lilianne.

AGRADECIMENTOS

A Deus, autor da vida, fonte de toda força e razão da minha fé.

Aos meus pais, Francisco Nilton e Sheyla, e ao meu irmão, Luís Felipe, maiores incentivadores e apoiadores do meu crescimento.

Aos meus avós, tios e primos, por todo amor, todo apoio e incentivo.

A todos os que compõem o NADP, por toda ajuda ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A Dayane e Raquel, por toda amizade, apoio e companheirismo, por dividir comigo os dias de trabalho e deixar a caminhada mais leve.

Ao professor Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, pela orientação, disponibilidade e dedicação.

Aos integrantes da banca examinadora Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana e Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo pelo tempo, pelas colaborações e sugestões.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de mestrado.

Ao apoio do LABNOV da UFCG e ao PCL da UFC.

Aos amigos feitos ao longo do mestrado, em especial Camila, Fernanda, Layanne, Magno, Pedro, Darlyson, Ravenna, Rayane e Maísa, por cada experiência vivida e compartilhada.

Às minhas primas Raquel e Karol, e aos amigos João Paulo, Isabelle, Danielle e Rayanne, pela amizade, carinho e apoio fundamentais.

“É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa. Mas a graça das graças é não desistir nunca.” (Dom Hélder Câmara)

RESUMO

Este trabalho estudou a eficiência de diferentes catalisadores a base de cobalto para a síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Para esta finalidade, dois catalisadores distintos foram preparados. Um com 20% de cobalto (w/w%) em peneira molecular SBA-15 e o segundo catalisador de 20% de cobalto suportado em peneira molecular MCM-41, contendo 0,5% do rutênio, promotor da reação. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção física de N₂, espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), redução à temperatura programada (RTP), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados de caracterização revelaram que os materiais preparados apresentaram boa estrutura de mesoporos e área superficial de 402 e 494 m²/g. A difração de raios X mostrou que a adição de cobalto e a calcinação não modificou a estrutura dos suportes e que o cobalto apresentou-se na forma de óxido de cobalto Co₃O₄. A impregnação do metais nos suporte reduziu a área de superfície específica e o volume de poros, no entanto a estrutura das peneiras moleculares (SBA-15 e MCM-41) não foi alterada. O teste catalítico foi realizado em reator de leito de lama e foram testadas 5 condições de pressão e temperatura para duas razões de H₂:CO. Para o catalisador Co/SBA-15, as temperaturas variaram de 240-270 °C e as pressões ficaram na faixa de 20-30 atm. Foram usadas razões de H₂:CO de 1:1 e 2:1. Para todas as condições testadas, foi observada conversão total de CO em hidrocarbonetos. A seletividade de hidrocarbonetos C₅₊ foi maior a razão de H₂:CO mais baixa (1,0) e quando a temperatura se manteve mais baixa temperatura (240 °C). O catalisador Co/Ru/MCM-41 foi testado em apenas uma razão H₂:CO (1,0), com temperaturas variando de 200-270 °C e pressões de 20-30 atm. A atividade do catalisador foi menor do que o Co/SBA-15. Os principais produtos da síntese foram os hidrocarbonetos na faixa de C₂₋₄. A produção de C₅₊ foi favorecida em baixa temperatura (200 °C) e baixa pressão (20 atm). Os hidrocarbonetos C₁₀₊ tiveram maior seletividade em pressão mais baixa (20 atm) e a temperatura mais alta (270 °C).

Palavras-chave: cobalto, reator de leito de lama, Fischer Tropsch, seletividade, condições de reação.

ABSTRACT

The purpose of this work is to study the efficiency of different cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis (SFT). For this purpose, two different catalysts were prepared. The first catalyst was a 20% percentage of cobalt supported on SBA-15 molecular sieve. The second catalyst was supported on MCM-41 molecular sieve, containing 20% active metal, cobalt, and 0.5% ruthenium, promoter of the reaction. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), physical adsorption of N₂, dispersive energy X-ray fluorescence spectroscopy (FRX-ED), programmed temperature reduction (RTP) transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The characterization results revealed that the prepared materials had good mesopore structure and satisfactory surface area. X-ray diffraction showed that addition of cobalt and calcination did not modify the structure of the supports and that cobalt was in the form of cobalt oxide Co₃O₄. The impregnation of the metals in the carriers reduced the specific surface area and pore volume, however the structure of the molecular sieves (SBA-15 and MCM-41) was not altered. the presence of ruthenium in the Co/Ru/MCM-41 catalyst was not observed via XRD due to the small amount (0.5%) added. The catalytic test was performed on a sludge bed reactor and 5 pressure and temperature conditions were tested for two H₂:CO ratios. For the Co/SBA-15 catalyst, temperatures ranged from 240-270 °C and pressures were in the range of 20-30 atm. H₂:CO ratios of 1:1 and 2:1 were used. For all conditions tested, total conversion of CO to hydrocarbons was observed. The selectivity of C₅₊ hydrocarbons was higher at the lower H₂:CO ratio (1.0) and when the temperature was kept at lower temperature (240 °C). The Co/Ru/MCM-41 catalyst was tested in only one H₂:CO (1.0) ratio, with temperatures ranging from 200-270 °C and pressures of 20-30 atm. The catalyst activity was lower than Co/SBA-15. The main products of the synthesis were the hydrocarbons in the range of C₂₋₄. The production of C₅₊ was favored at low temperature (200 °C) and low pressure (20 atm). The C₁₀₊ hydrocarbons had higher selectivity at lower pressure (20 atm) and higher temperature (270 °C).

Keywords: cobalt, slurry reactor, Fischer Tropsch; selectivity, reaction conditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Seletividade de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia α , calculado a partir da Eq. (9)	22
Figura 2 -	Etapas do mecanismo alquil para a síntese de Fischer-Tropsch.	24
Figura 3 -	Etapas do mecanismo alquenil para a síntese de Fischer-Tropsch.....	25
Figura 4 -	Etapas do mecanismo enol para a síntese de Fischer-Tropsch.....	26
Figura 5 -	Etapas do mecanismo de inserção de CO para a síntese de Fischer-Tropsch.	28
Figura 6 -	Principais reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch.	33
Figura 7 -	Diagrama do processo de calcinação	38
Figura 8 -	Difratogramas de raios X, baixo (esquerda) e alto (direita) ângulo, do catalisador Co/SBA-15	43
Figura 9 -	Imagens obtidas por MEV para a peneira molecular SBA-15, com magnitude de 5000x.....	46
Figura 10 -	Isotermas de adsorção-dessorção da peneira molecular SBA-15 (esquerda) e do catalisador Co/SBA-15 (direita).....	47
Figura 11 -	Perfil de RTP do catalisador Co/SBA-15.....	48
Figura 12 -	Imagens de MET do catalisador Co/SBA-15	49
Figura 13 -	Difratogramas de baixo (esquerda) e alto (direita) ângulo do catalisador Co/Ru/MCM-41	53
Figura 14 -	Isotermas de adsorção-dessorção da peneira molecular MCM-41 (esquerda) e do catalisador Co/Ru/MCM-41 (direita)	55
Figura 15 -	Espectros da peneira molecular MCM-41 (esquerda) e do catalisador Co/Ru/MCM-41 (direita)	57
Figura 16 -	Micrografias da peneira molecular MCM-41.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Comparação das características principais dos catalisadores de cobalto e ferro na SFT	31
Tabela 2 -	Condições de operação do reator para realização dos testes catalíticos.....	41
Tabela 3 -	Parâmetros cristalográficos para o catalisador Co/SBA-15.	44
Tabela 4 -	Composição química da amostra de SBA-15 e do catalisador Co/SBA-15.....	45
Tabela 5 -	Propriedades texturais das amostras de SBA-15 e Co/SBA-15.....	47
Tabela 6 -	Teste catalítico para o catalisador Co/SBA-15	50
Tabela 7 -	Características dos produtos líquidos (C ₅₊).....	52
Tabela 8 -	Parâmetros cristalográficos para o catalisador Co/Ru/MCM-41	54
Tabela 9 -	Composição química da peneira molecular MCM-41 e do catalisador Co/Ru/MCM-41	54
Tabela 10 -	Analise textural das amostras MCM-41 e Co/Ru/MCM-41	56
Tabela 11 -	Valores e atribuições relativas aos espectros na região do infravermelho na faixa entre 4000 a 500 cm ⁻¹ do suporte e do catalisador sintetizados	59
Tabela 12 -	Teste catalítico para o catalisador Co/Ru/MCM-41.....	61
Tabela 13 -	Características dos produtos líquidos (C ₅₊).....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a_0	Parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa
ASF	Anderson-Schulz-Flory
BID	Detector de Ionização em Barreira
BJH	Barret Joyner and Halenda
BTL	<i>Biomass to liquid</i>
CTL	<i>Coal to liquid</i>
CTMABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
D	diâmetro médio das partículas
$d_{(hkl)}$	distância interplanar relativa ao plano
DCT	Detector de condutividade térmica
d_p	Diâmetro médio de poros
DRX	Difração de raios X
e	espessura de parede
FID	Detector de Ionização em Chama
FRX-ED	Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GTL	<i>Gas to liquid</i>
HTFT	<i>High Temperature Fischer-Tropsch</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
K	constante que depende da forma das partículas
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LTFT	<i>Low Temperature Fischer-Tropsch</i>
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter</i> Nº. 41
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	número de carbonos na cadeia
PetroSA	<i>Petroleum Oil and Gas Corporation of South Africa</i>
RTP	Redução a temperatura programada
SASOL	<i>Suid Afrikaanse Steenkool en Olie</i>

SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous</i> nº 15
S_{BET}	área superficial calculada pelo método BET
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
TEOS	Tetraetil ortossilicato
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
V_p	Volume médio de poros
WGS	<i>Water Gas Shift</i>
Xn	Fração molar
XTL	<i>X to liquid</i>
β	largura na metade da altura do pico de difração
θ	ângulo de difração
λ	comprimento de onda da radiação eletromagnética
$\lambda_{CuK\alpha}$	comprimento de onda para o CuK α
α	probabilidade de crescimento de cadeia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Objetivo	18
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	18
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Síntese de Fischer-Tropsch	19
2.2	Mecanismos da síntese de Fischer-Tropsch	20
2.2.1	<i>Mecanismo Alquil</i>	23
2.2.2	<i>Mecanismo Alquenil</i>	24
2.2.3	<i>Mecanismo Enol</i>	26
2.2.4	<i>Mecanismo de Inserção de CO.....</i>	27
2.3	Catalisadores de Fischer-Tropsch.....	28
2.3.1	<i>Catalisadores de Ferro.....</i>	29
2.3.2	<i>Catalisadores de Cobalto</i>	30
2.4	Reatores de Fischer-Tropsch	32
2.4.1	<i>Reator tubular de leito fixo</i>	33
2.4.2	<i>Reator de leito de lama</i>	34
2.4.3	<i>Reator de leito fluidizado circulante</i>	34
2.4.4	<i>Reator de Leito fluidizado turbulento</i>	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	Lista de reagentes	36
3.2	Síntese da peneira molecular SBA-15	36
3.3	Preparação do catalisador Co/SBA-15	37
3.4	Síntese da peneira molecular MCM-41	37
3.5	Preparação do catalisador Co/Ru/MCM-41	38
3.6	Caracterização dos sólidos	39
3.7	Teste Catalítico.....	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O CARALISADOR Co/SBA-15	43
4.1	Difração de raios X	43
4.2	Análise química através do espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)	45

4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4.4	Adsorção física de N ₂	46
4.5	Redução à temperatura programada (RTP)	48
4.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	49
4.7	Teste catalítico.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O CARALISADOR Co/Ru/MCM-41..	53
5.1	Difração de raios X	53
5.2	Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)	54
5.3	Adsorção Física De N ₂	55
5.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	57
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.6	Teste catalítico.....	60
6	CONCLUSÃO.....	63
	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

O apelo mundial por novas fontes de energia e o esgotamento das reservas de petróleo tem despertado o interesse pela busca de tecnologias que permitam a utilização de fontes alternativas que possam suprir a demanda mundial. A tecnologia denominada *X-to-liquid* ou XTL tem despertado grande interesse a essa demanda, haja vista que esta pode ser empregada com diferentes fontes: biomassa (*biomass to liquid* – BTL), carvão mineral (*coal to liquid* – CTL) e gás natural (*gas to liquid* – GTL). Esta tecnologia permite a conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos, tais como gasolina e diesel, através de uma reação conhecida como Síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

Algumas limitações ainda são encontradas, no que diz respeito à reação de Fischer-Tropsch. Dentre elas podemos citar as limitações quanto à eficiência térmica, à desativação de catalisadores, ao controle de seletividade aos produtos, e aos altos custos operacionais envolvidos. Desta forma, a escolha do catalisador e das condições ideais de operação do reator são fatores determinantes para uma boa conversão e maior produção de hidrocarbonetos de maior peso molecular (C_{5+}).

Os catalisadores mais ativos na SFT são compostos a base de Ni, Co, Fe e Ru. Os catalisadores de cobalto têm apresentado elevada atividade, seletividade e estabilidade na síntese de hidrocarbonetos lineares. Além disso, possuem baixa atividade da reação *water gas shift* (WGS), uma reação paralela indesejada que consome um dos reagentes principais da SFT (monóxido de carbono) para formação de dióxido de carbono (CO_2).

O suporte para o catalisador, dentre eles as peneiras moleculares e os aluminossilicatos, e a promoção da atividade catalítica, através da adição de pequenas quantidades de metais nobres (Ru, Rh, Pt e Pd), mostraram ter forte influência na melhoria do desempenho dos catalisadores de cobalto. O maior desempenho do catalisador pode ser relatado como consequência da fácil redução do cobalto, aumento da dispersão e aumento da resistência à desativação, que promove a alta concentração de sítios ativos, aumento da área superficial e elevação da seletividade de hidrocarbonetos C_{5+} .

A utilização de peneiras moleculares mesoporosas como suporte para catalisadores de cobalto tem se mostrado promissora. O uso da MCM-41, e recentemente, a peneira molecular mesoporosa SBA-15, tem se mostrado de grande influência na distribuição dos produtos, devido a sua alta área superficial (superior a 400 m^2/g) e dimensão de poros que permite o

crescimento da cadeia hidrocarbonada. Nesse contexto, este trabalho visa desenvolver dois catalisadores de cobalto suportado em peneira molecular (SBA-15 e MCM-41) e investigar as melhores condições para a aplicação dos mesmos na SFT.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a influência das condições operacionais na distribuição dos produtos provenientes da Síntese de Fischer-Tropsch, bem como estudar a qual configuração de catalisador a base de cobalto tem melhor eficiência na SFT.

1.1.2 Objetivos específicos

- Preparar dois catalisadores à base de cobalto, utilizando suportes distintos (SBA-15 e MCM-41)
- Caracterizar os catalisadores sintetizados através das técnicas de Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Difração de raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Adsorção Física de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Redução a Temperatura Programada (RTP) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na SFT em diferentes condições de operação (temperatura, pressão, razão H₂:CO)

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão discutidos os aspectos gerais da síntese de Fischer-Tropsch, as reações que ocorrem paralelas à síntese e os reatores comumente utilizados. Serão abordados também os mecanismos de reação mais aceitos e os catalisadores e suportes utilizados.

2.1 Síntese de Fischer-Tropsch

Os recursos naturais, como carvão, gás natural e biomassa, podem ser transformados em combustíveis líquidos de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT). SFT é uma reação heterogênea descoberta no início do século XX, onde os reagentes, monóxido de carbono e hidrogênio, são convertidos numa matriz de moléculas de cadeia longa, consistindo principalmente em parafinas e olefinas (TODIC et al., 2016).

A síntese de Fischer-Tropsch é uma reação de polimerização do monóxido de carbono (CO) na qual o gás de síntese (H_2+CO) reage na presença de um catalisador de ferro ou cobalto para produção de hidrocarbonetos e produtos oxigenados (DAVIS, 2003).

As seguintes equações são válidas (TODIC et al., 2016):

- Formação de Olefinas:



- Formação de Parafinas:



Reações secundárias incluem a produção de carbono sólido pela reação de Boudouard (Eq. 3), além da produção de álcoois (Eq. 4) e a reação de deslocamento da água (Eq. 5) (COMAZZI et al., 2017).

- Reação de Boudouard ou Reação de Desproporcionamento:



- Produção de álcoois:



- Reação de deslocamento de gás/água (*water gas shift - WGS*)



A reação global da síntese Fischer-Tropsch, por sua vez, é representada por (IRANKHAH et al., 2007):



O produto obtido na saída de um reator de Fischer-Tropsch consiste numa mistura de hidrocarbonetos com distribuição muito ampla de massas molares, que vão desde os gases (componentes leves) até as ceras (componentes pesados), passando pelas frações que compõem a gasolina, o querosene e o diesel. A natureza e a proporção dos produtos dependem essencialmente do tipo de catalisador empregado, temperatura, composição do gás de síntese e pressão. Adequando corretamente estes parâmetros, torna-se possível o controle adequado da faixa de hidrocarbonetos desejados.

No que diz respeito à temperatura de reação, são estudados dois tipos de reação de FT, denominadas reação de Fischer-Tropsch a baixa temperatura (*Low Temperature Fischer-Tropsch – LTFT*) e reação de Fischer-Tropsch a alta temperatura (*High Temperature Fischer-Tropsch – HTFT*).

A reação LTFT opera numa faixa de temperatura entre 200 e 240 °C e prioriza a produção de gasóleos parafínicos como o diesel e o querosene de avião, já reação HTFT opera numa faixa de temperatura entre 300 e 350 °C e prioriza a produção de gasóleos olefínicos, como a gasolina olefínica (BAO et al., 2010).

2.2 Mecanismos da síntese de Fischer-Tropsch

Apesar de bastante estudada, o mecanismo de reação da síntese de Fischer-Tropsch ainda não foi completamente compreendido. De acordo com Dry (2004), observam-se quatro mecanismos de reação aceitos:

- Mecanismo alquil;
- Mecanismo alquenil;
- Mecanismo enol e
- Mecanismo de inserção de CO.

A síntese de Fischer-Tropsch consiste em uma reação de polimerização de monóxido de carbono (CO) que leva a uma faixa de distribuição de pesos moleculares no produto, chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF) (TAVAKOLI et al., 2008):

$$F_n = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (7)$$

Onde o termo F_n refere-se à fração de átomos de carbono livre dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono e α determina a distribuição do número de carbono total dos produtos da reação de SFT. Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade de gases até graxas.

Em termos de fração molar, a Eq. (7) se torna a Eq. (8).

$$X_n = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (8)$$

Na Eq. 8, o número de carbonos da cadeia (n) e a sua probabilidade de crescimento (α) estão relacionados à fração molar do hidrocarboneto correspondente àquele número de carbono presente nos produtos, (X_n) (ANDERSON, 1956). Para determinar o α a partir de X_n , a Eq. (8) é geralmente encontrada na sua forma logarítmica, como mostra a Eq. (9).

$$\log X_n = n \cdot \log \alpha + \log \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \quad (9)$$

Na Figura 1 é apresentado o gráfico de distribuição de hidrocarbonetos em função do fator probabilidade de crescimento da cadeia (α), obtido através do rearranjo descrito pela Eq. (9).

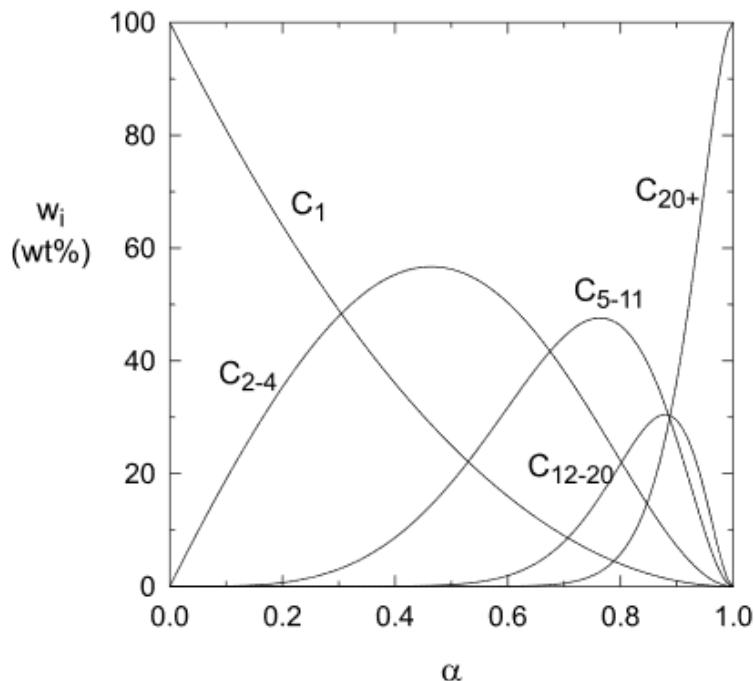


Figura 1 - Seletividade de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia α , calculado a partir da Eq. (9).

Fonte: van der Laan, 1999

A Figura 1 mostra que, o produto obtido tende a ser formado por grande quantidade de hidrocarbonetos líquidos e graxas à medida que o α se aproxima da unidade, minimizando a produção de hidrocarbonetos leves. Como α mostra a probabilidade de haver propagação da cadeia em relação à terminação, e o valor de α é elevado, a propagação da cadeia prevalece e produtos de maior peso molecular devem ser esperados.

Os valores de α dependem das condições em que se opera a reação e do tipo de catalisador empregado. Logo, a otimização do processo se torna possível quando se tem conhecimento de α (VAN DER LAAN, 1999). Um grande número dos experimentos observados tem suas distribuições de produtos de acordo com a distribuição de ASF. Entretanto, para obter vantagem comercial deste mecanismo de polimerização, devemos levar em consideração o desenvolvimento de catalisadores que possam operar em valores de α maiores que 0,9 e em temperaturas moderadas. Trabalhar com altos valores de α minimiza a formação de metano e, as graxas obtidas são posteriormente hidrocraqueadas para formar gasolina ou diesel (DRY, 1996).

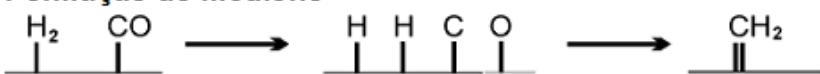
2.2.1 *Mecanismo Alquil*

Brady e Pettit (1980) relataram que, na presença de catalisadores como Ni, Pd, Fe, Co, Ru ou Cu, uma reação entre diazometano e H₂ produziu uma faixa ampla de hidrocarbonetos, semelhante à distribuição de produtos obtidos na SFT. Eles observaram que, uma reação entre o metileno e o hidrogênio superficial, formava um metil na superfície do catalisador, e a cadeia se propagava por inserções sucessivas de metileno na ligação metal-alquil.

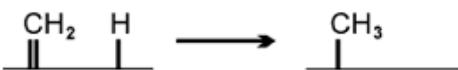
A iniciação se dá pela quimissorção do CO e sua dissociação, gerando carbono e oxigênio. O oxigênio, por sua vez, reage com o hidrogênio adsorvido, formando água, ou com o monóxido de carbono adsorvido, formando dióxido de carbono, até ser liberado da superfície catalítica. O carbono, por outro lado, é hidrogenado em consecutivas reações, formando CH, CH₂ e CH₃ na superfície (DRY, 2004). No mecanismo alquil, o radical metil (-CH₃) é o iniciador de cadeia e o metileno (CH₂) o monômero incorporado sucessivamente na cadeia na ligação metal-alquil.

A terminação da cadeia é ocasionada pela eliminação do hidreto da posição β , formando α -olefinas, ou por redução do hidrogênio superficial, formando parafinas. A Figura 2 ilustra as etapas de iniciação, propagação e terminação do mecanismo alquenil.

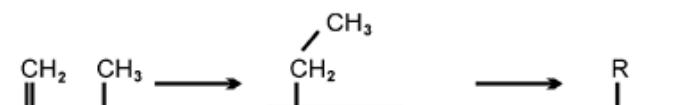
- **Formação do metileno**



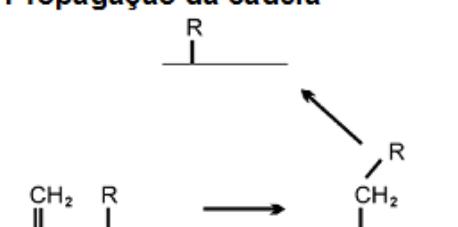
- **Iniciação da cadeia**



- **Crescimento da cadeia iniciada**



- **Propagação da cadeia**



- **Terminação da cadeia**

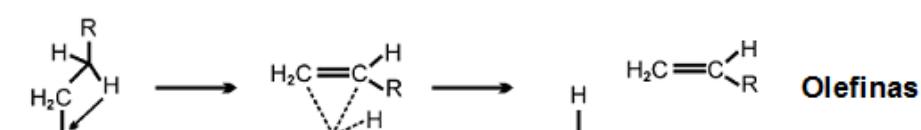
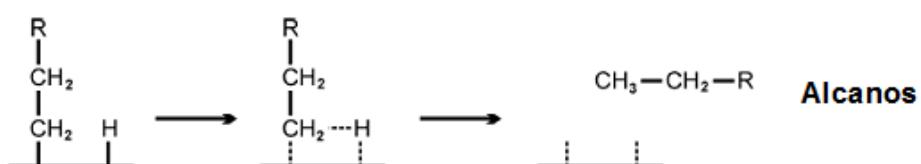


Figura 2 - Etapas do mecanismo alquil para a síntese de Fischer-Tropsch.

Fonte: Fontenelle e Fernandes, 2011 (adaptado).

2.2.2 Mecanismo Alquenil

Proposto por Maitlis (1989), o mecanismo alquenil prediz, alternativamente, a formação de olefinas na SFT. Contrariando o método anterior, onde o metileno gerava cadeias de hidrocarbonetos por ligações entre os carbonos adsorvidos, o mecanismo alquenil propõe que a adsorção do CO e sua hidrogenação acontecem de maneira semelhante ao mecanismo alquil,

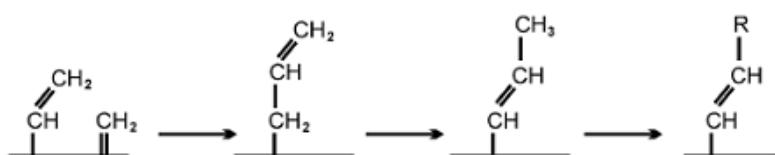
no entanto a ligação entre carbonos se dá pela ligação entre o metileno (CH_2) e o metino superficial (CH), formando a espécie de superfície vinil ($\text{CH}=\text{CH}_2$), considerada iniciadora. A propagação da cadeia ocorre pela reação do vinil com o metileno de superfície, formando a espécie alil ($\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$) que, em seguida, sofre uma isomerização formando uma espécie de superfície alquenil ($\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{R}$).

O crescimento da cadeia continua de forma análoga até que aconteça a dessorção pela reação de adição de um hidrogênio, produzindo uma α -olefina. Este mecanismo, por sua vez, não consegue explicar a formação de n-parafinas. O mecanismo alquenil está descrito na Figura 3.

- **Iniciação da cadeia**



- **Crescimento da cadeia iniciada, inserção de metileno e isomerização**



- **Propagação da cadeia de hidrocarbonetos**

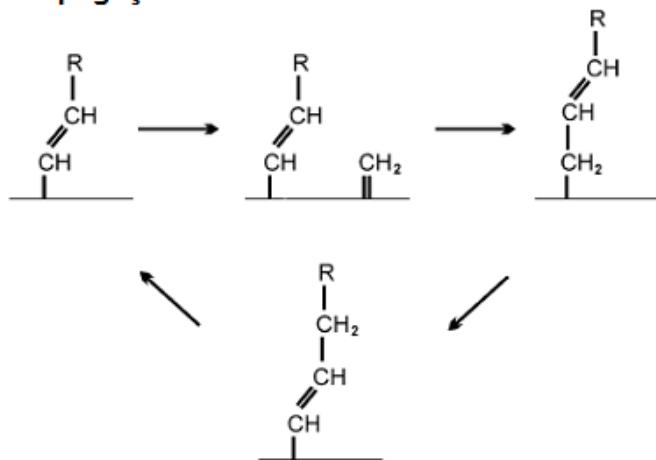


Figura 3 - Etapas do mecanismo alquenil para a síntese de Fischer-Tropsch.

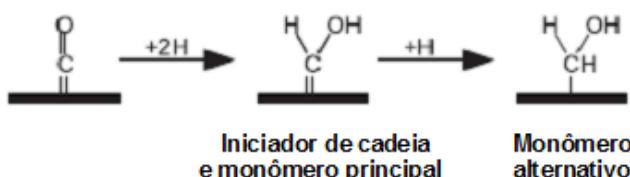
Fonte: Fontenelle e Fernandes, 2011 (adaptado).

2.2.3 Mecanismo Enol

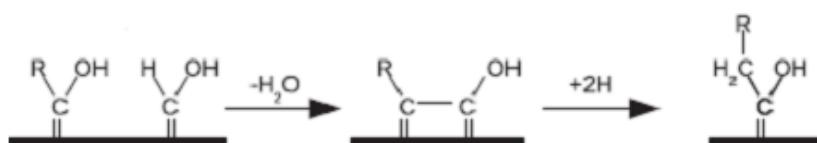
Relatado por Storch et al. (1951), o mecanismo enol é bastante aceito. Ele descreve o mecanismo na qual a função orgânica enol ($\text{CH}-\text{OH}$) é formada após a adsorção do monóxido de carbono e sua hidrogenação. A propagação da cadeia é dada pela eliminação da água e condensação do enol superficial. A formação de hidrocarbonetos ramificados é proveniente da espécie de superfície $\text{CH}-\text{R}-\text{OH}$.

A terminação acontece pela dessorção, e fornece como produtos α -olefinas, aldeídos e álcoois. De forma secundária, a produção de parafinas ocorre pela hidrogenação das olefinas. A Figura 4 descreve as etapas que compõem o mecanismo enol.

- Iniciação



- Propagação



- Terminação/dessorção

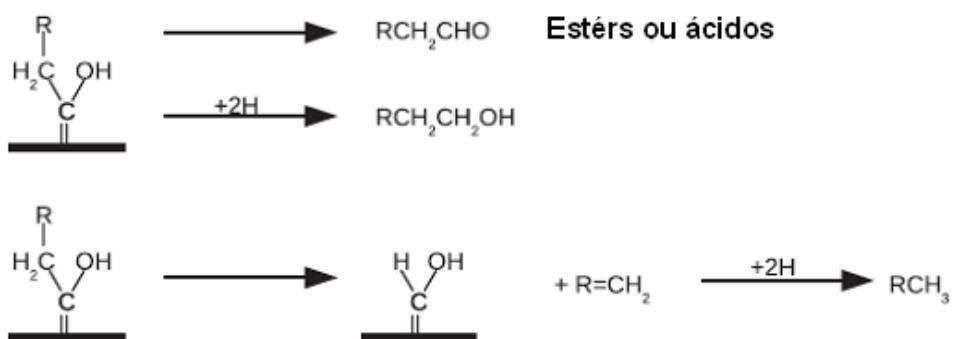


Figura 4 - Etapas do mecanismo enol para a síntese de Fischer-Tropsch.

Fonte: Ail e Dasappa, 2016 (Adaptado)

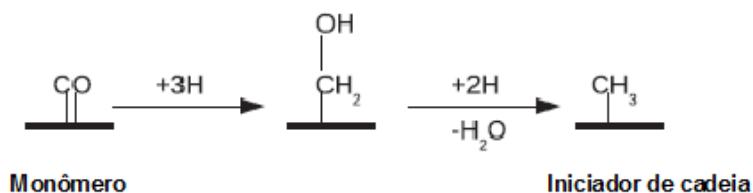
2.2.4 Mecanismo de Inserção de CO

Observado inicialmente por Pichler e Schulz (1970), este mecanismo é baseado em complexos organometálicos. A iniciação ocorre pela adsorção do monômero CO e o iniciador de cadeia é a espécie metil superficial (CH_3), formada de maneira distinta aquela apresentada no mecanismo alquil.

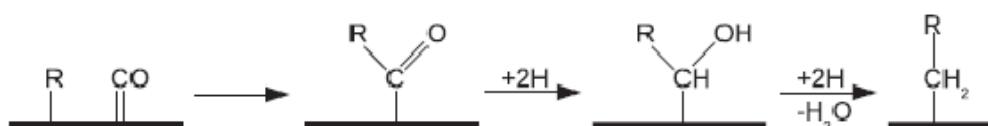
Neste mecanismo, o crescimento da cadeia ocorre pela inserção do monóxido de carbono na ligação metal-alquil. A hidrogenação e eliminação do oxigênio, em forma de água, resultante da reação com o hidrogênio adsorvido, reagido com o hidrogênio, leva ao crescimento das cadeias.

A formação de olefinas e parafinas ocorre de maneira semelhante ao proposto no mecanismo alquil. Quando a terminação ocorre pela adição do hidrogênio à espécie acilo, ou o β -hidrogenio é eliminado da espécie R-CHOH para formar a espécie enol de superfície (R=CH-OH), observamos a formação de aldeídos e álcoois. As etapas que compõem o mecanismo de inserção de CO estão descritas na Figura 5.

- Iniciação



- Propagação



- Terminação/dessorção



Figura 5 - Etapas do mecanismo de inserção de CO para a síntese de Fischer-Tropsch.

Fonte: Ail e Dasappa, 2016 (Adaptado)

2.3 Catalisadores de Fischer-Tropsch

O uso de catalisadores com boa atividade, estabilidade e seletividade é a principal maneira de obter uma faixa de produtos desejáveis. Um catalisador de FT ideal deve possuir elevada atividade para promover a conversão do CO em hidrocarbonetos superiores. Existem quatro metais de transição que possuem atividade de hidrogenação suficientemente elevada para sua utilização no processo de SFT – Ferro, cobalto, níquel e rutênio (AIL; DASAPPA, 2016).

O Ru é um dos catalisadores mais ativos para a SFT operando a baixas temperaturas e favorecendo a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. No entanto, este metal é extremamente caro, visto que se trata de um recurso natural limitado e, portanto, torna-se

inviável para uso industrial. O Ni possui elevada atividade de hidrogenação e seletividade à produção de metano, tornando-se indesejável o seu uso (JAHANGIRI et al., 2014). Portanto, Co e Fe são considerados os melhores metais para aplicação em processos de SFT em escala industrial.

2.3.1 Catalisadores de Ferro

Os catalisadores de ferro, que são utilizados em plantas SASOL e PetroSA na África do Sul, são os mais atrativos e flexíveis para aplicações industriais. Estes catalisadores produzem parafinas a temperaturas mais baixas, enquanto olefinas e álcoois são os principais produtos alcançados a temperaturas mais elevadas (CHENG et al., 2015).

O baixo custo e a grande disponibilidade desse metal fez com que ele fosse o mais comumente utilizado em processos FT. Além disso, eles permitem a utilização em diferentes razões de H₂/CO (0,5-2,5) (AIL; DASAPPA, 2016), entretanto, os catalisadores de ferro enfrentam problemas no que se refere à desativação devido ao efeito de oxidação pela água e têm a desvantagem de ativar a reação de deslocamento de agua (WGS). Esta reação consome CO e água formada pela reação SFT para produzir hidrogênio adicional, bem como o dióxido de carbono.

Muitos elementos tem sido investigados como possíveis promotores a fim de melhorar a atividade e seletividade a olefinas nos catalisadores de ferro, tais como potássio (DUAN et al., 2016), sódio (TORRES GALVIS et al., 2013), cobre (KIATPHUENGORN et al., 2014), manganês (DING et al., 2013) e zinco (GAO et al., 2016). O sódio tem sido proposto como eficiente alternativa para diminuir a seletividade do metano e favorecer o crescimento da cadeia, além de aumentar a relação olefina/parafina dos produtos. Li et al. (2001) estudaram a influência do Cu, Zn e K em catalisadores de ferro e descobriram que o Cu aumenta a redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄, favorecendo a dissociação de H₂. Estes promotores também ajudam a diminuir o tamanho final das partículas de óxido e das estruturas de carbeto de Fe formados durante a ativação com gás de síntese. Como resultado, Cu e K aumentam as taxas do SFT em catalisadores formados a partir de precursores de óxidos de Fe-Zn. Cu aumenta a produção de CH₄ e o conteúdo de parafina nos produtos de Fischer-Tropsch, em quanto a presença de K inibe esta produção.

Os catalisadores de ferro podem ser utilizados tanto de forma mássica quanto sobre suportes (CHENG et al., 2015). No entanto, os catalisadores em massa tornam-se mecanicamente instáveis quando ativados ou em SFT de alta temperatura. O suporte de espécies de ferro em suporte poroso leva a uma melhor estabilidade mecânica e uma utilização mais eficiente da fase ativa, resultando em uma maior atividade catalítica. O papel mais importante do suporte é manter o ferro altamente disperso em estado carbidizado durante a SFT.

Sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e SBA-15 têm sido estudadas como suporte para catalisadores de ferro (KIATPHUENGORN et al., 2014; CHENG et al., 2015; LOPEZ et al., 2016). A elevada área superficial e tamanho regular de mesoporos favorecem a reação de SFT, dado o fato de permitirem maior dispersão do ferro e acesso dos reagentes e produtos aos poros do catalisador.

2.3.2 *Catalisadores de Cobalto*

Os catalisadores de cobalto possuem uma elevada atividade e uma conversão de 60-70% combinado com uma elevada seletividade e estabilidade na síntese de hidrocarbonetos lineares. Devido à baixa atividade da reação WGS sobre catalisadores de cobalto, não há efeito da água na conversão do CO.

Os catalisadores de cobalto têm sua utilização restringida a baixas temperaturas, devido à formação excessiva de metano. Essa classe de catalisadores apresenta alta seletividade de metano e C₂-C₄ a temperaturas superiores a 250 °C. Entretanto em temperaturas inferiores a 200 °C, a seletividade a CH₄ são inferiores a 15% (LUQUE et al., 2012).

O catalisador de cobalto pode ser desativado pela oxidação do cobalto metálico ou perda de cobalto devido ao atrito (especialmente para reator trifásico de lama). A presença de água com alta pressão de vapor acelera a desativação do catalisador de cobalto suportado em Al₂O₃, devido à formação de óxidos (FU; LI, 2015). A regeneração do catalisador desativado pode ser feita sob um fluxo de hidrogênio. Este tratamento possibilita a eliminação os produtos adsorvidos na superfície do catalisador e a redução do óxido formado em seu correspondente metal ativo.

A promoção da atividade catalítica acontece pela adição de pequenas quantidades de metais nobres, que aumenta a taxa de conversão dos catalisadores à base de Co

(KANGVANSURA et al., 2014). Muitos estudos mostram que a introdução de um metal nobre, Ru (CORONEL-GARCÍA et al., 2015), Rh, Pt (JERMWONGRATANACHAI et al., 2014) e Pd (OSAKOO et al., 2014), tem forte influência na estrutura e dispersão das partículas de cobalto, nas taxas de reação e na seletividade. A incorporação desses metais pode resultar em fácil redução do cobalto, aumento da dispersão, aumento da resistência à desativação, formação de ligas metálicas, alta concentração de sítios ativos, atividade intrínseca pela modificação dos sítios de superfície e elevação da seletividade de hidrocarbonetos C_5^+ (PARNIAN et al., 2014).

A Tabela 1 fornece a comparação entre as principais características dos catalisadores a base de ferro e de cobalto.

Tabela 1 - Comparação das características principais dos catalisadores de cobalto e ferro na SFT

Parâmetro	Catalisador de Co	Catalisador de Fe
Temperatura de operação	190-240 °C Utilizado apenas em reatores LTFT Altas temperaturas provocam o aumento da seletividade de CH_4 e a desativação do catalisador	200-350 °C Flexibilidade e operação em reatores HTFT e LTFT
Gás alimentado	Syngas com razão $H_2:CO$ entre 2,0-2,3, devido a muito baixa atividade da reação WGS	Razão de $H_2:CO$ flexível entre 0,5-2,5, devido a alta atividade da reação WGS
Atividade	Mais ativo a uma conversão de CO mais elevada, logo, necessita de velocidades espaciais mais baixas	Mais ativo que o catalisador de Co em velocidades espaciais mais altas
Produtos	Os produtos primários são n-parafinas com produção baixa produção de α -olefinas Maior razão de produção de parafina/olefina $\alpha = 0,85-0,92$	n-parafinas como produtos primários com considerável produção de α -olefinas Razão de produção parafina/olefina mais baixa $\alpha = 0,65-0,92$
Plantas em operação	Shell Middle Distillate Synthesis,Oryx-GTL facility-Sasol	Sasol Slurry process (LTFT), Sasol-SAS (HTFT), Mossgass facility
Promotores	Metais nobres (Ru, Rh, Pt, Pd) Promotores óxidos (ZrO_2 , La_2O_3 , CeO_2)	Metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Ca)
Custo e durabilidade	Tempo de vida longo, mais caro	Menor tempo de vida, mais barato

Fonte: Ail e Dasappa, 2016 (Adaptado).

2.4 Reatores de Fischer-Tropsch

A forte relação entre o catalisador FT e o reator catalítico resulta na concepção de vários tipos de reatores para este sistema de reação multiproduto. Existem duas classes principais de reatores que operam na SFT, de acordo com o tipo de catalisador e as condições em que são processadas as reações.

A primeira classe são os reatores que podem ser utilizados no processo LTFT. São eles:

- Reator tubular de leito fixo;
- Reator de leito de lama.

A segunda classe de reatores refere-se aqueles utilizados em processos HTFT:

- Leito fluidizado circulante;
- Leito fluidizado turbulento.

Os catalisadores de ferro são utilizados nos reatores que operam em modo HTFT e fornecem como produtos gasolina e olefinas lineares de baixo peso molecular. Os processos LTFT, por sua vez, podem utilizar catalisadores de ferro e cobalto na produção de parafinas lineares de alto peso molecular (STEYNBERG et al., 2004). Os principais tipos de reatores utilizados na SFT estão ilustrados na Figura 6.

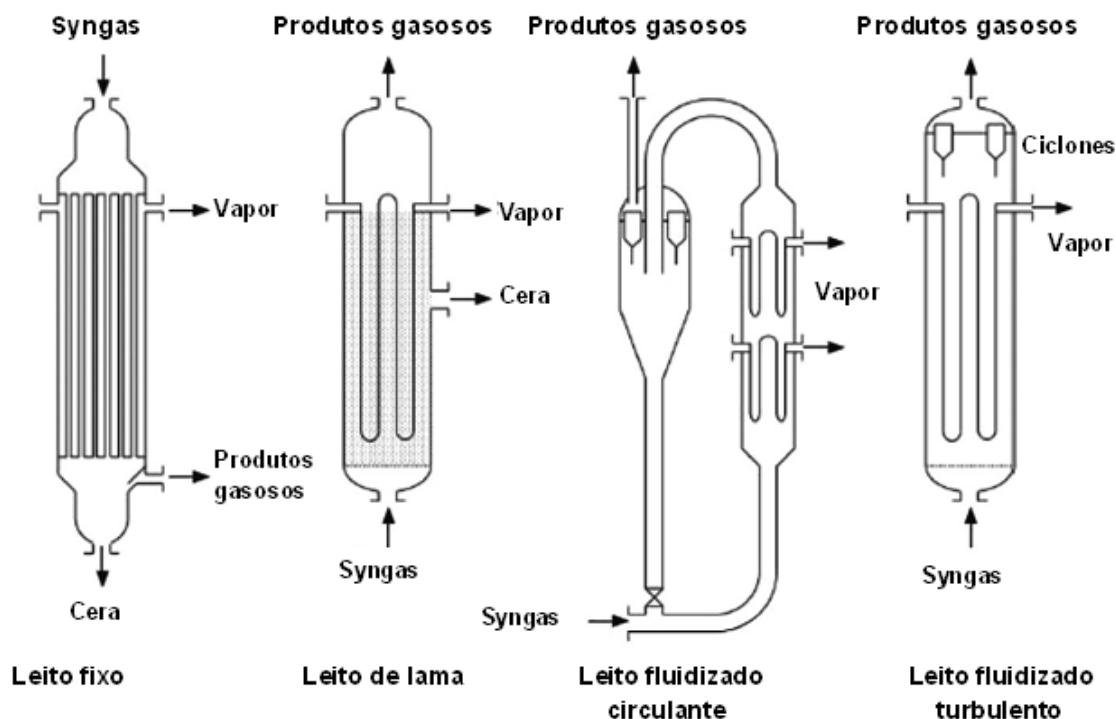


Figura 6 - Principais reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch.

Fonte: Ail e Dasappa, 2016 (Adaptado)

2.4.1 Reator tubular de leito fixo

O tipo mais comum de reator de leito fixo é reator multitubular (STEYNBERG et al., 2004). Este tipo de reator é utilizado quando deseja-se obter, como produto reacional, parafinas lineares.

O reator multitubular de leito fixo consiste em um casco, dentro do qual existe um feixe de tubos empacotados com catalisador. O mesmo apresenta elevada eficiência na transferência do calor gerado pelo meio reacional e é capaz de operar com temperaturas próximas a 220 °C e pressão de 25 bar (ESPINOZA et al., 1999).

Outra vantagem dos reatores de leito fixo multitubulares é a facilidade em separar a cera do catalisador, uma vez que os produtos de cera pesada escorrem pelo leito e são recolhidos na parte inferior do reator.

2.4.2 *Reator de leito de lama*

Segundo Swart e Krishna (2002), o reator de leito de lama permite um melhor controle de temperatura e é menos problemático que o reator de leito fixo.

Nesses reatores, a reação ocorre em baixas temperaturas, que variam entre 200-250 °C e pressões igualmente baixas, na faixa de 20-30 bar. No presente sistema, o gás de síntese é borbulhado em uma fase líquida, onde o catalisador está disperso em produtos resultantes da SFT.

Entre as vantagens do reator de leito de lama, estão a alta transferência de calor, controle de temperatura eficiente, facilidade de remoção e adição de catalisadores e design simplificado. Os hidrocarbonetos leves (gasosos) são removidos pelo topo do reator, enquanto os produtos não voláteis (maior peso molecular) devem ser separados do catalisador, por meio de um sistema de filtração.

2.4.3 *Reator de leito fluidizado circulante*

O reator de leto fluidizado circulante, utilizado inicialmente na década de 1950 na planta de Sasolburg, era operado a cerca de 340 °C e 20 bar. Nesse sistema, onde o catalisador disperso em uma fase densa fluidizada flui para baixo pelo tubo vertical e tem sua velocidade controlada por válvula, a conversão foi de aproximadamente 80-90%. O sistema de troca térmica consegue remover cerca de 40% do calor de reação e o restante é absorvido pelo gás de alimentação e pelos produtos (STEYNBERG et al., 2004).

Neste tipo de reator, o catalisador é arrastado por uma alta velocidade de fluxo de gás através de um reator ascendente. O catalisador é separado do efluente por ciclones e retorna para a entrada do reator (KRISHNA; SIE, 2000).

2.4.4 Reator de Leito fluidizado turbulento

Operando com temperaturas e pressões próximas às usadas no reator de leito fluidizado circulante, o reator de leito fluidizado turbulento consiste em um reator de leito fluidizado convencional, que também faz uso de catalisadores a base de ferro.

Esse reator é composto por um distribuidor de gás na entrada do reator e, logo após, o leito fluidizado contendo o catalisador, uma serpentina para resfriamento do leito e os ciclones para separar o catalisador da corrente gasosa de produtos (STEYNBERG et al., 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Lista de reagentes

- Tetraetilortosilicato (TEOS) - ALDRICH, 98%
- Ácido Clorídrico (HCl) – Vetec, 37%
- Pluronic 123 (P123) – ALDRICH
- Nitrato de Cobalto Hexahidratado – Vetec, 98%
- Sílica aerosil 200;
- Silicato de Sódio - Vetec, 51,18 % de SiO₂; 46,69 % de Na₂O
- Hidróxido de Trimetil amônio (TMAOH) – Vetec, 98%
- Brometo Cetiltrimetilamônio (CTMABr) - Vetec, 98%
- Ácido Acético – Vetec, 99,7%
- Nitrato de Cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O) – Vetec, 98%
- Cloreto de Rutênio (RuCl₃.H₂O) - Vetec; 99%
- Água destilada

3.2 Síntese da peneira molecular SBA-15

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e foi baseada na metodologia descrita por Zhao et al. (1998), utilizando-se uma mistura reacional com composição molar:

1,0 SiO₂: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H₂O.

Inicialmente, dissolveu-se 2,45 g do surfactante Pluronic P123 (P123, EO20PO70EO20, Aldrich) em uma solução contendo 14,09 g de HCl sob agitação, a uma temperatura de 35 °C, por 4 h até a total dissolução do pluronic. Na sequência, adicionou-se o 5,32 g de TEOS (tetraetilortosilicato) e a síntese permaneceu sob agitação e aquecimento a 35 °C por 24 horas. A quantidade total de água adicionada ao sistema foi de 79,55 mL. O material foi levado para tratamento hidrotérmico em estufa, em cadinho de teflon envolvido em uma autoclave de aço

inoxidável, a 100 °C por um período de 48 horas. O material obtido, que apresentou pH próximo a 1, foi filtrado e lavado com água destilada. Em seguida foi seco a 60 °C por 24 horas. O material foi calcinado em mufla, para a remoção do direcionador (P123), a 550 °C com rampa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 7 horas.

3.3 Preparação do catalisador Co/SBA-15

O cobalto foi depositado sobre o suporte SBA-15 via impregnação húmida, por meio de uma solução aquosa de nitrato de cobalto 0,1 mol.L⁻¹ (Co(NO₃)₂.6H₂O, Vetec) para se obter um valor nominal com concentração de 20% em peso de cobalto. A massa de SBA-15 foi adicionada à solução de nitrato de cobalto sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 min. A mistura foi então seca a 100 °C por um período de 24 horas. O material sólido foi calcinado a partir da temperatura ambiente até 200 °C sob atmosfera de nitrogênio com vazão 100 mL.gcat⁻¹.min⁻¹, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Após este período, o fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético e a amostra foi aquecida novamente de 200 até 450 °C permanecendo nesta temperatura por 2 horas. O catalisador obtido foi designado como Co/SBA-15.

3.4 Síntese da peneira molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada no LABNOV/UFCG, baseada na patente de Melo et al. (2010). Para a síntese foi preparada uma solução com 73,19 mL de água, 14,55 g de Sílica Aerosil 200 e 5,31 g de sódio (silicato de sódio), com agitação constante e temperatura compreendida entre 55 e 60°C. A mistura resultante foi agitada até a completa homogeneidade, por um período de 2 horas. Após este período adicionou-se uma solução contendo 7,55 g do agente direcionador de estrutura, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), à temperatura ambiente e sob agitação por um período de 1 hora.

A composição molar do gel foi de:



O gel obtido foi introduzido em um frasco de teflon com tampa, e este inserido em uma autoclave de aço inox e aquecido à temperatura de 100°C em estufa, durante um período de 7 dias, controlando-se o pH do gel a cada 24 horas para 9-10 com ácido acético, até que o mesmo atingisse a estabilidade. O sólido final foi separado do sobrenadante por filtração, lavado com água deionizada e depois foi seco em estufa por 24 h, à 100 °C. A remoção do direcionador de estrutura (CTMABr) foi feita por calcinação em mufla, à 600 °C, com rampa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 7 h.

3.5 Preparação do catalisador Co/Ru/MCM-41

A preparação do catalisador foi baseada na metodologia descrita por Rodrigues et al. (2012). A deposição do metal com percentual de 20 % de cobalto sobre o suporte MCM-41 foi realizada por meio de impregnação úmida. Para isto, foi utilizada uma solução aquosa de 0,1 mol.L⁻¹ de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O), sob agitação contínua à temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, à 95 °C por 24 horas.

Após a impregnação dos catalisadores com o sal precursor (nitrato de cobalto), estes foram submetidos a um processo de calcinação, cujo objetivo foi decompor o sal precursor de cobalto em óxido de cobalto sobre a superfície do suporte.

O processo de calcinação envolveu duas etapas. A Etapa I consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após este período, o fluxo de nitrogênio (Etapa II) foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida à 2 °C/min de 200 até 450 °C permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

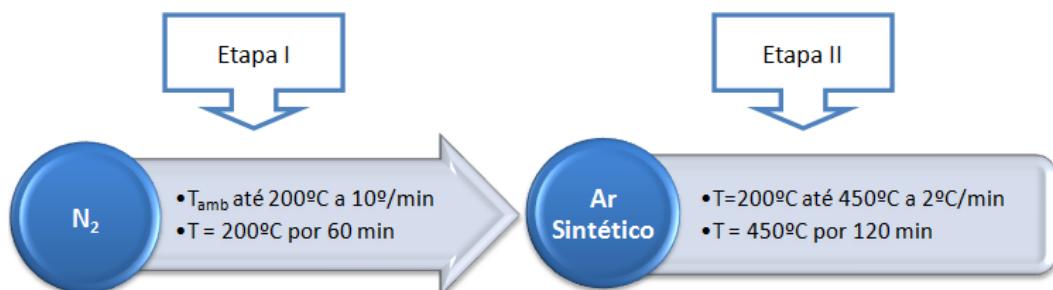


Figura 7 - Diagrama do processo de calcinação

A deposição do rutênio com percentual de 0,5 % sobre o catalisador Co/MCM-41 foram realizada por meio de co-impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1 mol.L⁻¹ de cloreto de rutênio (RuCl₃xH₂O), sob agitação contínua à temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, à 95 °C por um período de 24 horas. Após a co-impregnação do catalisador Co/MCM-41 com o promotor cloreto de rutênio (RuCl₃xH₂O), este foi submetido a um processo de calcinação, semelhante ao processo de calcinação utilizado no catalisador Co/MCM-41, descrito anteriormente. O catalisador obtido foi denominado de catalisador Co/Ru/MCM-41.

3.6 Caracterização dos sólidos

Difração de Raios X (DRX) - Utilizou um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2 θ variando de 0,5° à 10°. Para os catalisadores a variação 2 θ se deu de 20° a 80°. Os ensaios foram realizados no LABNOV pertencente à UFCG.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As amostras foram analisadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, a fim de investigar a morfologia dos materiais, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Quanta 450 FEG-FEI. As amostras em forma de pó foram revestidas com uma fina camada de ouro por pulverização e fixadas a um porta-amostra por uma fita de carbono.

Adsorção Física de N₂ - Para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. A adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas no intervalo de pressão relativa (P/P₀) entre 0,06 e 0,98. As áreas superficiais específicas (S_{BET}) foram calculadas pelo método de BET. O volume médio de poros (V_P) e diâmetro médio de poros (D_P) foram calculados pelo método BJH. Esta caracterização foi realizada no LABNOV, UFCG.

Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) - A análise de óxidos presente no catalisador foi determinada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

Redução à Temperatura Programada (RTP) - A amostra do catalisador calcinado sob fluxo de nitrogênio e ar sintético foi caracterizada por RTP usando um equipamento Micrometrics ChemiSorb 2720 com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema sob fluxo de H₂ e N₂ (5% de H₂). Aproximadamente 20 mg de catalisador foram submetidos a um processo de pré-tratamento que consistia em aquecer a amostra a partir da temperatura ambiente até 200 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e manter esta temperatura durante 1 h sob um fluxo de N₂ (30 ML.min⁻¹). Em seguida o fluxo de gás foi trocado por 5 % H₂ a 30 mL.min⁻¹ e a amostra foi aquecida de 20 °C a 1000 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) - As análises foram realizadas em equipamento modelo JEOL JEM-1200 EX, marca ultramicron aradilte Sorvall MT 5000 com a técnica de incorporação em resina Araldite.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) - Esta técnica é utilizada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nos materiais, podendo utilizar a faixa de varredura de baixo, médio e alto comprimento. Na obtenção do infravermelho foi utilizado o Equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer. A análise foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) pertencente a UFCG.

3.7 Teste Catalítico

O ensaio de atividade catalítica foi realizado no Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos (NADP) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará (UFC). Para tal, foi utilizado um reator de leito de lama, modelo PARR 4648, envolvido em uma manta térmica, utilizando 2,0 g de catalisador e 250 mL de hexadecano, utilizado como fase líquida inerte. O gás de síntese foi preparado misturando H₂ e CO utilizando dois controladores de fluxo mássico (Alborg GFC-17) para obter duas razões molares distintas de H₂:CO, 1:1 e 2:1, alimentado em batelada.

O reator é equipado com um sistema de agitação de acoplamento magnético, que permite a recirculação da fase gás através do leito de lama, e foi ajustado para 700 rpm.

O sólido foi ativado *in situ*, utilizando o gás de síntese e as condições de reação (240 °C e 20 atm) durante 4 horas, depois de atingida a temperatura reacional.

A faixa de pressão e temperaturas utilizadas neste trabalho foram reportadas como sendo ótimas para produção de hidrocarbonetos utilizando reator de leito de lama (FARIAS et al., 2010). Tais condições aproximam-se também daquelas utilizadas industrialmente para processo LTFT. Os parâmetros catalíticos foram variados a pressões totais de 20-30 atm e temperaturas de 240-270 °C, no caso do catalisador Co/SBA-15, e de 200-270 °C no caso do Co/Ru/MCM-41, conforme descrito na Tabela 2, e a razão de alimentação H₂:CO de 1:1 e 2:1.

Tabela 2 - Condições de operação do reator para realização dos testes catalíticos

Corridas	Co/SBA-15		Co/Ru/MCM-41	
	T (°C)	P (atm)	T (°C)	P (atm)
1	240	20	240	20
2	270	30	270	30
3	255	25	255	25
4	270	20	270	20
5	240	30	200	20

O gás efluente do reator foi analisado em linha por um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com detector de ionização em barreira (BID), acoplado a uma coluna do tipo Carboxen 1006 PLOT (30m x 0,32 mm I.D. x 15 µm D.F.) e um detector de ionização em chama (FID), com coluna capilar tipo SH-Rtx-1 (30 m x 0,25 mm I.D. x 0,25 µm D.F.). Nesta etapa de análise o injetor encontrava-se a uma temperatura de 100 °C e uma pressão de 50 kPa, a coluna inicialmente estava a uma temperatura de 30 °C e permaneceu nesta temperatura por 1 min. Após esse tempo a temperatura foi elevada a 120 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo assim por 3 min.

Os produtos líquidos foram identificados por cromatografia em fase gasosa em um equipamento modelo Thermos Trace GC Ultra, equipado com um detector de ionização em chama (FID) e coluna tipo OV-1 (30 m x 0,53 mm I.D. x 0,10 µm D.F.). A análise foi realizada com o injetor a uma temperatura de 230 °C e uma vazão de 10 mL/min. O detector estava

inicialmente a uma temperatura de 37 °C e permaneceu por 3 min, após esse tempo foi elevada a 150 °C a uma taxa de 10 °C/min e assim permaneceu por 1 min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O CARALISADOR Co/SBA-15

4.1 Difração de raios X

Os difratogramas a baixo e alto ângulo para o catalisador Co/SBA-15 são apresentados na Figura 8.

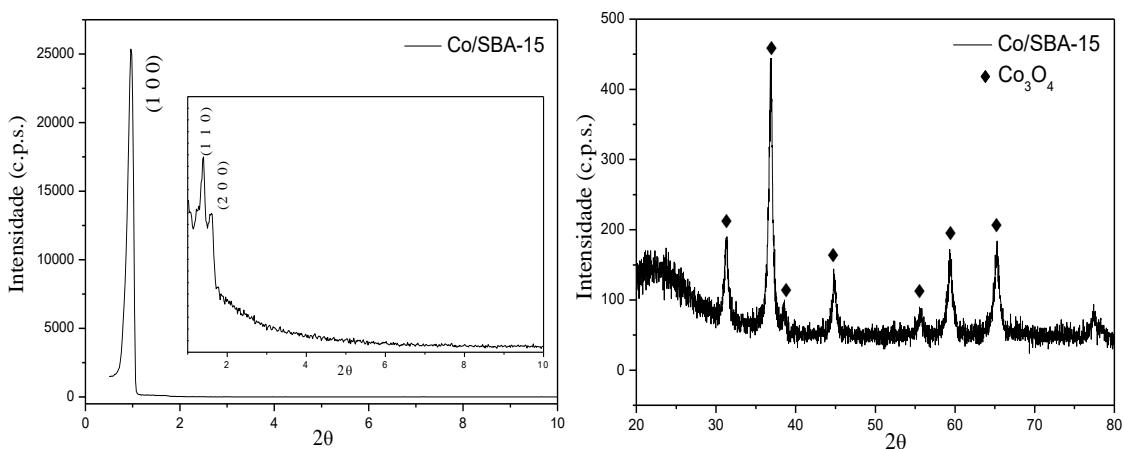


Figura 8 - Difratogramas de raios X, baixo (esquerda) e alto (direita) ângulo, do catalisador Co/SBA-15

Pode-se observar que o catalisador Co/SBA-15 apresentou três picos de reflexão em 2θ iguais a $0,95^\circ$, $1,4^\circ$ e $1,6^\circ$, referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), característicos da estrutura mesoporosa bidimensional com simetria $P6mm$. De acordo com estudos realizados por ZHAO et al, (1998), a presença desses três picos caracteriza a formação da peneira molecular SBA-15 e representam uma estrutura hexagonal bem ordenada.

O DRX a alto ângulo forneceu picos de difração em 2θ igual a $31,3^\circ$, $36,9^\circ$, $38,5^\circ$, $44,8^\circ$, $55,7^\circ$, $59,4^\circ$ e $65,2^\circ$, que são atribuídos aos planos (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) que, segundo a ficha cristalográfica nº 65-3103 do JCPDS (*International Centre of Powder Diffracton Standards*), refere-se as fases cristalinas do óxido de cobalto, decorrente da decomposição do nitrato de cobalto utilizado na síntese do material .

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura SBA-15 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios X, sendo calculado pela Eq. 10 (BECK et al., 1992).

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

$d(hkl)$ = distância interplanar relativa ao plano (100)

a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa

A distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela Lei de Bragg, representada pela Eq. 11:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2d_{(100)} \text{sen } \theta \quad (11)$$

$\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ = comprimento de onda para o CuK α = 1,5418 Å.

O diâmetro médio de partícula foi calculado utilizando a Eq. de Scherrer, descrita na Eq. 12. A estimativa foi feita baseada no pico de difração $2\theta = 36,9^\circ$, referente ao plano (311) (LI et al., 2016).

$$D_{311} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (12)$$

Onde:

D - diâmetro médio das partículas

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética (CuK α = 1,5418 Å)

θ - ângulo de difração

β - largura na metade da altura do pico de difração

A partir dos difratogramas, foi possível calcular o parâmetro de rede a_0 do arranjo hexagonal mesoporoso da estrutura da SBA-15, o espaço interplanar d_{100} e o diâmetro médio de partícula dos cristais de Co_3O_4 . Os parâmetros cristalográficos obtidos a partir da difração de raios X encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos para o catalisador Co/SBA-15.

Parâmetro	2θ	d (nm)	a_0 (nm)	$D_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ (nm)
Co/SBA-15	0,95	9,25	10,68	14,05

De acordo com os valores obtidos na Tabela 3, observa-se que o catalisador sintetizado apresentou valores de espaço interplanar e parâmetro de cela unitária em concordância com os da literatura (ZHAO et al. 1998). As partículas de Co_3O_4 apresentaram diâmetro semelhante ao reportado por Li et al. (2016) para o Co/SBA-15, que sugere que o Co_3O_4 tem diâmetro de partícula em na faixa de 14 ± 1 nm.

4.2 Análise química através do espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise química da amostra do catalisador Co/SBA-15.

Tabela 4 - Composição química da amostra de SBA-15 e do catalisador Co/SBA-15.

Amostras	SiO_2 (%)	Co_2O_3 (%)	Outros (%)
SBA-15	99,3	-	0,7
Co/SBA-15	72,8	27,1	0,1

Os resultados de composição química da amostra de catalisador mostraram que o processo de impregnação do cobalto sobre o suporte SBA-15 foi efetivo, sendo possível observar a presença de óxido de cobalto (Co_2O_3) presente na amostra, com uma taxa de 27 % de massa de Co sobre o suporte, confirmando os resultados encontrados na análise de DRX.

Os elementos com baixos teores na composição do suporte não provocam mudanças consideráveis nos materiais, sendo consideradas impurezas oriundas dos reagentes utilizados na preparação dos materiais.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a amostra de SBA-15 sintetizada são apresentadas na Figura 9.

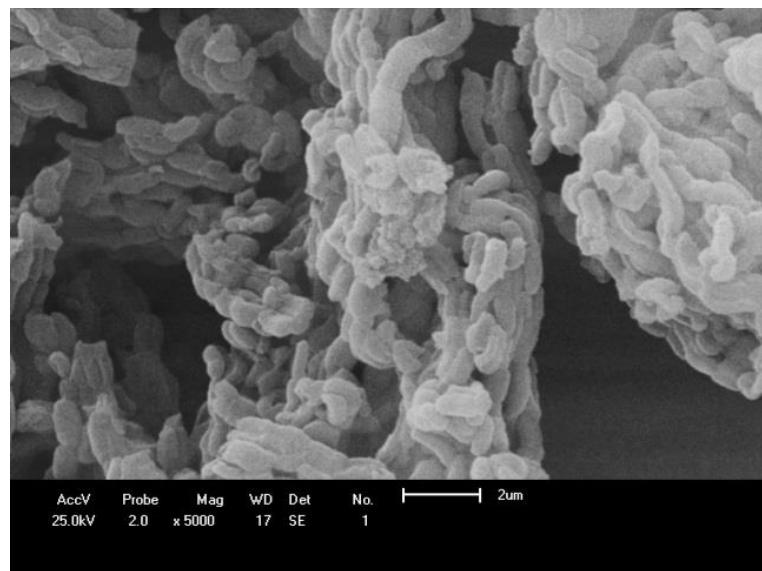


Figura 9 - Imagens obtidas por MEV para a peneira molecular SBA-15, com magnitude de 5000x.

Para a amostra de SBA-15, observa-se que fibras de sílica com dimensões micrométricas são formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas submicrométricas, dando o aspecto de “colares de contas entrelaçados”, estruturas similares às encontradas na literatura (KATIYAR et al., 2006; MEYNEN et al. 2009).

4.4 Adsorção física de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C referente a peneira molecular SBA-15 é apresentada na Figura 10.

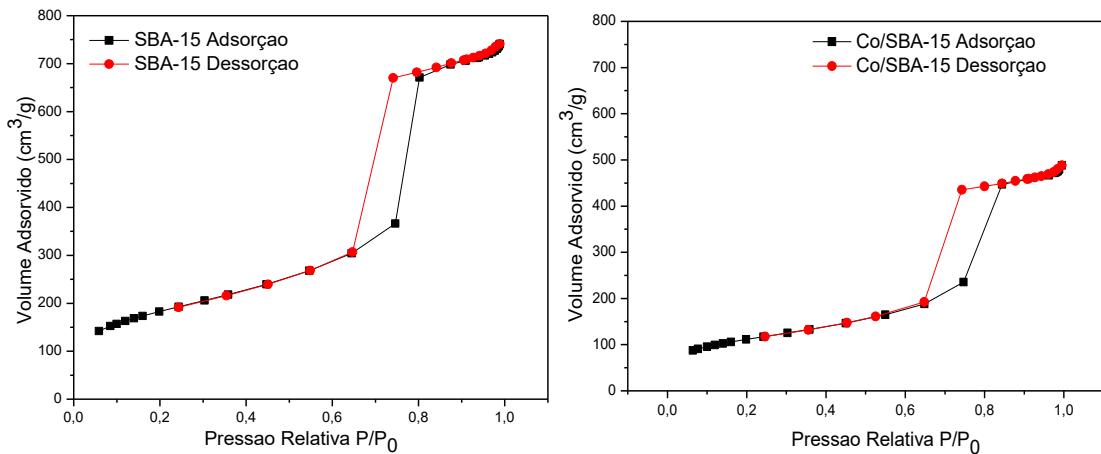


Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção da peneira molecular SBA-15 (esquerda) e do catalisador Co/SBA-15 (direita)

De acordo com a definição da IUPAC as isotermas apresentadas podem ser classificadas como isoterma do tipo IV e histerese tipo H1 característica de materiais mesoporosos. Três regiões podem ser distinguidas: na primeira região, com baixa pressão, ($P/P_0 < 0,6$), a adsorção ocorre na monocamada, na segunda região, de $P/P_0 = 0,6$ a $0,9$ ocorre a condensação capilar, característico de materiais mesoporosos. E a terceira região, em alta pressão ($P/P_0 > 0,9$), é referente à adsorção das multicamadas da superfície externa (SCHMIDT et al., 1995).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das propriedades texturais das amostras sintetizadas a partir da variação da temperatura de envelhecimento da rota convencional de síntese.

Tabela 5 - Propriedades texturais das amostras de SBA-15 e Co/SBA-15.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (nm)	e (nm)
SBA-15	660	1,16	7,2	2,88
Co/SBA-15	402	0,77	7,8	-

onde: S_{BET} : área superficial calculada pelo método BET; V_p : Volume médio de poros calculado pelo método BJH; d_p : Diâmetro médio de poros calculado pelo método BJH; e : espessura de parede calculado pela diferença entre o parâmetro de rede a_0 (obtido por DRX) e o diâmetro de poros (d_p).

Os resultados apresentados na Tabela 5 revelam que catalisador Co/SBA-15 apresentou volume médio de poros de $0,77\text{ cm}^3\text{.g}^{-1}$, área superficial de $402\text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ e diâmetro médio de

poros de 7,8 nm. Através dos resultados do catalisador Co/SBA-15 observa-se uma diminuição dos valores de volume médio de poro (V_p) e da área superficial específica (S_{BET}) em comparação com o suporte SBA-15. Esse fato é devido o preenchimento parcial dos poros do suporte com as espécies de óxidos de cobalto, semelhante ao que foi observado por Yang et al. (2017).

4.5 Redução à temperatura programada (RTP)

A Figura 11 apresenta o perfil de Redução à Temperatura Programada (RTP) do catalisador Co/SBA-15 avaliado na síntese de Fischer-Tropsch.

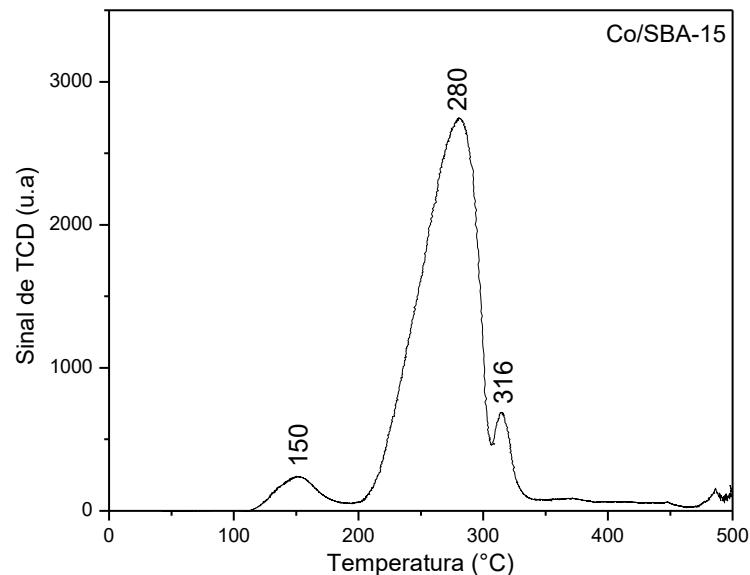


Figura 11 - Perfil de RTP do catalisador Co/SBA-15

Analizando o perfil de RTP do catalisador verifica-se a presença de três picos de redução localizados aproximadamente em 150 °C, 280 °C e 316 °C, indicando a redução de diferentes espécies a essas temperaturas. O primeiro pico de redução, a 150 °C, pode ser atribuído à decomposição do nitrato de cobalto remanescente no catalisador após o processo de calcinação do catalisador com N₂ e ar sintético. O segundo, a 280 °C, pode ser atribuído à redução dos diferentes óxidos de cobalto Co₃O₄ e Co₂O₃ em duas fases (CoO e Co⁰). O terceiro pico, a 316 °C, pode ser atribuído à redução de silicatos de cobalto pouco redutíveis (Co₂SiO₄) formado

devido a uma forte interação entre o cobalto e a sílica do suporte SBA-15 (RODRIGUES et al., 2013; XIONG et al., 2008).

4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 12 apresenta imagens obtidas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do catalisador Co/SBA-15 após o processo de redução.

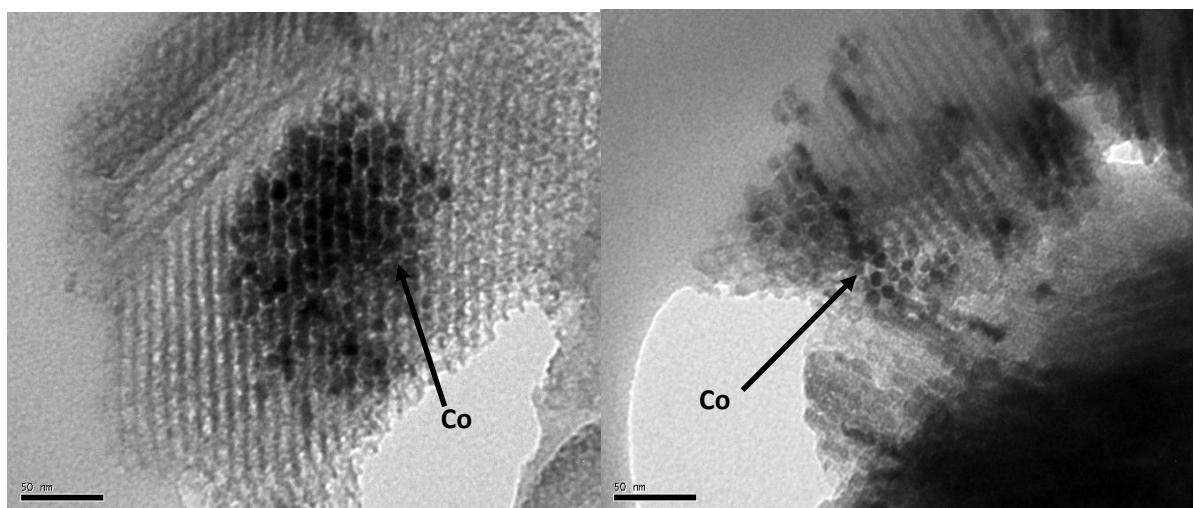


Figura 12 - Imagens de MET do catalisador Co/SBA-15

Pode-se observar um arranjo hexagonal 2D ordenado de mesoporos, que está de acordo com padrões de DRX e os resultados obtidos com as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, com presença de pequenas manchas escuras, marcadas com setas pretas, dispersas na estrutura. Estes resultados corroboram com afirmações anteriores de que a estrutura do suporte SBA-15 não foi danificada após os processos de impregnação de nitrato de cobalto e calcinação com N₂, ar sintético e H₂.

As pequenas manchas escuras correspondem a partículas de cobalto reduzidas e aglomeradas em forma de ilhas e revelam que tais partículas foram distribuídas no interior dos poros do suporte SBA-15. No entanto, pode-se observar que nem todos os canais nesta amostra são preenchidos com partículas de cobalto. Por fim, é difícil obter o tamanho de partícula de cobalto das micrografias de MET, devido ao contraste entre o metal e o suporte não é

suficientemente claro. Tais resultados estão em concordância com a literatura (RODRIGUES et al., 2013; SOUSA et al., 2011; XIONG et al., 2008).

4.7 Teste catalítico

Os dados dos testes catalíticos para o catalisador FTS estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Teste catalítico para o catalisador Co/SBA-15

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	H ₂ :CO (mol/mol)	C ₁ (% wt)	C ₂ -C ₄ (% wt)	C ₅ -C ₉ (% wt)	C ₁₀₊ (% wt)
240	20	1,0	0,8 ± 0,3	11,1 ± 0,5	53,6 ± 1,0	34,6 ± 0,7
240	30	1,0	17,6 ± 0,7	37,1 ± 0,5	35,2 ± 0,7	10,2 ± 0,5
255	25	1,0	7,4 ± 0,5	37,2 ± 0,5	53,5 ± 0,7	2,0 ± 0,3
270	20	1,0	20,8 ± 0,7	37,9 ± 0,5	38,2 ± 0,7	3,1 ± 0,3
270	30	1,0	5,5 ± 0,5	28,8 ± 0,5	50,2 ± 1,0	15,5 ± 0,5
240	20	2,0	1,5 ± 0,3	11,4 ± 0,7	54,4 ± 1,0	32,7 ± 0,7
240	30	2,0	2,1 ± 0,5	4,4 ± 0,5	75,3 ± 1,0	18,2 ± 0,5
255	25	2,0	23,4 ± 0,7	48,7 ± 0,7	24,2 ± 0,7	3,7 ± 0,3
270	20	2,0	23,4 ± 0,7	48,7 ± 0,7	20,2 ± 0,5	7,7 ± 0,3
270	30	2,0	26,9 ± 0,7	59,1 ± 1,0	10,7 ± 0,5	3,2 ± 0,3

As parafinas leves e os hidrocarbonetos na faixa de C₅₋₉ foram os principais produtos de FTS para o catalisador Co/SBA-15, tendo forte influência das condições da reação e dependendo significativamente da razão de alimentação de hidrogênio com monóxido de carbono.

Observou-se uma conversão total de CO em hidrocarbonetos. Este fato foi obtido devido ao baixo fluxo que foi utilizado, que visava ter uma alta conversão de CO e devido à alta

atividade do catalisador (Tabela 6). A atividade do catalisador Co/SBA-15 foi maior do que outros catalisadores que utilizaram condições de síntese semelhantes às utilizadas neste trabalho, que apresentaram conversão de 30 a 60% (SOUSA et al., 2011; CRUZ et al., 2015, 2017). É relevante notar que a conversão aqui observada é maior do que a conversão atingida quando pequenos reatores tubulares diferenciais são usados para teste catalítico porque foi utilizada uma maior quantidade de catalisador e a configuração do reator permitiu a recirculação do gás através do leito de lama contendo o catalisador.

O catalisador produziu uma maior quantidade de hidrocarbonetos C_{5+} à baixa temperatura (240 °C) e baixa pressão (20 atm). A quantidade de hidrocarbonetos C_{10+} foi maior a baixa relação H₂:CO, onde uma concentração mais baixa de hidrogênio estava presente no meio de reação, corroborando o papel de hidrogênio como reagente e como agente de transferência de cadeia.

Uma redução no teor de C_{5+} e um aumento significativo de metano foram observados quando a relação H₂:CO, temperatura e pressão aumentaram. Novamente, a redução do comprimento da cadeia hidrocarbonada foi marcada pelo aumento da concentração de hidrogênio e da temperatura de reação. Sob tais condições, a reação de transferência de cadeia que interrompe a propagação de unidades -CH₂- aumenta, resultando em hidrocarbonetos com baixo peso molecular.

A supressão significativa do metano e a boa seletividade em relação aos produtos C_{5+} exibidos pelo catalisador confirmam o papel desempenhado pelo suporte da SBA ao proporcionar elevada conversão de CO em hidrocarbonetos e alta seletividade ao catalisador de cobalto. O desempenho do catalisador na produção de hidrocarbonetos pesados (C_{10+}) pode estar relacionado à área superficial mais elevada e ao diâmetro médio dos poros do catalisador, que permitiu o crescimento da cadeia hidrocarbonada.

Tabela 7 - Características dos produtos líquidos (C₅₊)

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	H ₂ :CO (mol/mol)	Ramificados (%)	Olefinas (%)
240	20	1,0	14,8 ± 0,7	18,4 ± 0,8
240	30	1,0	16,3 ± 1,0	12,0 ± 0,5
255	25	1,0	13,9 ± 0,5	13,3 ± 0,5
270	20	1,0	15,1 ± 0,8	9,8 ± 0,5
270	30	1,0	14,2 ± 0,5	15,3 ± 0,7
240	20	2,0	14,4 ± 0,5	10,8 ± 0,5
240	30	2,0	9,8 ± 0,5	5,2 ± 0,5
255	25	2,0	11,4 ± 0,5	6,7 ± 0,5
270	20	2,0	11,6 ± 0,5	4,5 ± 0,5
270	30	2,0	11,2 ± 0,5	4,7 ± 0,5

A síntese de Fischer-Tropsch utilizando o reator de lama apresentou maior seletividade em relação aos hidrocarbonetos C₅₊ (87,1%), maior produção de olefinas (10,8%) e menor geração de metano (1,5%) quando comparado ao uso de um reator tubular sob operação semelhante condição e catalisador, o que resultou em uma seletividade de 75,9% em relação aos hidrocarbonetos C₅₊, 0,4% da produção de olefinas e 16,9% da produção de metano (KIM et al., 2016). O trabalho realizado por MARTÍNEZ et al. (2003), com um catalisador Co/SBA-15 em reator tubular, também apresentou menor seletividade C₅₊ (64,7%), mas com produção semelhante de olefinas (10,5%).

Foi relatada alta seletividade de metano para catalisadores Co de baixa carga apresentando alta dispersão e baixa redutibilidade (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984). A causa foi atribuída à presença de óxidos de cobalto não reduzidos que catalisam a reação *water gas shift* (WGS) e favorecem as reações de hidrogenação. O catalisador aqui estudado não foi ativo para a reação WGS e apresentou baixa seletividade de metano, indicando que continha um baixo teor de óxidos de cobalto não reduzidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O CARALISADOR Co/Ru/MCM-41

5.1 Difração de raios X

Os difratogramas a baixo e alto ângulo para o catalisador Co/Ru/MCM-41 estão apresentados na Figura 13.

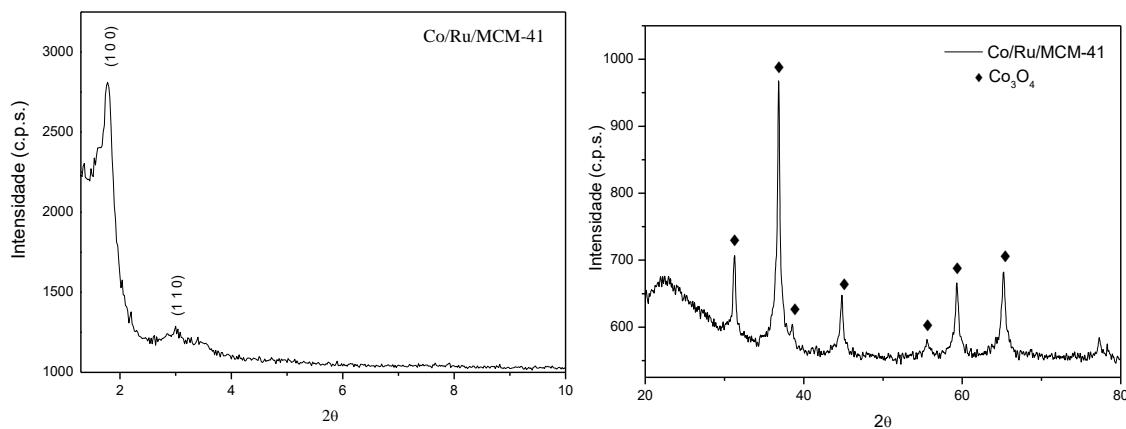


Figura 13 - Difratogramas de baixo (esquerda) e alto (direita) ângulo do catalisador Co/Ru/MCM-41

A partir da Figura 13, foi possível observar que a obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi efetiva. O difratograma mostrou reflexões correspondentes aos planos de Miller (1 0 0) e (1 1 0) devido aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal formando um arranjo ordenado (YANG et al., 2010; LIOU, 2011). Além disso, as presenças destas reflexões indicam que não houveram mudanças significativas na estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41, após o processo de impregnação e calcinação do catalisador Co/Ru/MCM-41.

O difratograma a alto ângulo do catalisador Co/Ru/MCM-41, Figura 6, apresentou picos em valores de 2θ iguais a $31,3^\circ$; $36,8^\circ$; $44,9^\circ$; $55,6^\circ$; $59,3^\circ$; $65,2^\circ$, referentes aos planos de reflexão: (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0), indicando a presença do Co_3O_4 , confirmado a partir da ficha catalográfica (JCPDS: 65-3103) (ZHAO et al., 2015).

Segundo MOSAYEBI & HAGHTALAB (2015), o óxido de Rutênio (RuO_2) pode ser observado com a presença de dois picos de difração, com valores 2θ iguais a $28,0^\circ$, $35,1^\circ$ e

54,3°. Para o catalisador sintetizado, tais picos não foram observados. Este fato aconteceu devido a pequena quantidade de rutênio impregnado na peneira molecular MCM-41.

O parâmetro do arranjo hexagonal (a_0) para o catalisador foi calculado pela Eq. 10. Esse parâmetro é determinado com base na reflexão do plano (1 0 0) que é o pico mais intenso do material mesoporoso MCM-41, onde o espaço interplanar d_{100} foi obtido a partir da equação de Bragg (Eq. 11), descrita anteriormente. O diâmetro médio de partícula foi calculado utilizando a Equação de Scherrer (Eq. 12). A estimativa foi feita baseada no pico de difração $2\theta = 36,9^\circ$, referente ao plano (311). Todos os parâmetros calculados estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros cristalográficos para o catalisador Co/Ru/MCM-41

Parâmetro	2θ	d (nm)	a_0 (nm)	D_{Co3O4} (nm)
Co/Ru/MCM-41	1,78	4,95	5,71	28,43

O diâmetro médio de partícula para o cobalto foi maior do que o encontrado na literatura, evidenciando que a dispersão do cobalto na estrutura da peneira molecular MCM-41 não foi totalmente satisfatória (RODRIGUES et al., 2012).

5.2 Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)

A Tabela 9 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, das amostras MCM-41 e Co/Ru/MCM-41 sintetizadas e calcinadas.

Tabela 9 - Composição química da peneira molecular MCM-41 e do catalisador Co/Ru/MCM-41

Amostra	Percentual (%)				
	SiO ₂	SO ₃	Co ₂ O ₃	Br	Outros
MCM-41	98,30	0,60	-	-	1,10
Co/Ru/MCM-41	70,77	-	29,08	-	0,15

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 9, que a peneira molecular MCM-41 sintetizadas apresenta alto teor de sílica (SiO_2) na faixa de 98 %. O óxido com teor inferior a 1 % na composição da peneira molecular mesoporos MCM-41 é considerado impureza.

De acordo com os resultados obtidos pela análise química do catalisador, observa-se alto teor de sílica (SiO_2) na faixa de 70%, relativo ao suporte MCM-41 utilizado, e alto teor de óxido de cobalto (Co_2O_3) na faixa de 29% oriundo do nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que após calcinação foi reduzido a óxido de cobalto.

Não foi possível identificar a presença do óxido de rutênio (RuO_2) no catalisador Co/Ru/MCM-41. Este fato é devido a limitação para leitura de alguns metais do equipamento utilizado na análise de composição química, dentre eles o rutênio.

5.3 Adsorção Física De N_2

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C referente a peneira molecular MCM-41 e ao catalisador Co/Ru/MCM-41 são apresentadas na Figura 14.

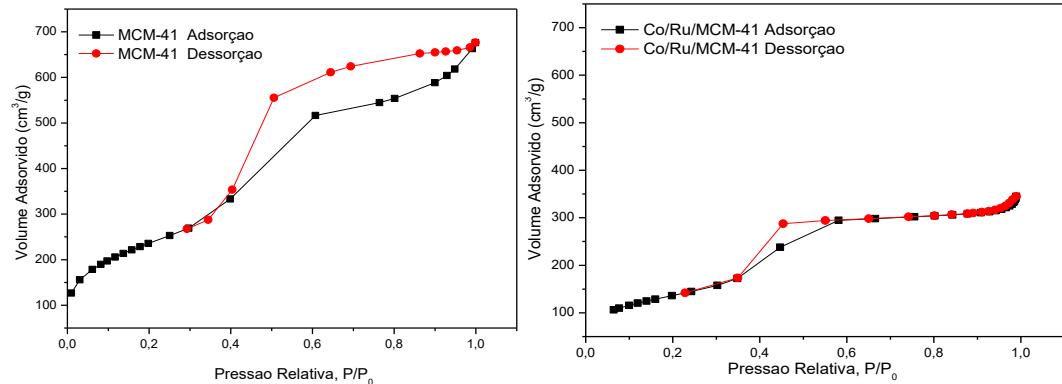


Figura 14 - Isotermas de adsorção-dessorção da peneira molecular MCM-41 (esquerda) e do catalisador Co/Ru/MCM-41 (direita)

As isotermas de adsorção-dessorção da peneira molecular MCM-41 e do catalisador Co/Ru/MCM-41, apresentam isotermas características de materiais mesoporosos, indicando que os catalisadores não passaram por modificações texturais significativas a ponto de

modificar sua estrutura mesoporosa apresentando isotermas do tipo IV (GONZÁLEZ et al., 2009).

Foram observadas três regiões distintas, a baixas pressões relativas, em que a adsorção monocamada-multicamada de nitrogênio ocorre sobre as paredes dos poros, em seguida a pressões intermediárias é observada a formação de um ponto de inflexão em P/P_0 igual a 0,3, em que uma pequena variação de pressão resulta em um abrupto aumento da quantidade de nitrogênio adsorvido, isso acontece devido à condensação capilar (STORCK et al., 1998). Após o nitrogênio no estado líquido ter preenchido todos os mesoporos primários, inicia-se a terceira região, em que a inclinação da curva diminui tendendo a horizontal, que está relacionado com a adsorção em multicamadas na superfície externa do sólido. Em pressões relativas superiores a 0,9, as curvas caracterizam a condensação capilar em mesoporos secundários (GHOSH et al., 2003).

A Tabela 10 apresenta os resultados calculados a partir das isotermas, volume de poros e diâmetro de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, para as amostras da peneira molecular MCM-41 e do catalisador Co/Ru/MCM-41.

Tabela 10 - Análise textural das amostras MCM-41 e Co/Ru/MCM-41

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	d_p (nm)	V_p (cm ³ /g)	e (nm)
MCM-41	938	4,0	1,10	2,1
Co/Ru/MCM-41	494	3,9	0,58	

De acordo com os dados apresentados na Tabela 10 observa-se elevada área superficial específica e volume de poros para a amostra MCM-41.

A diferença entre o parâmetro de rede a_0 e o diâmetro de poros (d_p) resulta na espessura das paredes (e) dos arranjos hexagonais dos poros, fator que pode interferir na estabilidade do material e na acessibilidade de outras moléculas. A peneira molecular MCM-41 2,1 nm, apresentando-se próximo ao encontrado na literatura (CANO et al., 2010).

Os materiais sintetizados apresentaram diâmetro de poros dentro das especificações dos materiais mesoporosos (2-10 nm) (CAMPOS et al., 2000). A dimensões dos poros do material

estão de acordo com os materiais sintetizados pelos pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Co (BECK et al., 1992).

Ao comparar os valores de áreas superficiais específicas e volume dos poros do catalisador Co/Ru/MCM-41 com o valor da área superficial específica e volume dos poros da peneira molecular MCM-41 observa-se uma significante redução em seus valores após impregnação do cobalto e rutênio, isso pode ser explicado pela presença de óxido de cobalto livre na superfície dos poros, causando um bloqueio local dos canais dos poros (MOHAMED et al., 2005).

5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da peneira molecular MCM-41 e do catalisador Co/Ru/MCM-41 estão descritos na Figura 15.

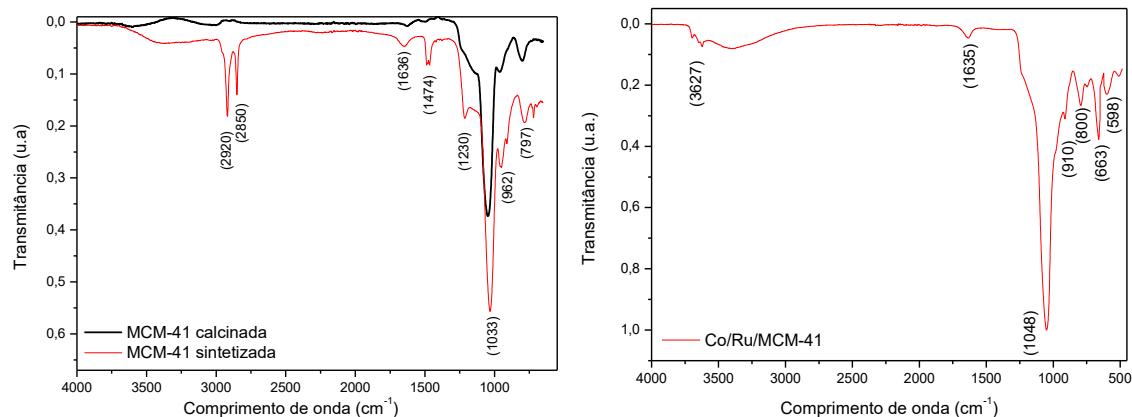


Figura 15 - Espectros da peneira molecular MCM-41 (esquerda) e do catalisador Co/Ru/MCM-41 (direita)

O espectro da peneira molecular MCM-41 apresentou bandas na região de 500 - 4000 cm^{-1} , características das vibrações dos grupos funcionais presentes na estrutura da peneira molecular MCM-41 (KOH et al., 1997).

Na região de 1000 a 1250 cm^{-1} há uma banda larga composta em duas outras bandas, uma principal em 1033 cm^{-1} , e a outra em 1230 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos

assimétricos da ligação Si-O. A banda em torno de 797 cm⁻¹ refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede, muito comuns em silicatos.

Existe ainda uma banda de baixa intensidade a 962 cm⁻¹. A peneira molecular MCM-41 apresenta esta banda devido ao elevado número de grupos silanóis em sua estrutura. Esta é atribuída ao estiramento da ligação Si-OH.

Como a peneira molecular MCM-41 se tratar de um material higroscópico, devido ao elevado número de grupamentos silanóis, uma banda larga, na faixa de 3000 cm⁻¹, pode ser observada, região onde ocorre a absorção relativa ao grupo OH da água. A banda em aproximadamente 1636 cm⁻¹ também pode ser causada pela presença de alguma umidade nas amostras.

Para a amostra da MCM-41 não calcinada, foi possível verificar a presença do direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), a partir da presença das bandas vibracionais de 962, 1474, 2850 e 2920 cm⁻¹. A banda vibracional de 960 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento assimétrico da ligação CH₃-N⁺ do agrupamento polar do CTMA⁺ (KAYA et al., 2010) esta banda coincide com a banda referente ao estiramento da ligação Si-OH. A banda reportada no em 1482cm⁻¹ refere-se às deformações do íon CTMA⁺, e as bandas 2850 cm⁻¹ e 2920 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH₂ e CH₃ (MONTES et al., 1998; KAYA et al., 2010).

No material calcinado, as bandas 1474, 2850 e 2920 cm⁻¹ desaparecem, indicando que a remoção do direcionador foi efetiva. A redução da banda vibracional de 962 cm⁻¹ também foi atribuída a remoção do direcionador CTMABr.

O espectro de infravermelho do catalisador Co/Ru/MCM-41 mostrou bandas em aproximadamente 3627 cm⁻¹ e 1617 cm⁻¹ referentes às vibrações complexas do grupo OH (OH-Co) (ZHAO et al., 2015), e uma ampla banda em torno de 3400 cm⁻¹ devido a presença dos grupos silanóis (SiO-H), bem como a água adsorvida na superfície desses materiais. A banda vibracional em torno de 1048 cm⁻¹ refere-se ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si do tetraedro SiO₄. Por outro lado, em 800 cm⁻¹, constatou-se a presença das ligações simétricas Si-O-Si (KAYA et al., 2010), essas bandas são referentes ao suporte MCM-41 utilizado na obtenção dos catalisadores.

A banda em 663 cm⁻¹ é relacionada ao estiramento da ligação Co-O, de cátions Co⁺³ ocupando sítios tetraédricos. A banda em 598 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação Co-O dos cátions Co⁺² ocupando sítios octaédricos.

Bandas características do rutênio não foram observadas, fato este atribuído ao pequeno percentual deste metal impregnado ou a limitação do equipamento.

As bandas vibracionais observadas nos espectros da peneira molecular MCM-41 e do catalisador Co/Ru/MCM-41 por FTIR estão descritas na Tabela 9.

Tabela 11 - Valores e atribuições relativas aos espectros na região do infravermelho na faixa entre 4000 a 500 cm⁻¹ do suporte e do catalisador sintetizados

Ligações	Bandas vibracionais (cm ⁻¹)	
	MCM-41	Co/Ru/MCM-41
CH ₃ -N assimétricos	962	-
Deformações CTMA ⁺	1490	-
Estiramentos -CH ₂	2850	-
Estiramentos -CH ₃	2920	-
Grupo -OH	3400; 1636	3400
Si-O-Si assimétricos	1033; 1230	1048
Si-O-Si simétricos	797; 962	800
OH-Co	-	3623; 1614
Co-O	-	663; 556

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a peneira molecular MCM-41 estão apresentadas na Figura 16, ampliadas em 2000x e 5000x.

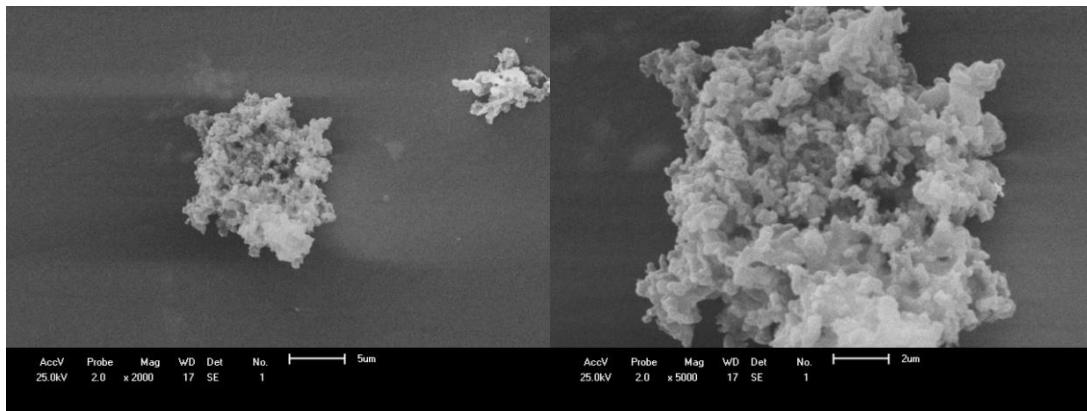


Figura 16 - Micrografias da peneira molecular MCM-41.

Através das micrografias da peneira molecular MCM-41 observa-se que o material apresenta morfologias constituída por aglomerados com forma esponjosa.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com o trabalho desenvolvido por Silva (2009) onde foi utilizado um método semelhante para a síntese da peneira molecular MCM-41, os resultados foram divergentes, pois verificou-se uma morfologia cristalina, que pode ser atribuída ao quartzo utilizado como fonte de sílica.

5.6 Teste catalítico

Os dados catalíticos para o catalisador FTS estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Teste catalítico para o catalisador Co/Ru/MCM-41

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	H ₂ :CO (mol/mol)	C ₁ (% wt)	C ₂ -C ₄ (% wt)	C ₅ -C ₉ (% wt)	C ₁₀₊ (% wt)
200	20	1,0	7,8 ± 0,4	46,0 ± 1,0	46,8 ± 1,0	0
240	20	1,0	36,2 ± 1,0	56,1 ± 1,0	6,4 ± 0,3	1,3 ± 0,1
255	25	1,0	20,6 ± 1,0	46,4 ± 1,0	28,5 ± 1,0	4,5 ± 0,3
270	20	1,0	17,5 ± 0,9	48,2 ± 1,0	25,5 ± 1,0	8,8 ± 0,4
270	30	1,0	36,4 ± 1,0	56,7 ± 1,0	6,4 ± 0,3	0,5 ± 0,1

Os hidrocarbonetos na faixa de C₂₋₄ foram os principais produtos de FTS utilizando o catalisador Co/Ru/MCM-41. As condições do meio reacional não exerceram grande influência sobre a distribuição final dos produtos, sendo a configuração do catalisador o parâmetro determinante para o resultado final da síntese.

Para todas as condições utilizadas, não foi possível observar uma conversão total de CO em hidrocarbonetos. Este fato pode ser atribuído ao menor volume de poros do catalisador utilizado (Tabela 10), que dificultou o acesso das moléculas reagentes ao interior do mesmo e limitou o crescimento da cadeia.

Quando utilizado baixa temperatura (200 °C) e baixa pressão (20 atm), o catalisador produziu uma maior quantidade de hidrocarbonetos C₅₊. No entanto, não houve produção de hidrocarbonetos C₁₀₊, que foi favorecida quando a pressão foi mais baixa (20 atm) e a temperatura mais alta (270 °C).

A diminuição da conversão e da seletividade em relação aos produtos C₅₊, bem como o aumento da quantidade de metano na distribuição dos produtos para este catalisador pode ser determinado pelo menor diâmetro e volume de poros do catalisador utilizado, confirmando que estes parâmetros desempenham um papel importante na atividade catalítica e seletividade da reação. O baixo desempenho do catalisador na produção de hidrocarbonetos pesados (C₁₀₊) pode estar relacionado à área superficial reduzida e ao diâmetro médio dos poros do catalisador, que não favoreceu o crescimento da cadeia hidrocarbonada.

Tabela 13 - Características dos produtos líquidos (C_{5+})

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	H ₂ :CO (mol/mol)	Ramificados (%)	Olefinas (%)
200	20	1,0	0,16 ± 0,05	0,39 ± 0,05
240	20	1,0	0,89 ± 0,05	1,54 ± 0,0
255	25	1,0	4,43 ± 0,5	6,24 ± 0,5
270	20	1,0	6,62 ± 0,5	11,42 ± 0,5
270	30	1,0	0,50 ± 0,05	0,96 ± 0,05

Uma menor produção de C_{5+} (7,7 %) foi observada quando utilizado o catalisador Co/Ru/MCM-41 quando comparamos com os resultados encontrados por RODRIGUES et al. (2012), onde foram utilizadas as mesmas condições de operação (20 atm; 240 °C; H₂:CO = 1,0) e a seletividade para essa faixa de hidrocarbonetos foi na faixa de 72 - 80%, utilizando a peneira molecular SBA-15 como suporte para a mesma quantidade de cobalto e rutênio utilizados no presente estudo. No entanto, a quantidade de olefinas observada (Tabela 13) foi ligeiramente superior ao encontrado na literatura.

Esses resultados permitem observar que o suporte exerce grande influência sobre os resultados da SFT, haja vista que a metanação (36,4%) para este catalisador (Co/Ru/MCM-41) foi quase duas vezes maior do que a seletividade para o metano (16,3%) relatada anteriormente no presente estudo para o catalisador Co/SBA-15.

6 CONCLUSÃO

As peneiras moleculares (SBA-15 e MCM-41) usadas como suporte para os catalisadores, foram sintetizadas de forma satisfatória. Ambas apresentaram estruturas mesoporosa características dos dois materiais.

Os padrões de DRX apresentaram pico característico das estruturas da SBA-15 e da MCM-41, evidenciando que após a impregnação dos metais (cobalto e rutênio) e calcinação as estruturas das peneiras moleculares foram preservadas. A fase ativa do metal (Co_3O_4) pode ser verificada a partir dos picos característicos, confirmando a efetividade da impregnação e calcinação.

Pela análise textural das peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41 e dos catalisadores Co/SBA-15 e Co/Ru/MCM-41, foram verificadas elevadas áreas superficiais específicas e dimensões de poros de acordo com a literatura.

O catalisador Co/SBA-15 se mostrou eficiente na SFT, apresentando boa atividade catalítica e alta seletividade para hidrocarbonetos de médio e alto peso molecular. As condições de operação desempenharam um papel importante no desempenho do catalisador, em especial na distribuição do produto. A quantidade de C_{5+} atingiu seu máximo (88,2%) quando a relação ($\text{H}_2:\text{CO}$), temperatura e pressão foram menores. Quando a razão $\text{H}_2:\text{CO}$ foi maior (2,0), a metanização foi favorecida e a quantidade de produtos pesados diminuiu. A produção de hidrocarbonetos ramificados e olefina seguiram a mesma tendência e foram maiores a níveis menores temperatura e razão de $\text{H}_2:\text{CO}$.

O catalisador Co/Ru/MCM-41 apresentou maior seletividade aos hidrocarbonetos na faixa de C_{2-4} . No entanto, não foi possível observar conversão total do CO em hidrocarbonetos. As condições de reação não exerceram grande influência sobre a distribuição final dos produtos. Não foi observada uma boa seletividade para os hidrocarbonetos mais pesados (C_{10+}), em nenhuma condição testada. A quantidade de hidrocarbonetos ramificados e olefinas foi maior quando a temperatura foi maior (270 °C) e a pressão mais baixa (20 atm), condição esta que também favoreceu a quantidade de C_{10+} no sistema.

Concluiu-se que o suporte exerce grande influência sobre os resultados da SFT, haja vista que a metanização (36,1%) para este catalisador (Co/Ru/MCM-41) foi quase duas vezes maior do que a seletividade para o metano (16,3%) relatada anteriormente no presente estudo para o catalisador Co/SBA-15.

REFERÊNCIAS

- AIL, S. S.; DASAPPA, S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 267–286, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>>.
- ANDERSON, R. B. **Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1956.
- BAO, B.; EL-HALWAGI, M. M.; ELBASHIR, N. O. Simulation, integration, and economic analysis of gas-to-liquid processes. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 7, p. 703–713, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.02.001>>.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.
- BRADY, R.; PETTIT, R. Reactions of Diazomethane on Transition-Metal Surfaces and Their Relationship to the Mechanism of the Fischer-Tropsch Reaction. **Journal of American Chemical Society**, v. 102, n. c, p. 6181–6182, 1980.
- CAMPOS, D. S.; EIĆ, M.; OCCELLI, M. L. Diffusion of high molecular weight hydrocarbons in mesostructured materials of the MCM-41 type. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 129, p. 639–648, 2000. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034129051&partnerID=40&md5=ae0a98d98d7b83c339ebb4d1d251859c>>.
- CANO, L. A.; CAGNOLI, M. V.; FELLENZ, N. A.; BENGOA, J. F.; GALLEGOS, N. G.; ALVAREZ, A. M.; MARCHETTI, S. G. Fischer-Tropsch synthesis. Influence of the crystal size of iron active species on the activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 379, n. 1–2, p. 105–110, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.007>>.
- CHENG, K.; VIRGINIE, M.; ORDOMSKY, V. V.; CORDIER, C.; CHERNAVSKII, P. A.; IVANTSOV, M. I.; PAUL, S.; WANG, Y.; KHODAKOV, A. Y. Pore size effects in high-temperature Fischer–Tropsch synthesis over supported iron catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 139–150, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.007>>.
- COMAZZI, A.; PIROLA, C.; LONGHI, M.; BIANCHI, C. L. M.; SUSLICK, K. S. Fe-based heterogeneous catalysts for the Fischer-Tropsch reaction: Sonochemical synthesis and bench-scale experimental tests. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 774–780, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.012>>.
- CORONEL-GARCÍA, M. A.; REYES DE LA TORRE, A. I.; MELO-BANDA, J. A.; MARTÍNEZ-SALAZAR, A. L.; SILVA RODRIGO, R.; DÍAZ ZAVALA, N. P.; PORTALES MARTÍNEZ, B.; DOMÍNGUEZ, J. M. Study of Co, Ru/SBA-15 type materials for Fischer-Tropsch synthesis in fixed bed tubular reactor: I. Effect of the high Ru content on the catalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 48, p. 17264–17271, 2015.
- CRUZ, M. G. A.; BASTOS-NETO, M.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; SOARES, J. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; FERNANDES, F. A. N. Applied Catalysis A : General On the structural , textural and morphological features of Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for Fischer – Tropsch synthesis. “**Applied Catalysis A, General**”, v. 495, p. 72–83, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.009>>.

CRUZ, M. G. A.; PAULA, A.; OLIVEIRA, S. De; FERNANDES, F. A. N.; SOUSA, F. F. De; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; CAMPOS, A. F.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Fe-containing carbon obtained from ferrocene: Influence of the preparation procedure on the catalytic performance in FTS reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 143–156, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.047>>.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Relationship between iron catalyst composition and process variables. **Catalysis Today**, v. 84, n. 1–2, p. 83–98, 2003.

DING, M.; YANG, Y.; LI, Y.; WANG, T.; MA, L.; WU, C. Impact of H₂/CO ratios on phase and performance of Mn-modified Fe-based Fischer Tropsch synthesis catalyst. **Applied Energy**, v. 112, p. 1241–1246, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.052>>.

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 319–344, 1996.

DRY, M. E. Chemical Concepts Used for Engineering Purposes. In: STEYNBERG, A.P.; DRY, M. (Ed.). **Fischer-Tropsch Technology**. [s.l.] Elsevier B.V., 2004. 152p. 196–257.

DUAN, X.; WANG, D.; QIAN, G.; WALMSLEY, J. C.; HOLMEN, A.; CHEN, D.; ZHOU, X. Fabrication of K-promoted iron/carbon nanotubes composite catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 311–317, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jec.2016.01.003>>.

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

FARIAS, F. E. M.; FERNANDES, F. A. N.; SALES, F. G. Effect of operating conditions on fischer-tropsch liquid products produced by unpromoted and potassium-promoted iron catalyst. **Latin American Applied Research**, v. 40, n. 2, p. 161–166, 2010.

FONTENELLE, A. B.; FERNANDES, F. A. N. Comprehensive Polymerization Model for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemical Engineering and Technology**, v. 34, n. 6, p. 963–971, 2011.

FU, T.; LI, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 135, p. 3–20, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.007>>.

GAO, X.; ZHANG, J.; CHEN, N.; MA, Q.; FAN, S.; ZHAO, T.; TSUBAKI, N. Effects of zinc on Fe-based catalysts during the synthesis of light olefins from the Fischer-Tropsch process. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 510–516, 2016.

GHOSH, A.; PATRA, C. R.; MUKHERJEE, P.; SASTRY, M.; KUMAR, R. Preparation and stabilization of gold nanoparticles formed by in situ reduction of aqueous chloroaurate ions within surface-modified mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, n. 3, p. 201–211, 2003.

GONZÁLEZ, O.; PÉREZ, H.; NAVARRO, P.; ALMEIDA, L. C.; PACHECO, J. G.; MONTES, M. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 148, n. 1–2, p. 140–147, 2009.

IRANKAH, A.; HAGHTALAB, A.; FARAHANI, E. V.; SADAGHIANIZADEH, K. Fischer-Tropsch Reaction Kinetics of Cobalt Catalyst in Supercritical Phase. **Journal of**

Natural Gas Chemistry, v. 16, n. 2, p. 115–120, 2007.

JAHANGIRI, H.; BENNETT, J.; MAHJOUBI, P.; WILSON, K.; GU, S. A Review of Advanced Catalyst Development for Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons from Biomass Derived Syn-Gas. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 8, p. 2210–2229, 2014.

JERMWONGRATANACHAI, T.; JACOBS, G.; SHAFER, W. D.; PENDYALA, V. R. R.; MA, W.; GNANAMANI, M. K.; HOPPS, S.; THOMAS, G. A.; KITIYANAN, B.; KHALID, S.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: TPR and XANES analysis of the impact of simulated regeneration cycles on the reducibility of Co/alumina catalysts with different promoters (Pt, Ru, Re, Ag, Au, Rh, Ir). **Catalysis Today**, v. 228, p. 15–21, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.057>>.

KANGVANSURA, P.; SCHULZ, H.; SURAMITR, A.; POO-ARPORN, Y.; VIRAVATHANA, P.; WORAYINGYONG, A. Reduced cobalt phases of ZrO₂ and Ru/ZrO₂ promoted cobalt catalysts and product distributions from Fischer-Tropsch synthesis. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 190, p. 82–89, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2014.09.008>>.

KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P. G.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. **Journal of Chromatography A**, v. 1122, n. 1–2, p. 13–20, 2006.

KAYA, E.; OKTAR, N.; KARAKA??, G.; M??RTEZAO??LU, K. Synthesis and characterization of Ba/MCM-41. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 935–943, 2010.

KIATPHUENGORN, S.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. Effect of unimodal and bimodal MCM-41 mesoporous silica supports on activity of Fe-Cu catalysts for CO₂ hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 527–533, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.090>>.

KIM, N. Y.; JUNG, J. S.; LEE, J. S.; YANG, E. H.; HONG, G. H.; LIM, S. S.; NOH, Y. S.; HODALA, J. L.; LEE, K. Y.; MOON, D. J. Synthesis and characterization of Al-modified SBA-15 for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) reaction. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 1, p. 319–334, 2016.

KOH CAÃ; NOONEY R; TAHIR S. Characterisation and catalytic properties of MCM-41 and Pd / MCM-41 materials. **Catalysis Letters**, v. 47, p. 199–203, 1997.

KRISHNA, R.; SIE, S. T. Design and scale-up of the Fischer-Tropsch bubble column slurry reactor. **Fuel processing technology**, v. 64, n. 1, p. 73–105, 2000.

LI, S.; O'BRIEN, R. J.; MEITZNER, G. D.; HAMDEH, H.; DAVIS, B. H.; IGLESIAS, E. Structural analysis of unpromoted Fe-based Fischer–Tropsch catalysts using X-ray absorption spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, n. 1–2, p. 215–222, 2001.

LI, Z.; WU, J.; YU, J.; HAN, D.; WU, L.; LI, J. Effect of Incorporation Manner of Zr on the Co/SBA-15 Catalyst for the Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 384–392, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.025>>.

LIOU, T. H. A green route to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1458–1468, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.074>>.

LOPEZ, L.; MONTES, V.; KUŠAR, H.; CABRERA, S.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S. Syngas conversion to ethanol over a mesoporous Cu/MCM-41 catalyst: Effect of K and Fe promoters. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 77–83, 2016.

LUQUE, R.; DE LA OSA, A. R.; CAMPELO, J. M.; ROMERO, A. A.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ, P. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 1, p. 5186, 2012.

MAITLIS, P. M. A new view of the Fischer-Tropsch polymerisation reaction. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 10, p. 1747–1754, 1989.

MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: The influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 2, p. 486–499, 2003.

MELO, D. M. A., SILVA, M. L. P., SOUZA, K. S. M. G., BARROS, J. M. F., MELO, M. A. F. **Síntese de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, a partir de fontes alternativas de sílica**. Brasil, PI 0901183-8 A2, 2010.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>>.

MOHAMED, M. M.; ALI, I. O.; EISSA, N. A. Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/ZSM-5 zeolites prepared by different methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n. 2, p. 93–102, 2005.

MONTES, A.; COSENZA, E.; GIANNETTO, G. **Thermal decomposition of surfactant occluded in mesoporous MCM-41 type solids**. [s.l.] Elsevier Masson SAS, 1998. v. 117

MOSAYEBI, A.; HAGHTALAB, A. The comprehensive kinetic modeling of the Fischer-Tropsch synthesis over Co at Ru/ γ -Al₂O₃ core-shell structure catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 191–204, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.040>>.

OSAKOO, N.; HENKEL, R.; LOIHA, S.; ROESSNER, F.; WITTAYAKUN, J. Effect of support morphology and Pd promoter on Co/SBA-15 for Fischer-Tropsch Synthesis. **Catalysis Communications**, v. 56, n. 3, p. 168–173, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.07.016>>.

PARNIAN, M. J.; KHODADADI, A. A.; TAHERI NAJAFABADI, A.; MORTAZAVI, Y. Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 221–231, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.004>>.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 42, n. 18, p. 1162–1174, 1970.

REUEL, R. C.; BARTHOLOMEW, C. H. The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation. **Journal of Catalysis**, v. 85, n. 1, p. 63–77, 1984.

RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 32–37, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.035>>.

RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 722–728, 2012.

- SCHMIDT, R.; STÖCKER, M.; HANSEN, E.; AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, O. H. {MCM-41}: a Model System for Adsorption Studies on Mesoporous Materials. **Microp. Mater.**, v. 3, p. 443–448, 1995.
- SILVA, M. L. P. da. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 2009. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, 2009.
- SOUSA, B. V. De; RODRIGUES, M. G. F.; CANO, L. A.; CAGNOLI, M. V.; BENGOA, J. F.; MARCHETTI, S. G.; PECCHI, G. Study of the effect of cobalt content in obtaining olefins and paraffins using the Fischer-Tropsch reaction. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 152–157, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.035>>.
- STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E.; DAVIS, B. H.; BREMAN, B. B. Fischer-Tropsch Reactors. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l.] Elsevier B. V., 2004. 152p. 64–195.
- STORCH, HENRY H; GOLUMBIC, NORMA; ANDERSON, R. B. **The Fischer-Tropsch and Related Syntheses**. New York: Wiley, 1951.
- STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, n. 1–2, p. 137–146, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X98001641>>.
- SWART, J. W. A. De; KRISHNA, R. Simulation of the transient and steady state behaviour of a bubble column slurry reactor for Fischer – Tropsch synthesis. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 35–47, 2002.
- TAVAKOLI, A.; SOHRABI, M.; KARGARI, A. Application of Anderson-Schulz-Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2–3, p. 358–363, 2008.
- TODIC, B.; NOWICKI, L.; NIKACEVIC, N.; BUKUR, D. B. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. **Catalysis Today**, v. 261, p. 28–39, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.005>>.
- TORRES GALVIS, H. M.; KOEKEN, A. C. J.; BITTER, J. H.; DAVIDIAN, T.; RUITENBEEK, M.; DUGULAN, A. I.; DE JONG, K. P. Effects of sodium and sulfur on catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins. **Journal of Catalysis**, v. 303, p. 22–30, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.010>>.
- VAN DER LAAN, G. P. **Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis**. 1999. University of Groningen, 1999.
- XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K.; LI, J. Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 295, n. 1–2, p. 68–76, 2008.
- YANG, H.; DENG, Y.; DU, C.; JIN, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 351–355, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.050>>.
- YANG, Y.; LV, G.; DENG, L.; LU, B.; LI, J.; ZHANG, J.; SHI, J.; DU, S. Renewable aromatic production through hydrodeoxygenation of model bio-oil over mesoporous Ni/SBA-15 and Co/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 250, p. 47–54, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromes.2017.04.020>>.

em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.022>>.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.279.5350.548>>.

ZHAO, Y. H.; SONG, Y. H.; HAO, Q. Q.; WANG, Y. J.; WANG, W.; LIU, Z. T.; ZHANG, D.; LIU, Z. W.; ZHANG, Q. J.; LU, J. Cobalt-supported carbon and alumina co-pillared montmorillonite for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 116–124, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.019>>.