



Thiago Valejo Gomes Pereira

**Síntese e caracterização de catalisadores de ferro
suportados em sílica alumina e SBA-15 e aplicação na
reação de Fischer-Tropsch**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Química do Departamento
de Química da PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva
Co-orientadora: Prof^a. Laurinda Fátima da Fonseca
Pereira Guimarães Bragança

Rio de Janeiro
Abril de 2019



Thiago Valejo Gomes Pereira

**Síntese e caracterização de catalisadores de ferro
suportados em sílica alumina e SBA-15 e aplicação na
reação de Fischer-Tropsch**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo.

Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof^a. Laurinda Fátima da Fonseca Pereira

Guimarães Bragança

Co-orientadora

UFF

Elizabeth Roditi Lachter

UFRJ

Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 12 de abril de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Thiago Valejo Gomes Pereira

Graduou-se em Engenharia Química com domínio adicional em Estudos Adicionais em Matemática em 2016 pela PUC-Rio

Ficha Catalográfica

Pereira, Thiago Valejo Gomes

Síntese e caracterização de catalisadores de ferro suportados em sílica alumina e SBA-15 e aplicação na reação de Fischer-Tropsch / Thiago Valejo Gomes Pereira ; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva ; co-orientadora: Laurinda Fátima F. P. G. Bragança. – 2019.

89 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2019.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Fischer Tropsch. 3. SBA-15. 4. Silica alumina. 5. Catalisador de ferro. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Bragança, Laurinda Fátima F. P. G. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais, Alexandre e Fernanda.

Agradecimentos

A Deus, em Quem temos a vida, o movimento e o ser.

Aos meus pais, Alexandre e Fernanda, e aos meus irmãos, Leonardo e Matheus, pelo amor e paciência.

À minha namorada, Rafaela, pelos bons momentos juntos e pela inspiração para seguir em frente.

À minha orientadora, professora Maria Isabel Pais da Silva, pela orientação, ensinamentos e confiança na realização do trabalho.

À minha coorientadora, Laurinda Fátima da F. P. Bragança, pelo cuidadoso apoio na realização do trabalho.

Aos técnicos Henrique, Gisele e Laísa e às minhas colegas Carol e Núbia cujos ensinamentos, ajudas e ouvidos fizeram estes dois anos ficarem mais leves.

À Fátima Almeida, secretária da pós-graduação, pelo trabalho e ajuda sempre presentes.

Aos professores do departamento de Química e de Engenharia Química e de Materiais, pelas aulas, ensinamentos, consultorias e ajudas.

Aos laboratórios LaMAR, LAB DRX, LABMAM, e LABSPECTRO pelas análises que permitiram elevar a qualidade deste trabalho.

Aos amigos do MOVE, que me trouxeram muitas alegrias e esperança para o futuro.

A todos que não foram citados, mas que me auxiliaram ao longo do caminho.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Pereira, Thiago Valejo Gomes; Pais da Silva, Maria Isabel; **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro suportados em sílica alumina e SBA-15 e aplicação na reação de Fischer-Tropsch**, Rio de Janeiro, 2019, 89p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

A reação de síntese de Fischer-Tropsch tem despertado interesse pelo seu caráter tecnológico e científico uma vez que este processo é capaz de converter o gás natural em produtos de elevado valor agregado. No presente trabalho, catalisadores de ferro suportados em sílica alumina ou em SBA-15 foram sintetizados, caracterizados, ativados e empregados na síntese de Fischer Tropsch. Os catalisadores foram preparados via impregnação incipiente do ponto úmido utilizando cloreto de ferro III, obtendo-se catalisadores de porcentagem mássica próximos a 5%, 10% e, no caso da sílica alumina, 2% também. As amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica (ATG), por medidas de adsorção física de N₂, difração de raios-X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP). O teor de ferro foi determinado pela espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX). A ativação dos catalisadores e, em seguida, os testes catalíticos foram conduzidos em um reator tubular de bancada e os produtos gasosos foram analisados através de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (CG-DIC), cuja análise mostrou a formação de hidrocarbonetos C₁-C₅. A adsorção física de N₂ revelou que, a introdução de ferro nos suportes, diminuiu a área superficial específica e o volume de poro dos materiais. A difração de raios X foi realizada para os catalisadores após a calcinação, mostrando a presença das fases α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄; após a ativação e após a reação, onde se encontrou Fe⁰ e carbetos de ferro Fe₅C₂ e Fe₂C. Os testes catalíticos mostraram maior seletividade aos hidrocarbonetos C₂₋₃ para os catalisadores suportados em SBA-15.

Palavras-chave

Fischer Tropsch; SBA-15; sílica alumina; catalisador de ferro.

Abstract

Pereira, Thiago Valejo Gomes; Pais da Silva, Maria Isabel (advisor); **Synthesis and characterization of iron catalysts supported on silica alumina and SBA-15 and application in the Fischer-Tropsch reaction**, Rio de Janeiro, 2019, 89p. Dissertação de Mestrado– Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

The Fischer-Tropsch synthesis reaction has showed interest due to its technological and scientific character since the process is able to convert natural gas into high added value products. In the present work, iron catalysts supported on SBA-15 or silica doped alumina were synthesized, characterized, activated and employed in the Fischer Tropsch synthesis. The catalysts were prepared via incipient wetness impregnation method using iron III chloride, obtaining catalysts with a weight percentage of about 5%, 10% and, in the case of silica doped alumina, 20% as well. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (ATG), with measurements of N₂ physisorption, X-ray diffraction (DRX) and temperature programmed reduction (RTP). Iron content was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The catalysts activation and, subsequently, their catalytic tests were conducted in a bench tubular reactor and the products were analyzed by gas chromatography with flame ionization detector (CG-DIC), where it was detected the formation of C₁-C₄ hydrocarbons. The N₂ physisorption showed that the introduction iron in the supports decreased the specific surface area and the pore volume of the materials. X-ray diffraction was performed for catalysts after calcination, showing the presence of α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ phases, after activation and after reaction, where it was found crystals of Fe⁰ and iron carbides Fe₅C₂ and Fe₂C. The catalytic tests showed greater C₂₋₃ selectivity for SBA-15 supported catalysts.

Keywords

Fischer Tropsch; SBA-15; Alumina doped silica; Iron catalyst.

Sumário

1. Introdução	15
2. Revisão Bibliográfica	17
2.1. Síntese Fischer-Tropsch	17
2.2. Tipos de catalisadores	18
2.2.1. Cobalto	18
2.2.2. Ferro	19
2.3. Tipos de matéria-prima(GTL,BTL,CTL)	21
2.4. Formação do gás de síntese	22
2.4.1. Reforma a vapor	22
2.4.2. Reforma auto térmica	23
2.4.3. Oxidação parcial	24
2.4.4. Reforma a seco	25
2.5. Mecanismos	25
2.5.1. Mecanismo do carbeno	26
2.5.2. Mecanismo de hidroxicarbenos	27
2.5.3. Mecanismo de inserção	29
2.6. Modelo de distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)	30
2.7. Ativação de catalisadores	32
2.8. Suportes	33
2.9. Sílicas mesoporosas	34
2.10. Tipos de reatores	35
3. Metodologia experimental	38
3.1. Preparação de suportes	38
3.2. Síntese dos catalisadores	38
3.3. Caracterização	39
3.3.1. Composição química	39
3.3.2. Análise termogravimétrica (ATG)	39
3.3.3. Propriedades texturais	40
3.3.4. Difração de raios X (DRX)	41
3.3.1. Redução a temperatura programada (RTP)	42

3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	42
3.3.3. Testes catalíticos	43
4. Resultados	45
4.2. Análise termogravimétrica (ATG)	45
4.3. Propriedades texturais	49
4.4. Difração de Raios X (DRX)	54
4.4.1. Sílica alumina e SBA-15	54
4.4.2. Catalisadores Fe/SiAl	56
4.4.2.1. Catalisadores calcinados Fe/SiAl	56
4.4.2.2. Catalisadores ativados Fe/SiAl	59
4.4.2.3. Catalisadores Fe/SiAl após a SFT	61
4.4.3. Catalisadores Fe/SBA-15	63
4.4.3.1. Catalisadores calcinados Fe/SBA-15	64
4.4.3.2. Catalisadores Fe/SBA-15 ativados	65
4.4.3.3. Catalisadores Fe/SBA-15 após a SFT	68
4.5. Redução a temperatura programada (RTP)	71
4.6. Microscopia eletrônica de transmissão	74
4.7. Testes catalíticos	79
5. Conclusão	81
6. Sugestões para trabalhos futuros	83
7. Referências bibliográficas	84

Lista de figuras

Figura 1: Comparação entre produtividade entre catalisadores de ferro a 240°C e de cobalto a 220°C. Adaptado de [20].	21
Figura 2: Razão H ₂ /CO produzido pela razão vapor/carbono de entrada. M equivale à razão H ₂ /CO para reatores com WGS. Gráfico adaptado de Christensen <i>et al.</i> [27]	24
Figura 3: Frações volumétricas de equilíbrio na reforma a seco. Adaptado de [30].	25
Figura 4: Esquema do mecanismo do carbeno. Adaptado de [11]	26
Figura 5: Esquema do mecanismo de hidroxycarbeno. Adaptado de [11]	28
Figura 6: Mecanismos de ativação da cadeia na SFT para superfícies de ferro e de cobalto a partir de simulação DFT.Cada etapa apresenta sua energia de ativação em kJ/mol calculada. Adaptado de Ojeda et al.[33]	29
Figura 7: Esquema do mecanismo de inserção do CO. Adaptado de [11]	30
Figura 8: Esquema da formação de parafinas segundo o modelo ASF	31
Figura 9: Distribuição de produtos da SFT aplicando diferentes pré-tratamentos. Adaptado de Bukur et al.[39]	33
Figura 10: Difratoograma de SBA-15 adaptado de Zhao et al. [45]	35
Figura 11:Esquema dos reatores usados para a SFT. Adaptado de [48]	36
Figura 12: Esquema da unidade utilizada para os testes catalíticos	43
Figura 13: Curvas ATG/DTA do suporte de sílica alumina	46
Figura 14: Curvas ATG/DTA para catalisadores 2%, 5% e 10%Fe/SiAl, (respectivamente A, B e C)	47
Figura 15: Curvas ATG/DTA do suporte SBA-15	48
Figura 16: Curvas ATG/DTA para catalisadores 5% e 10%Fe/SBA-15 (A e B, respectivamente)	49
Figura 17: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos suportes puros e catalisadores suportados em sílica alumina e SBA-15. No eixo x, pressão relativa P/P ₀ . No eixo y, volume adsorvido em cm ³ /g	51
Figura 18: Distribuição de poros do suporte puro e de catalisadores suportados em SBA-15	53
Figura 19: Distribuição de poros do suporte e dos catalisadores suportados em sílica alumina	54
Figura 20: Refinamento de Rietveld para o suporte sílica alumina. Em	

verde, sinal de Al_2O_3 . Em amarelo, sinal de Al_2SiO_5 . Em azul, sinal de fundo (amorfo). Rwp=9,61% e GOF=1,88	55
Figura 21: Difratoograma da SBA-15 sintetizada. As linhas vermelhas passam pelos ângulos dos picos do gráfico à esquerda.	56
Figura 22: Difratoograma dos catalisadores de ferro suportados em sílica alumina calcinados. Quadrados indicam picos de Fe_2O_3 .	57
Figura 23: Refinamento de Rietveld da amostra 2%Fe/SiAl. Em verde, sinal da magnetita. (Rwp=7,86% e GOF=1,89)	57
Figura 24: Refinamento de Rietveld da amostra 5%Fe/SiAl. Em verde, sinal da magnetita. (Rwp=5,46% e GOF=1,60)	58
Figura 25: Refinamento de Rietveld da amostra 10%Fe/SiAl. Em rosa, sinal de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Rwp=6,5% GOF=1,99)	58
Figura 26: Difratoogramas de catalisadores Fe/SiAl ativados com H_2 . Quadrados indicam picos de Fe^0 e círculos, picos de FeO.	59
Figura 27: Refinamento de Rietveld para a amostra de 2%Fe/SiAl ativado. Em rosa, sinal da magnetita. Em amarelo, sinal de FeO (Rwp=6,04% GOF=1,33)	60
Figura 28: Refinamento de Rietveld para a amostra de 5%Fe/SiAl ativado. Em azul, sinal de Fe_3O_4 . Em rosa, sinal do FeO. Em marrom, sinal do ferro metálico (Rwp=5,1% GOF=1,49)	60
Figura 29: Refinamento de Rietveld para a amostra 10%Fe/SiAl ativado. Em rosa, sinal do ferro metálico. Em verde, sinal da magnetita. (Rwp=6,8% GOF=1,92)	61
Figura 30: Difratoogramas de catalisadores de Fe/SiAl após a SFT. O quadrado preto indica pico de Fe_2C .	61
Figura 31: Difratoograma para a amostra de 2%Fe/SiAl usado na SFT. Em azul, sinal do Fe_2C . Em verde, sinal do Fe. (Rwp=7,14% GOF=1,53)	62
Figura 32: Difratoograma para a amostra de 5%Fe/SiAl usado na SFT. Em amarelo, sinal do Fe_2C . Em rosa, sinal do ferro metálico. (Rwp=5,04% GOF=1,47)	63
Figura 33: Difratoograma de 10%Fe/SiAl para a amostra usado na SFT. Em azul claro, sinal do Fe^0 . Em roxo, sinal do Fe_2C . Em marrom, sinal do Fe_3O_4 . Rwp=6,46% GOF=1,85	63
Figura 34: Difratoogramas dos catalisadores de Fe/SBA-15	64
Figura 35: Refinamento de Rietveld de 5%Fe/SBA-15. Em laranja, sinal do Fe_2O_3 . (Rwp=7,64% e GOF=1,91)	65
Figura 36: Refinamento de Rietveld de 10%Fe/SBA-15. Em laranja, sinal do	

Fe ₂ O ₃ (Rwp=4,72% GOF=1,34)	65
Figura 38: Refinamento de Rietveld para 5%Fe/SBA-15 ativado com H ₂ . Em azul claro, sinal de ferro metálico. Em laranja, sinal do FeO. Rwp=7,45% e GOF= 1,89	67
Figura 39: Refinamento de Rietveld de 10%Fe/SBA-15 ativada com H ₂ . Em amarelo, sinal do ferro metálico. Rwp=6,49% e GOF=1,86	67
Figura 40: Refinamento de Rietveld de 5%Fe/SBA-15 ativada com gás de síntese. Em rosa, sinal de Fe ₃ O ₄ . Em verde, sinal de Fe ₂ C. Em laranja, sinal de Fe ₅ C ₂ . Em azul, sinal do FeO. Rwp=7,50% GOF=1,88	68
Figura 41: Difratogramas de catalisadores de Fe/SBA-15 usados na SFT	68
Figura 42: Refinamento de Rietveld de 5%Fe/SBA-15 ativado com H ₂ usado na SFT. Em cinza, sinal de Fe ₂ C. Em laranja, sinal de Fe ⁰ . (Rwp=7,36% e GOF=1,93)	69
Figura 43: Refinamento de Rietveld de 10%Fe/SBA-15 ativado com H ₂ usado na SFT. Em verde, sinal de Fe. Em amarelo, sinal de Fe ₅ C ₂ . Rwp=5.36% e GOF=1,49.	70
Figura 44: Refinamento de Rietveld de 5%Fe/SBA-15 ativado com gás de síntese usado na SFT. Em azul, sinal de Fe ₃ O ₄ . Em verde, sinal de Fe ₂ C. Em cinza, sinal de FeO. Rwp=6,78% e GOF=1,72	70
Figura 45: Perfis de RTP para catalisadores de ferro suportados em sílica alumina	72
Figura 46: Perfis de RTP de catalisadores de ferro suportados em SBA-15	73
Figura 47: Imagens obtidas por MET de amostra de 5%Fe/SiAl. Os círculos amarelos evidenciam regiões com cristais de alumina.	74
Figura 48: Imagem obtida por MET de amostra de 5%Fe/SiAl com análise EDS do ferro correspondente. O círculo amarelo ressalta um cristal de óxido de ferro identificado pelo MET.	75
Figura 49: Imagem obtida por MET de amostra de 5%Fe/SiAl. Os círculos amarelos evidenciam regiões com cristais de óxido de ferro.	76
Figura 50: Imagem obtida por MET de amostra de 10%Fe/SBA-15	77
Figura 51: Imagem obtida por MET de amostra de 10%Fe/SBA-15.	78
Figura 52: Imagem obtida por MET de amostra de 10%Fe/SBA-15 com mapas composicionais correspondentes da EDS. Em vermelho, silício. Em verde, ferro. No canto inferior direito, sobreposição dos dois mapas.	79

Lista de tabelas

Tabela 1: Reações de Fischer-Tropsch	17
Tabela 2: Efeitos de variáveis na SFT. Adaptado de [10]. ↑: o efeito aumenta com o aumento da variável. ↓: diminui com o aumento do variável. *: relação complexa	18
Tabela 3: Teor de ferro em catalisadores suportados	45
Tabela 4: Perdas de massa e temperaturas de pico do DTA para sílica alumina	47
Tabela 5: Perdas de massa e temperaturas dos picos do DTA para suporte e catalisadores de SBA-15	49
Tabela 6: Propriedades texturais dos suportes e catalisadores	49
Tabela 7: Percentuais encontrados para as fases no refinamento de Rietveld	70
Tabela 8: Grau de redução dos catalisadores suportados em sílica alumina ou SBA-15	73
Tabela 9: Distribuição dos produtos leves gerados na SFT	79

Lista de abreviaturas

ASF	Modelo de distribuição Anderson-Schulz-Flory
BET	Teoria de adsorção multimolecular Brunauer-Emmett-Teller
BTL	Biomassa Para Líquido
CG	Cromatografia gasosa
CTL	Carvão Para Líquido
DTA	Derivada da Termogravimetria
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
DIC	Detector de Ionização de Chama
GTL	Gás Para Líquido
HTFT	<i>Fischer Tropsch a Alta Temperatura</i>
LTFT	Fischer Tropsch a Baixa Temperatura
SFT	Síntese de Fischer Tropsch
DCT	Detector de Condutividade Térmica
ATG	<i>Análise Termogravimétrica</i>
RTP	Redução a Temperatura Programada
WGS	<i>Reação de Deslocamento Água-Gás</i>
DRX	<i>Difração de Raios X</i>

1. Introdução

Há uma preocupação global, simultânea e paradoxal, entre a quantidade de poluentes emitida pela espécie humana (entre eles, o CO_2 e o CO) e o progresso dos países subdesenvolvidos. Em 2016, foi noticiado que o número de carros e de caminhões deve dobrar até 2040 [1]. A maioria desses veículos virá de mercados emergentes como a China e a Índia. Consequentemente, as projeções mostram que a demanda de petróleo em 2030 será cerca de 20% maior do que a de 2015 [2]. Para suprir este consumo, o mundo vem procurando novas formas de produzir combustíveis.

Ao mesmo tempo, em todo o mundo busca-se diminuir os excessos de emissões de poluentes e investir em fontes de energias mais limpas visando minimizar danos à natureza. Entretanto, por mais que seja ressaltada a importância das fontes renováveis de energia, ainda falta muito a se fazer para substituir a indústria de óleo e gás. Combustíveis no estado líquido são fáceis de extrair, armazenar, transportar e possuem alto poder calorífico. Sólidos, como carvão e biomassa, tem um poder calorífico menor e não são transportados de maneira otimizada. Gases, como o hidrogênio, são difíceis de transportar e armazenar. Para uma cadeia de suprimentos em nível global, os combustíveis líquidos são os melhores.

Dificultando o horizonte para as energias renováveis, a indústria petroleira tem se tornado cada vez mais competitiva. O fraturamento hidráulico do xisto nos EUA está gerando quantidades enormes de gás natural como subproduto, barateando enormemente o seu custo (em abril de 2005, o gás custava U\$7,16/MMBtu; em janeiro de 2019, custava U\$3,11/MMBtu) [3]. No Brasil, a indústria de óleo e gás também avança com o pré-sal que fornece um petróleo de alta qualidade, porém com muito gás natural e CO_2 anexos. Um dos desafios de hoje é saber como lidar com esses gases excedentes.

A tecnologia Gás para Líquidos (GTL) surge como uma alternativa capaz de minimizar o acúmulo desses gases, transformando-os em óleo sintético, podendo ser refinado em produtos de alto valor, como diesel e querosene [4]. O processo de obtenção desses combustíveis é conhecido como Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) que se refere à conversão do gás de síntese, uma mistura de CO e H_2 , em combustíveis líquidos. Em 1923, os cientistas Franz Fischer e Hans Tropsch converteram gás de síntese, gerado a partir de carvão, em hidrocarbonetos. Hoje, os hidrocarbonetos são produzidos a partir de gás

natural ou de emissões da indústria petroleira e já estão em desenvolvimento plantas para a sua obtenção a partir da biomassa [5].

Para realizar a SFT, é necessária a utilização de um catalisador em condições de temperatura na faixa de 190°C a 350°C e pressão entre 1 a 6 Mpa. Atualmente, nas indústrias, catalisadores à base de ferro e cobalto são empregados por serem economicamente mais viáveis. Uma possível utilização do ferro é particularmente favorável ao cenário brasileiro, uma vez que o país é o segundo maior produtor de ferro global, responsável por 20% de toda a produção.

Os catalisadores de ferro e cobalto utilizados, em geral, são suportados em algum material para favorecer a dispersão do metal, o que contribui para um melhor desempenho catalítico, além de aumentar a estabilidade do catalisador. Logo nos primeiros anos da SFT foi empregada diatomita como suporte [6] e, desde então, vários outros suportes já foram testados e usados, tais como SiC, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ e SiO₂-Al₂O₃ [7], assim como materiais nanoestruturados como HMS e SBA-15 [8].

No caso do catalisador de ferro, os trabalhos atuais defendem que ocorre a formação de carbetos de ferro e que eles seriam responsáveis pela atividade catalítica.

O presente trabalho tem como objetivo estudar catalisadores de ferro suportados em sílica alumina e SBA-15 (sílica mesoporosa nanoestruturada) para a reação de Fischer-Tropsch, alterando o teor metálico do catalisador. Para tal, foram empregadas técnicas de análise termogravimétrica(ATG), a fisissorção do N₂, a difração de raios-X (DRX), a redução a temperatura programada (RTP) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Também foram realizados testes catalíticos para análise dos produtos formados, analisando as fases formadas ao longo da ativação e da reação, buscando a formação de carbetos e a influência do meio redutor do catalisador nesta formação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Síntese Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma reação de catálise heterogênea, ou seja, uma reação que tem a superfície do catalisador como fase ativa. Ela consiste na “polimerização” de radicais $-CH_2-$ gerando hidrocarbonetos a partir de CO e H_2 .

Durante a reação, moléculas de monóxido de carbono e hidrogênio se ligam a uma superfície, se dissociam e formam hidrocarbonetos e água. A princípio, o produto formado deve ser n-parafinas (n-alcanos) podendo formar longas cadeias. Erkey et al.,1990 [9] relataram encontrar em seu produto hidrocarbonetos até C_{196} , com um valor médio de C_{28} . Contudo, é comum que ocorra reações secundárias que geram olefinas (alcenos), álcoois, ésteres, aldeídos ou alcanos ramificados.

Além disso, também se formam produtos indesejados como CH_4 e CO_2 , este último ocorrendo pela reação de deslocamento gás-água ou “water-gas shift” (WGS). São apresentadas na tabela 1 algumas reações que ocorrem durante a SFT.

Tabela 1: Reações de Fischer-Tropsch

Parafinas	$n CO + (2n + 1)H_2 \xrightarrow{cat.} C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Olefinas	$n CO + (2n) H_2 \xrightarrow{cat.} C_nH_{2n} + nH_2O$
Álcoois	$n CO + (2n - 1) H_2 \xrightarrow{cat.} C_nH_{2n+1}OH + (n - 1)H_2O$
WGS	$CO + H_2O \xrightarrow{cat.} CO_2 + H_2$

A SFT é complexa e vários fatores interferem na reação. Entre eles, a temperatura, a pressão, a proporção estequiométrica entre H_2 e CO, a velocidade espacial e o tipo de catalisador [10]. Uma alteração de um destes parâmetros pode resultar numa mudança da velocidade ou da proporção de produtos. A tabela 2 apresenta um esquema simplificado do efeito gerado por cada variável na SFT.

Tabela 2: Efeitos de variáveis na SFT. Adaptado de [10]. ↑: o efeito aumenta com o aumento da variável. ↓: diminui com o aumento do variável. *: relação complexa

Parâmetro	Temperatura	Pressão	H ₂ /CO	Conversão	Velocidade espacial	Catalisador de ferro
Efeito						
Comprimento da cadeia	↓	↑	↓	*	*	↑
Nº de ramificações	↑	↓	↑	*	*	↓
Seletividade (olefinas)	*	*	↓	↓	↑	↑
Seletividade (álcoois)	↓	↑	↓	↓	↑	↑
Formação de coque	↑	*	↓	↑	*	↑
Seletividade (CH ₄)	↑	↓	↑	↑	↓	↓

2.2. Tipos de catalisadores

Como a síntese de Fischer-Tropsch é uma reação catalítica heterogênea, ou seja, que ocorre na superfície do catalisador, a escolha do mesmo é vital para o bom desempenho da reação. Os catalisadores sólidos são metais de transição, que, ou estão na forma metálica ou estão combinados com outros elementos na forma de óxido, carbeto ou sulfeto. Na década de 80, cientistas tentaram usar os mais diversos metais disponíveis como catalisador para a FTS. Hoje em dia, quatro se sobressaem sobre os outros: ferro, cobalto, níquel e rutênio, entretanto, em aplicações industriais, utiliza-se apenas ferro e cobalto, uma vez que o rutênio é um metal raro e escasso, refletindo no seu preço, enquanto o níquel produz uma quantidade indesejada de metano [11].

2.2.1. Cobalto

O cobalto foi o primeiro catalisador a ser usado na SFT. No trabalho original, Fischer e Tropsch usaram cobalto puro e uma liga de cobalto com cobre. Na década de 30, refinaram a técnica e passaram a empregar cobalto suportado em *kieselguhr* e promovido com óxido de tório, que foi, por muito tempo, considerado o melhor catalisador de cobalto para a SFT. Entretanto, a pesquisa usando o cobalto como catalisador foi descontinuada, pois preferiu-se empregar o ferro como catalisador[12].

O cobalto tende a ser um catalisador mais previsível do que o ferro. Ele não sofre inibição da água[10], a reação WGS é desprezível, não competindo com a Fischer-Tropsch e seu tempo de vida útil é longo comparado com o ferro. Tudo isso compensa o seu custo financeiro. Como sua seletividade para hidrocarbonetos pesados é maior, ele é empregado na síntese de óleo diesel. Atualmente, as duas plantas mais modernas em operação utilizam catalisadores de cobalto: a SMDS da Shell, na Malásia, e a Oryx GTL da Sasol, no Qatar.

Catalisadores à base de cobalto são mais limitados do que os de ferro, de modo que eles só são usados a temperaturas relativamente baixas (até 240°C), pois a seletividade do metano aumenta exponencialmente com a temperatura e, além disto, o catalisador de cobalto desativa a tais temperaturas. Outro problema é a sua alta seletividade para a formação do metano quando a pressão parcial de CO é muito baixa[13], o que não se verifica com ferro.

2.2.2. Ferro

O ferro é um catalisador com mais variáveis a serem levadas em consideração. Ele pode exibir problemas ao longo da reação ao passo que a sua atividade é inibida pela água (subproduto); a reação de deslocamento gás-água ocorre simultaneamente, competindo com os sítios ativos.

Esta reação pode ser algo positivo quando o gás de síntese tem uma proporção H_2/CO abaixo da razão estequiométrica, o que se aplica para matérias-primas como o carvão ou biomassa. Em geral, essas matérias-primas geram gases de síntese com a razão H_2/CO em torno de 1, enquanto o estequiométrico para a SFT é em torno de 2,1[11].

Catalisadores de ferro conseguem operar a temperaturas mais altas (até 350°C) e a velocidades espaciais maiores, porém, as cadeias de hidrocarbonetos costumam ser menores e a fração de olefinas produzidas é considerável. Tudo isso diminui o tempo de vida útil do ferro, mas, como o seu preço é muito inferior comparado aos outros metais, ele ainda é economicamente viável.

Outro problema do ferro é que, até hoje, não se sabe qual espécie de ferro é responsável pela SFT. Especula-se entre o ferro metálico e os carbetos de ferro embora alguns pesquisadores já relataram atividade entre óxidos de ferro[14,15]. A energia de ativação da difusão do carbono no ferro é baixa, o que

permite a formação do carbetos nas condições da SFT (propriedade exclusiva do Fe; o Co só forma carbetos a partir de 500°C). Assim, o carbetos já seria produzido naturalmente durante a própria reação de Fischer Tropsch. A espécie de carbetos considerada a fase ativa na reação é a $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, uma vez que esta é a fase estável nas temperaturas favoráveis à SFT, contudo, na parte mais fria do espectro de temperatura de operação, também se forma $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ [16].

Alguns cientistas sugerem que o carbetos é imprescindível para a ativação do catalisador de ferro, enquanto outros sugerem que a fase ativa do catalisador é o ferro metálico. Esta questão já é estudada há anos e ainda não é conclusiva.

Pesquisadores que defendem a hipótese do ferro metálico como fase ativa aceitam o modelo de competição, onde o carbono adsorvido C^* pode se ligar tanto com o hidrogênio adsorvido (H_2), a partir daí, seguir com a reação de Fischer Tropsch) como pode se embrenhar dentro do catalisador. Como o ferro metálico consegue dissolver apenas uma quantidade ínfima de carbono (0,02%), depois deste ponto, forma-se o carbetos [17]. Assim, a formação do carbetos poderia ser alheia à SFT.

Já os que afirmam que o carbetos é a fase ativa do catalisador tendem a rejeitar o ferro metálico como fase ativa. Esta visão é embasada também pela atividade de carbetos de outros metais de transição na SFT. Alguns autores [18,19] investigaram as propriedades catalíticas do carbetos de molibdênio e concluíram que elas eram capazes de realizar a SFT. Além disso, também eram capazes de realizar a reação de deslocamento, mostrando o comportamento semelhante entre estas duas espécies.

A escolha entre esses dois catalisadores depende dos produtos desejados e das condições de trabalho. Van Berge e Everson [20] sugerem que, para condições mais severas, com pressões e vazões elevadas, o ferro é a melhor opção como catalisador, apesar do cobalto ser capaz de atingir uma conversão de quase 100%. Em seguida, é apresentado na figura 1 uma comparação entre produtividades entre catalisadores em relação à velocidade espacial e pressão de operação.

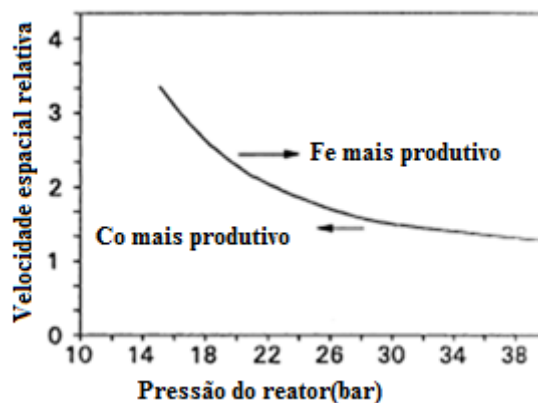


Figura 1: Comparação entre produtividade entre catalisadores de ferro a 240°C e de cobalto a 220°C. Adaptado de [20].

2.3. Tipos de matéria-prima(GTL,BTL,CTL)

O gás de síntese, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, pode ser produzida de duas formas: gaseificação e a partir do gás natural. No caso da gaseificação, uma matéria-prima contendo carbono, sólida ou líquida, é convertida em gás de síntese. Deste modo, o gás de síntese pode ser produzido a partir de várias matérias-primas: carvão, nafta, coque, etc.

As primeiras plantas de Fischer-Tropsch seguiam esta linha e produziam hidrocarbonetos a partir de carvão, onde este era gaseificado através de oxigênio e vapor para ser transformado em CO. O gás de síntese era tratado removendo excessos de água e impurezas. Essas plantas surgiram num cenário de escassez de petróleo e excesso de carvão, o que as tornavam economicamente viáveis. Esta forma de SFT é chamada de *coal-to-liquid* (CTL).

Além destas fontes de matéria-prima, há um movimento atual visando produzir hidrocarbonetos através da gaseificação de biomassa (BTL). A gaseificação da biomassa gera CO e CO₂, assim como um pouco de H₂, e, uma vez tratado, torna-se gás de síntese e segue o mesmo caminho de uma planta normal.

A primeira planta BTL em atividade é a Carbo-V, inaugurada em 2008 na cidade de Freiberga, Alemanha. O processo é novo, mas há grandes expectativas sobre o impacto que tal tecnologia poderia causar. Jungbluth et al.[21] relataram que o consumo de combustíveis sintéticos no lugar dos combustíveis fósseis seria capaz de diminuir as emissões de gases estufa entre 28% e 60%.

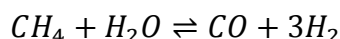
A segunda alternativa, utilizando o gás natural, é recente. Com o despertar da humanidade para a questão ecológica e com o objetivo de não depender de combustíveis fósseis, pesquisas sobre fontes energéticas alternativas ganharam cada vez mais importância. No fim do segundo milênio com o crescente alerta para a questão ambiental, foram criadas plantas industriais que aplicavam a SFT usando gás natural como matéria-prima. Este processo é conhecido por GTL[22]. Em 1993, foi criada a primeira planta deste tipo, tendo várias outras seguido o exemplo.

2.4. Formação do gás de síntese

A parte mais cara em um processo de Fischer-Tropsch é a formação do gás de síntese, levando a cerca de 60% do investimento de plantas de conversão do gás natural[23]. O principal problema está na produção do gás de síntese numa proporção H_2/CO adequada à SFT, ou seja, próximo a 2. As principais vias de geração de gás de síntese são a reforma a vapor e reforma autotérmica, entretanto, há outros processos como a oxidação parcial e a reforma de CO_2 (reforma a seco) cada um com suas vantagens e desvantagens[24].

2.4.1. Reforma a vapor

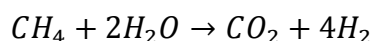
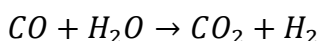
A reforma a vapor é provavelmente a tecnologia de geração de gás de síntese que mais progrediu nos últimos anos. Foram encontrados melhores catalisadores e melhores materiais para tubulação, obteve-se um melhor entendimento dos mecanismos da reação e dos envenenamentos, otimizando o processo. Abaixo, temos a reação da reforma a vapor do metano.



Mesmo com os avanços, a natureza do processo exige um altíssimo custo energético para atingir uma alta conversão. Uma forma de escapar deste limite termodinâmico é através da instalação de membranas seletivas para separar o hidrogênio in situ, assim, impedindo o reator de atingir o equilíbrio termodinâmico e mantendo a reação, até mesmo em temperaturas mais baixas. Entretanto, o H_2

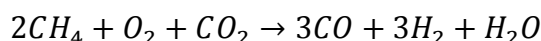
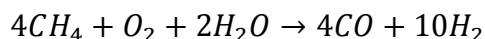
assim separado sai a baixa pressão e precisa ser comprimido, o que demanda muita energia elétrica e dificulta a viabilidade econômica do processo[24].

Esta tecnologia não é ideal para a SFT uma vez que sua razão H_2/CO é de 3, ou seja, com excesso de H_2 . Contudo, as membranas seletivas conseguem contornar este problema permitindo ao processo o ajuste da razão H_2/CO . Além disso, muitas reações indesejadas são passíveis de ocorrer junto da reforma a vapor do metano. Alves et al.[25] listaram um total de 11 reações envolvidas em processos de reforma. Em especial, é particularmente indesejável as reações de deslocamento, que transforma CO e CH_4 em CO_2 .



2.4.2. Reforma auto térmica

A reforma auto térmica pode acontecer usando vapor ou CO_2 . Quando a reforma usa vapor, a razão H_2/CO no produto é de $2\frac{1}{2}:1$; quando usa CO_2 , a razão é de $1:1$. As duas reações acontecem simultaneamente, o que é interessante para um processo de SFT, uma vez que é possível atingir uma razão H_2/CO de 2. A seguir, estão apresentadas as reações da reforma auto térmica.



Tem-se feito contínuos esforços nesta direção. Como a razão H_2/CO aumenta com a proporção de vapor d'água, a pesquisa sobre a reforma auto térmica visa conseguir atingir razões vapor/carbono cada vez menores. Em escala industrial, o módulo SynCOR™ da Haldor Topsoe consegue operar com uma razão vapor/carbono de 0,6 para processos de fluxos pequenos[26]. Christensen et al.[27] obtiveram uma razão H_2/CO quase estequiométrica para a SFT a partir de uma razão vapor/carbono de 0,2. A figura 2 mostra os seus resultados.

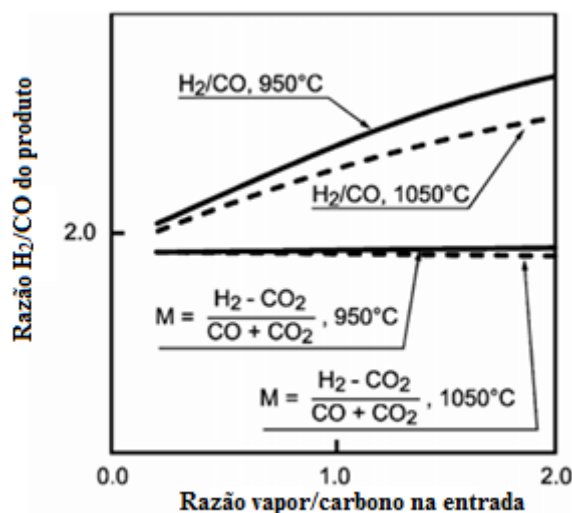
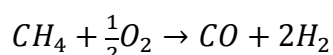


Figura 2: Razão H₂/CO produzido pela razão vapor/carbono de entrada. M equivale à razão H₂/CO para reatores com WGS. Gráfico adaptado de Christensen *et al.*[27]

2.4.3. Oxidação parcial

A oxidação parcial pode acontecer usando catalisadores ou não. Na ausência de catalisadores, um dos principais problemas é a formação de fuligem. Além disso, o reformador precisa operar a altíssimas temperaturas (1400°C). Neste caso, não se pode adicionar vapor d'água, uma vez que isto leva a uma formação ainda maior de fuligem. Abaixo, está apresentada a reação de oxidação parcial.

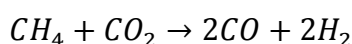


Na oxidação parcial catalítica, as condições são mais brandas, o calor da reação é baixo e a conversão e seletividade tanto do CO quanto do H₂ tornam a presença do catalisador uma opção mais racional.

Tanto para a oxidação parcial quanto para a reforma auto térmica, um obstáculo relevante dos processos é o grande consumo de oxigênio. É possível usar o ar atmosférico no lugar do O₂, entretanto, isto resultaria em equipamentos maiores para a mesma quantidade de produto e, para temperaturas muito altas, o ar atmosférico reage formando NO_x, podendo causar problemas ecológicos.

2.4.4. Reforma a seco

A reforma a seco tem uma razão H_2/CO igual a 1, o que pode ser interessante para a SFT com catalisadores de ferro, capazes de gerar hidrogênio da água pela reação de deslocamento, ou para processos onde a fonte de metano esteja misturada com CO_2 , como é o caso com a gaseificação na BTL[28] ou do Pré-sal [29]. Além disso, como o CO_2 é um dos subprodutos da SFT ou pode estar junto do metano na matéria-prima, sua obtenção é a custo zero praticamente. Esta reação também possui um apelo ambiental, uma vez que ela transforma dois gases de efeito estufa em dois produtos químicos de alto valor agregado. Abaixo, está apresentada a reação de reforma a seco.



Os principais problemas deste processo é a formação espontânea de coque para gases em altas quantidades de CO_2 e a conversão incompleta do metano[30]. A figura 3 mostra as frações volumétricas das espécies envolvidas na reforma a seco em equilíbrio ao longo da temperatura.

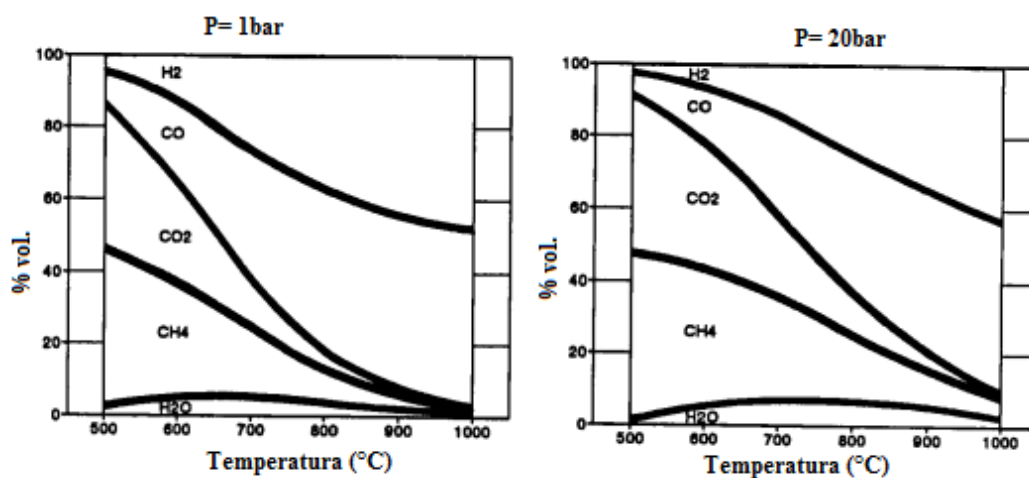


Figura 3: Frações volumétricas de equilíbrio na reforma a seco. Adaptado de [30].

2.5. Mecanismos

A reação de Fischer Tropsch já foi muito estudada e vários mecanismos já foram propostos, apesar de não se saber exatamente qual é o mecanismo correto, nem se há apenas um caminho correto para a reação. Além disso, também não se sabe se o mecanismo da reação é diferente para catalisadores

diferentes. Ao mesmo tempo, parece que todos os possíveis mecanismos já foram levados em consideração.

2.5.1. Mecanismo do carbeno

No mecanismo do carbeno, o CO é adsorvido e dissociado em carbono e oxigênio. As espécies dissociadas são atacadas cada uma por dois hidrogênios adsorvidos, formando H_2O^* e metileno (C^*H_2). A água gerada desorve enquanto o metileno se encontra com outros metilenos servindo de monômeros para a polimerização.

Este mecanismo foi proposto por Fischer e Tropsch, em 1926[31], e leva este nome pela formação de carbenos (Fe-C) na superfície. Já houve muitos estudos que apoiam este mecanismo e, este parece ser o mecanismo mais aceito para a SFT. Na figura 4, está representado um esquema do mecanismo do carbeno.

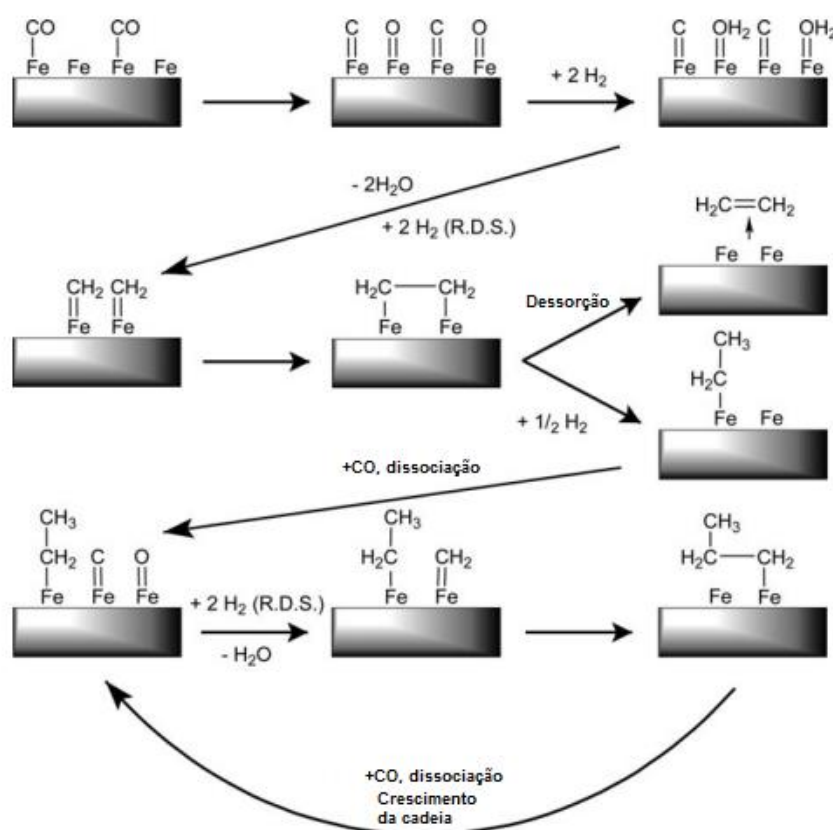


Figura 4: Esquema do mecanismo do carbeno. Adaptado de [11]

A ausência do oxigênio na reação de propagação tem vantagens e desvantagens para este mecanismo. Brady e Petit[32] obtiveram uma distribuição de produtos parecida com a da SFT utilizando como reagentes H_2 e

diazometano($\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+=\text{N}^-$). Os autores sugeriram que há um mesmo mecanismo por trás das duas reações e isto só seria possível para um mecanismo que não contemple heteroátomos na reação de propagação. Entretanto, o modelo sozinho não explica como são formados álcoois e ramificações, sendo necessárias adições a esse.

Além disto, o mecanismo tem inconsistências com os dados termodinâmicos da formação de hidrocarbonetos a partir da hidrogenação de carbetos. Ademais, simulações apontam que este mecanismo não seria possível em superfícies de cobalto ($\text{Co}(0\ 0\ 0\ 1)$), uma vez que a reação dissociativa não-assistida ($\text{C}^*\text{O}+\cdot\rightarrow\text{C}^*+\text{O}^*$), necessária para a formação dos metilenos, teria uma energia de ativação muito elevada.[33]

2.5.2. Mecanismo de hidroxicarbenos

No mecanismo de hidroxicarbeno, o CO é adsorvido mas não é dissociado. Ele se junta a dois átomos de hidrogênio e forma um formil (ou hidroxicarbeto) adsorvido pelo carbono ($\text{C}^*=\text{O} + 2\text{H}^* \rightarrow \text{H}-\text{C}^*-\text{OH}$). Quando dois formis adsorvidos se encontram, é formada uma molécula de água a partir de uma hidroxila de um formil e um hidrogênio do outro e ligando os carbonos. O carbono que liberou a hidroxila é hidrogenado, dessorve e se torna um radical. Na figura 5, está representado um esquema do mecanismo do hidroxicarbeno.

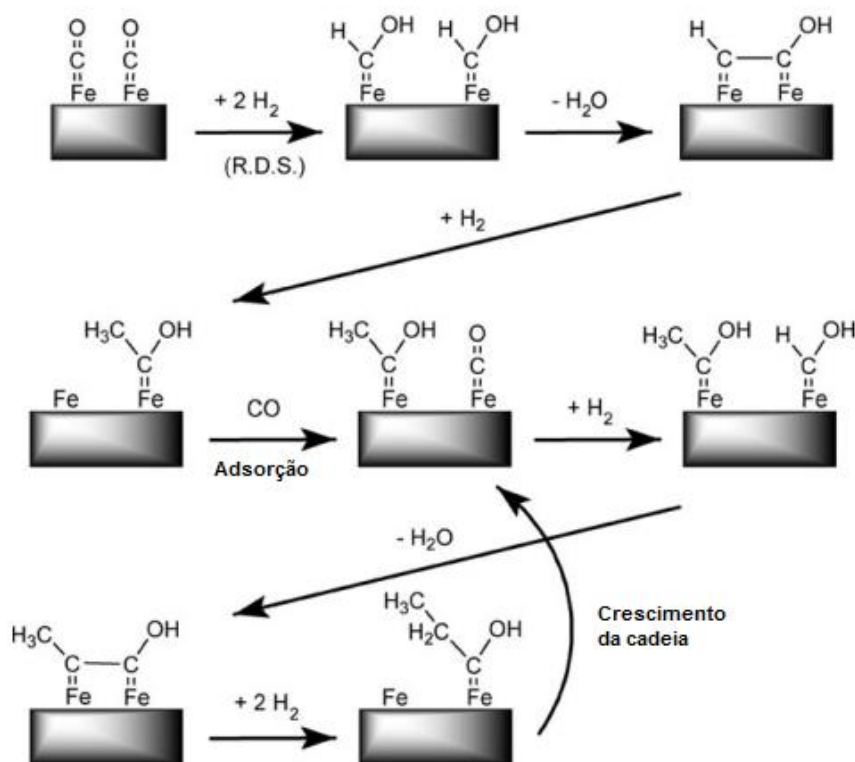


Figura 5: Esquema do mecanismo de hidroxycarbena. Adaptado de [11]

Os estudos de Emmett[34,35] com carbono-14 corroboraram fortemente com a hipótese da formação do hidroxycarbeto. Nestes experimentos, álcoois e alcenos marcados isotopicamente foram adicionados ao gás de síntese e verificou-se que os álcoois e alcenos serviam como iniciadores de cadeia[34,35].

Esse mecanismo não rejeita o primeiro. É possível que os dois aconteçam simultaneamente ou até mesmo numa espécie de um meio termo. Simulações apontam que a formação do hidroxycarbeto tem uma energia de ativação consideravelmente inferior à da dissociação do CO sem a assistência de hidrogênio. Entretanto, uma vez que o formil é formado, o caminho preferencial seria sua decomposição em *CH e *OH , podendo seguir pelo mecanismo do carbene. Logo, é possível que parte dos hidrocarbonetos, principalmente em catalisadores de cobalto, seja sintetizada via formil[33]. A figura 6 apresenta o resultado dessas simulações.

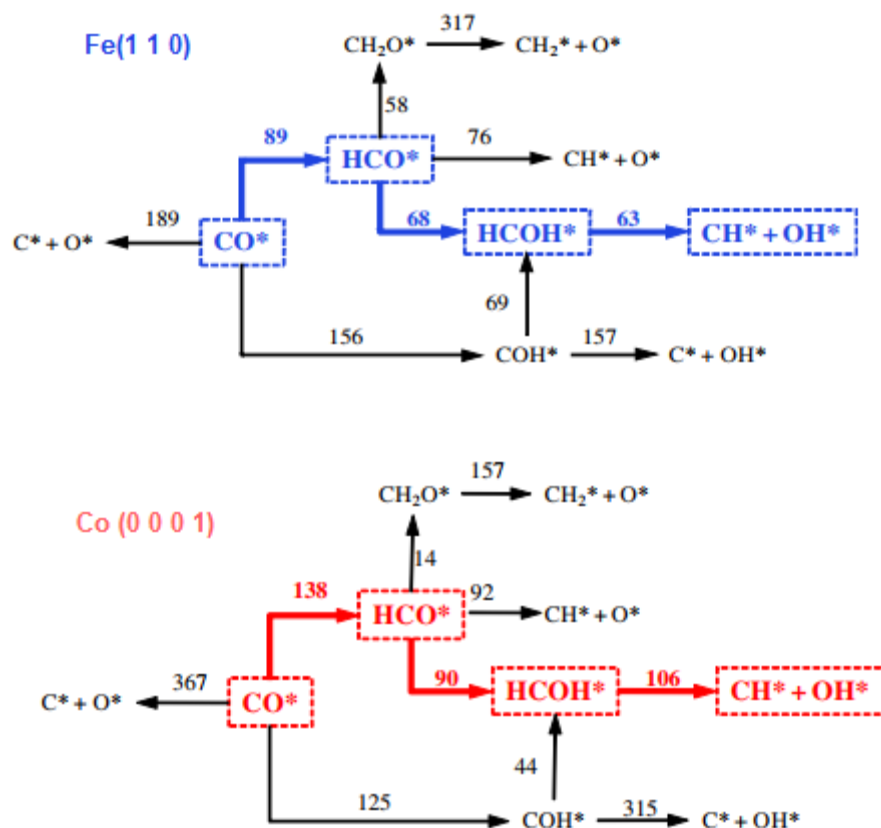


Figura 6: Mecanismos de ativação da cadeia na SFT para superfícies de ferro e de cobalto a partir de simulação DFT. Cada etapa apresenta sua energia de ativação em kJ/mol calculada. Adaptado de Ojeda et al.[33]

2.5.3. Mecanismo de inserção

Um terceiro mecanismo sugere que uma molécula de C^*O adsorvida em um sítio vizinho se posicione entre o radical adsorvido e o sítio ativo, gerando assim um radical acil $R-C^*=O$ que, em seguida, é atacado por H_2 , formando água e um radical alquil. A inserção do CO é análoga a reações organometálicas relacionadas para diversos metais de transição[36].

Este modelo explicaria a formação de compostos oxigenados como álcoois, aldeídos e ácidos, que são frequentemente encontrados em pequena escala no espectro de produtos. Este modelo é capaz de explicar a formação tanto de olefinas e parafinas quanto de álcoois e aldeídos. Entretanto, ainda não há evidências experimentais para este modelo. A figura 7 apresenta um esquema deste mecanismo.

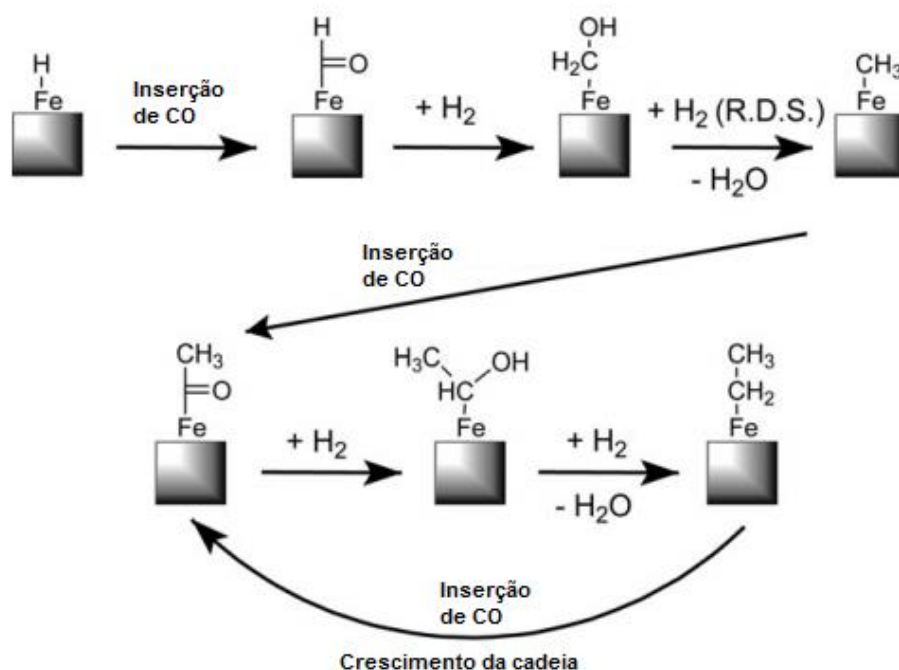


Figura 7: Esquema do mecanismo de inserção do CO. Adaptado de [11]

2.6. Modelo de distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)

A SFT pode ser entendida como uma reação de polimerização de radicais $-\text{CH}_2-$. Deste modo, a reação deve passar pelas seguintes etapas:

1. Adsorção de reagentes
2. Iniciação da cadeia
3. Propagação da cadeia
4. Terminação da cadeia
5. Dessorção do produto
6. Readsorção e reação

Quando a reação produz apenas n-parafinas (ou seja, sem ramificações), para uma parafina de tamanho n ser sintetizada, uma parafina de tamanho n-1 precisará ser formada antes. O modelo ASF dá a distribuição dos produtos ideal seguindo algumas premissas: cadeias estritamente lineares, velocidades de reação independente do tamanho da cadeia, compostos com o mesmo número de carbono tratados como o mesmo produto e cinética de primeira ordem em

relação aos intermediários[37]. Deste modo, a distribuição de frações molares dos produtos seguirá uma distribuição geométrica:

$$m_N = (1 - \alpha)\alpha^{N-1}$$

Onde m_N é a fração molar do N-ano e α é um parâmetro definido como:

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_T}$$

Onde R_p é a taxa de propagação e R_T é a taxa de terminação. Uma forma de enxergar o parâmetro α é como a probabilidade de que uma cadeia de hidrocarbonetos adsorvida continue a se propagar, enquanto $(1 - \alpha)$ é a probabilidade de uma cadeia terminar a polimerização. A ideia é intuitiva: para chegar a uma cadeia com n carbonos, é preciso que a propagação tenha acontecido $n-1$ vezes e que, na enésima vez, a cadeia desorva[10]. Considerando que a razão molar C_N/C_{N-1} para qualquer N seja constante, a distribuição de produtos seguiria o esquema da figura 8.

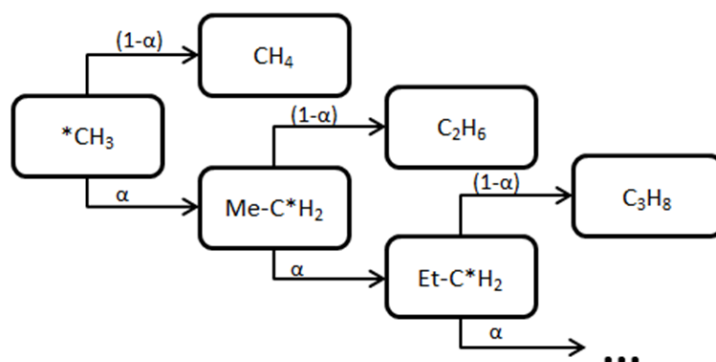


Figura 8: Esquema da formação de parafinas segundo o modelo ASF

Sendo o alfa variável por várias razões (temperatura, razão $H_2/CO...$), a SFT deve ser ajustada de acordo com o número de carbonos do produto desejado. Nas fábricas em operação atualmente, o α se situa entre dois intervalos, dependendo dos produtos desejados: 0,82-0,85 para gasolina ou 0,9-0,95 para óleo diesel[38].

No entanto, a distribuição dos produtos usada no cotidiano é a fração mássica, cuja medida é direta. Deste modo, a distribuição dos produtos será um pouco diferente devido ao peso molecular, porém fácil de deduzir:

$$w_N = PM_N \times m_N = (14N + 2) \times \alpha^{N-1}(1 - \alpha)$$

$$\sum_{N=1}^{\infty} w_N = \sum_{N=1}^{\infty} (14N + 2) \times \alpha^{N-1} (1 - \alpha) = 2 \frac{8 - \alpha}{1 - \alpha}$$

$$\%W_N = \frac{w_N}{\sum_{N=1}^{\infty} w_N} = \frac{7N + 1}{8 - \alpha} \alpha^{N-1} (1 - \alpha)^2$$

Onde PM_N é o peso molecular do N-ano e $\%W_N$ é a fração mássica. Entretanto, empiricamente, a SFT não segue o modelo ASF com precisão. O modelo original não leva em consideração ramificações e formação de olefinas. Além disso, é comum que a probabilidade de terminação de cadeia do metano seja entre 5 a 20 vezes maior do que o valor normal. Possíveis explicações para este fenômeno seriam limites na transferência de massa, flutuações de temperatura e a reação de desmetilação de hidrocarbonetos mais longos[10].

Da mesma forma, a proporção do etano também oscila e pode ser maior (até 2 vezes) ou menor do que o esperado (até metade). Algumas explicações para isto são a reabsorção do eteno e a incorporação do mesmo em cadeias maiores. Por fim, o parâmetro α pode variar de acordo com o tamanho da cadeia[10]. Este fenômeno já foi observado em catalisadores de ferro, cobalto e rutênio. Não existe uma regra geral para a variação do α , a única tendência que se verificou foi que, a partir do C10, o parâmetro α cresce um pouco.

2.7. Ativação de catalisadores

Visando aumentar a atividade, é comum que os catalisadores de ferro sofram um pré-tratamento chamado ativação, antes da reação. Há várias formas de realizar este pré-tratamento, que nada mais é do que uma redução do óxido de ferro original do catalisador. Esta redução pode ser realizada pelo H_2 , CO ou pelo gás de síntese. Na ativação, quando o ferro é reduzido com H_2 , o resultado é o ferro metálico. Já no caso do ferro ser reduzido pelo CO ou pelo gás de síntese, ele resulta predominantemente em carбето.

Bukur et al.[39] estudaram o efeito das condições de pré-tratamento em catalisadores de ferro em suas atividades e seletividades. Eles observaram que tratamentos com CO ou com gás de síntese favoreciam a formação de hidrocarbonetos pesados (C_{12+}), enquanto o tratamento com H_2 favorecia hidrocarbonetos de médio porte (C_{5-12}). O fato da ativação com CO, produzindo o carбето, ter boa seletividade para hidrocarbonetos pesados sugere que esta fase participe da reação. Na figura 9, estão as seletividades encontradas.

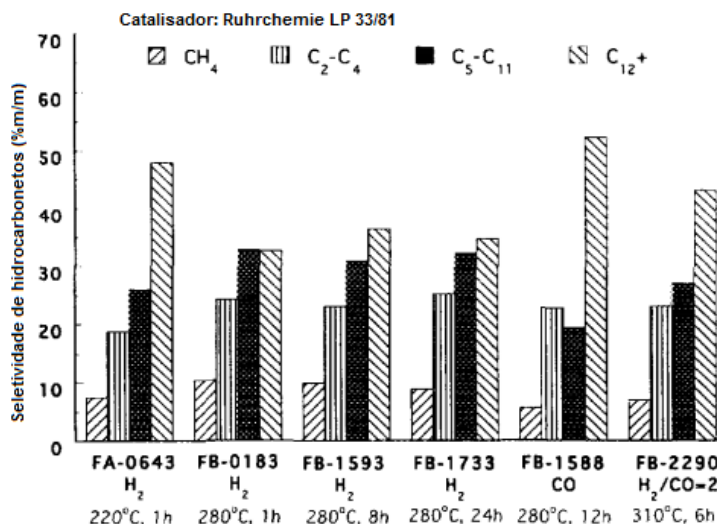


Figura 9: Distribuição de produtos da SFT aplicando diferentes pré-tratamentos. Adaptado de Bukur et al.[39]

2.8. Suportes

Além da natureza do catalisador, é importante considerar também o tipo de suporte e de promotor que serão usados.

A maior parte dos catalisadores não é adicionada diretamente na reação. Muitas vezes, o catalisador é adicionado primeiramente a um suporte. O suporte é um sólido com alta área superficial inerte ou pouco reativo. Seu papel é fazer o catalisador se fixar em sua superfície e, ao se fixar, as partículas do catalisador ficam mais dispersas, aumentando sua superfície e sua estabilidade. Em geral, usa-se como suporte aluminas, sílicas e carbonos. Para a síntese de Fischer-Tropsch já foram usados Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiC , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, além de sistemas nanoestruturados, como HMS, SBA-15 e CNT entre outros[7,8,40].

Os suportes podem ser divididos em 3 categorias: microporosos (diâmetro até 2 nm), mesoporosos (de 2 a 50nm) e macroporosos (acima de 50nm). A escolha do tamanho dos poros depende do objetivo do material. Materiais com poros muito pequenos, tais como zeólitas, são usados na catálise exclusiva de moléculas pequenas uma vez que o tamanho diminuto dos poros é usado também como peneira molecular, impedindo a passagem de moléculas grandes no meio reacional. Entretanto, para imobilizar enzimas, por exemplo, usa-se principalmente suportes macroporosos[41]. O tamanho dos poros é relevante para a síntese de Fischer-Tropsch, de modo que um diâmetro de poro maior é

capaz de aumentar a seletividade do catalisador em relação aos hidrocarbonetos pesados (C_{5+})[42].

Outra classificação entre os tipos de suporte é se o material tem estrutura ordenada ou amorfa. Uma estrutura ordenada tem um formato uniforme, com o mesmo tamanho de poros e de células ao longo de toda a sua estrutura. Uma uniformidade quanto ao tamanho dos poros é uma grande vantagem para peneiras moleculares. Estruturas amorfas tem uma regularidade muito pequena (menos de 1nm), o que torna o suporte mais heterogêneo.

Há diversos métodos para se adicionar catalisadores em suportes. Os mais comuns são o método da impregnação ao ponto úmido, onde o sólido é misturado com uma quantidade ínfima de solução concentrada contendo o metal desejado (em geral, um sal); e a coprecipitação, onde um sal e um agente precipitante são adicionados a uma solução a temperatura elevada e agitada e, ao cair a temperatura, ambos os compostos precipitam.

2.9. Sílicas mesoporosas

Uma das famílias de suporte mais pesquisadas atualmente é a das sílicas mesoporosas. Até o começo da década de 90, já se sabia das aplicações dos materiais mesoporosos na catálise e na separação via adsorção graças à sua grande área superficial interna, contudo, a maioria dos materiais mesoporosos eram amorfos ou pouco ordenados. Isto mudou em 1992, quando Kresge et al.[43] sintetizaram a MCM-41, uma sílica mesoporosa que, por ser ordenada, é facilmente detectada pela difração de raios-X (DRX). Seis anos mais tarde, em 1998, foi sintetizada a SBA-15, um material com alta área superficial ($>700m^2/g$), diâmetro de poro ajustável (entre 2 a 30 nm) e alta espessura de parede, o que lhe confere uma melhor estabilidade hidrotérmica[44]. A SBA-15 possui uma estrutura de poros hexagonal ordenada, conferindo-a 4 picos característicos na DRX. Na figura 10, está apresentada um difratograma típico da SBA-15.

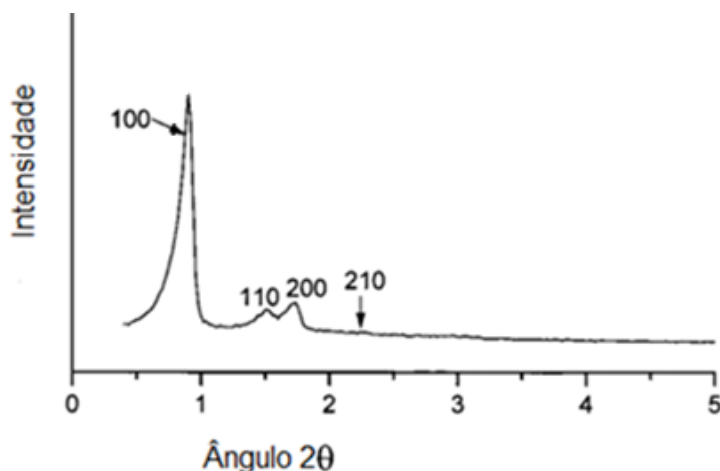


Figura 10: Difratoograma de SBA-15 adaptado de Zhao et al. [45]

Estes dois materiais abriram um leque de possibilidades em diversas áreas e aplicações: catálise, transporte de substâncias, separação, sensores, entre outros. Antes da síntese destes materiais, empregava-se zeólitas, materiais microporosos ordenados, o que trazia sérias limitações quanto ao tamanho das substâncias a serem suportadas. Com o advento das sílicas mesoporosas, essas limitações diminuíram e hoje é possível imobilizar até macromoléculas (como enzimas) dentro de sílicas mesoporosas [46].

2.10. Tipos de reatores

Os reatores mais comuns para a SFT são: o reator de leito fixo multi-tubular, reator de leito de lama, reator de leito fluidizado de três fases e reator de leito fluidizado circulante. Atualmente, existem dois *modus operandis* para a reação de Fischer-Tropsch: alta temperatura entre 300 e 350°C (HTFT) e baixa temperatura entre 200 e 240°C (LTFT). A escolha do reator deve ser feita considerando, entre outros fatores, a troca de calor. A SFT libera uma grande quantidade de calor e é prioritário manter a temperatura sob controle e uniforme[38].

Nos processos HTFT, devido à maior temperatura de reação, os hidrocarbonetos produzidos são mais leves e mais ramificados. Além disso, produtos indesejados como álcoois e aldeídos são favorecidos pelas altas temperaturas. Nele, são empregados preferencialmente os catalisadores de ferro

visando a síntese de gasolina ou de olefinas leves, uma vez que este é o metal mais barato.

Nos processos LTFT, emprega-se tanto cobalto quanto ferro para produzir hidrocarbonetos de alto peso molecular. O objetivo da LTFT é priorizar a seletividade de hidrocarbonetos de cadeias longas. A LTFT ocorre em temperaturas abaixo de 250°C para minimizar a produção de metano e a necessidade de hidrocraqueamento [47]. A seguir, estão representados na figura 11 os tipos de reatores usados na SFT.

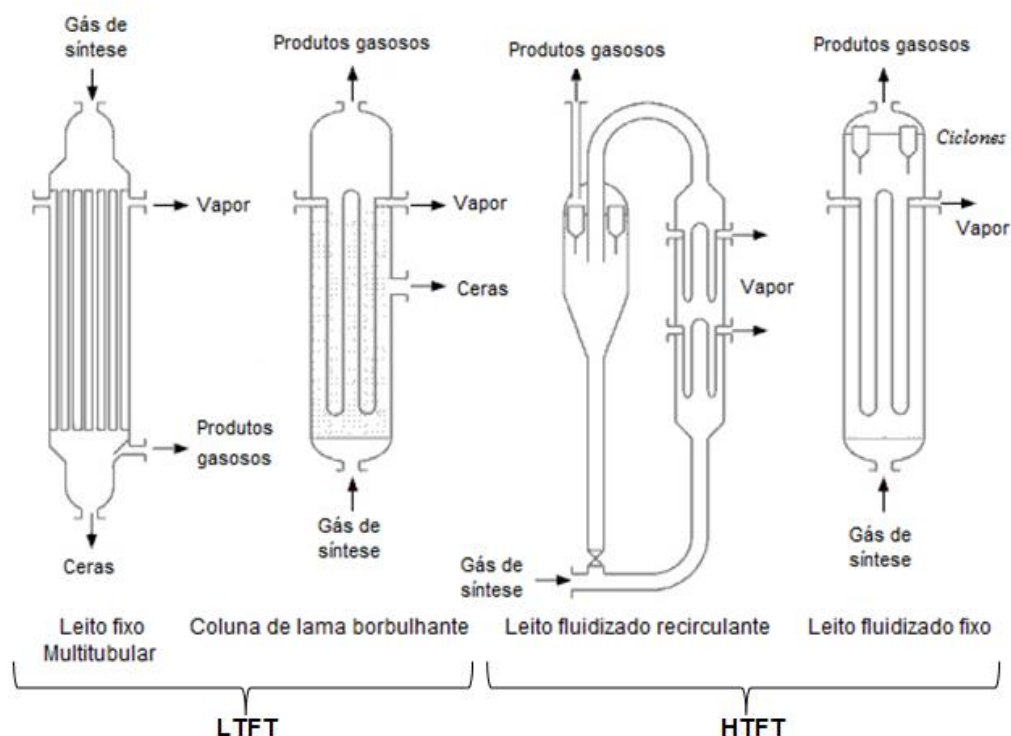


Figura 11:Esquema dos reatores usados para a SFT. Adaptado de [48]

Os reatores de leito fluidizado possuem o leito mais isotérmico e podem ser operados a até 350°C, temperatura maior do que os reatores tubulares de leito fixo e de lama, que operam em torno de 250°C.

Assim, no caso LTFT, é mais comum usar reatores de leito fixo, sendo o mais comum dentre estes o reator multi-tubular, onde o catalisador é colocado dentro de tubos e a troca de calor ocorre no casco. Uma das vantagens deste reator é que ele não precisa separar os hidrocarbonetos pesados do catalisador, pois estes escorrem para o fundo pela gravidade.

O segundo tipo de reator para LTFT é o reator de lama borbulhante, onde usa-se catalisador em pó entre 10 e 200 µm. A produtividade deste reator é

maior do que a do de leito fixo pois usa-se mais catalisador e a temperaturas mais elevadas. O principal problema deste tipo de reator é a dificuldade de se fazer o scale-up.

As reações HTFT são usadas exclusivamente com catalisadores de ferro para produzir gasolina ou olefinas. A alta temperatura vaporiza todos os produtos, simplificando o processo. Comercialmente, para esta reação são usados os reatores de leito fluidizado, havendo duas variações: circulante ou fixo. A opção pelo leito fixo, segundo Duvenhage e Shingles[49], é amplamente superior para a HTFT graças a sua maior conversão, menor consumo de catalisador, maior estabilidade, entre outros fatores.

3. Metodologia experimental

3.1. Preparação de suportes

Foram preparados cinco catalisadores usando dois suportes diferentes: três com sílica-alumina (2%, 5% e 10% de ferro em fração mássica), dois com SBA-15 (5% e 10% de ferro em fração mássica). A sílica-alumina utilizada foi a Siral 20 da Sasol. A proporção $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ neste material é de 4:1.

A sílica mesoporosa SBA-15 foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Zhao et al.[45] Durante a síntese, foi utilizado 4g do copolímero tribloco P123 [EO20-PO70- EO20 (polióxido de etileno – polióxido de propileno – polióxido de etileno)] (Aldrich). A ele, foi adicionado 15mL de HCl (Isofar) [%m/m= 37% $\rho=1,19\text{kg/L}$] e 100mL de água. A solução foi mantida em agitação até a completa dissolução do P123 e da espuma. Em seguida, foram adicionados, gota a gota, 11g de tetraetilortosilicato (TEOS). Esta nova solução foi mantida aquecida a 40°C por 24h levando à formação de um gel branco.

Após isto, o gel foi transferido para uma autoclave que foi colocada em uma estufa a 100°C por 24 horas. Após o produto ter sido resfriado, ele foi lavado com água e levemente centrifugado para retirar o excesso de líquido. O sedimentado foi transferido para um almofariz e deixado por 24h em temperatura ambiente para secar. Por fim, a SBA-15 foi calcinada em atmosfera de ar sintético com uma vazão de 50mL/min a 500°C durante 10h para a eliminação do agente direcionador de estrutura.

3.2. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido. Para esta finalidade, foi usado cloreto de ferro III hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fonte de ferro.

Foi preparada uma solução contendo o precursor do ferro e água com volume equivalente ao dobro do volume de poros do suporte. No caso da sílica alumina (SiAl), foi usado o valor dado pelo fabricante. No caso da SBA-15, este valor foi estimado através da isoterma de adsorção de N_2 no suporte pelo método BJH. Esta solução foi adicionada ao suporte e o conjunto foi macerado por meia hora, formando uma pasta homogênea. Depois disto, a amostra foi

levada à estufa a 100°C por 24h e calcinada por 6h a 400°C em atmosfera de ar sintético a uma vazão de 30 mL/min para a remoção dos precursores de ferro.

Foram sintetizados, ao total, cinco catalisadores: três suportados em sílica alumina (2%Fe/SiAl, 5%Fe/SiAl e 10%Fe/SiAl) e dois suportados em SBA-15 (5%Fe/SBA-15 e 10%Fe/SBA-15).

3.3. Caracterização

3.3.1. Composição química

A análise da composição química foi realizada para estimar o teor de ferro impregnado no material mesoporoso. Num primeiro momento, as amostras foram analisadas em um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDX) modelo EDX-7000 da marca Shimadzu. A análise foi feita em atmosfera de ar com colimador de 5mm de diâmetro e utilizando filmes de poliéster Mylar.

Após esta primeira estimativa, uma determinação mais precisa do percentual do metal incorporado às amostras calcinadas foi realizada empregando a técnica de espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma (ICPOES). As análises foram realizadas num aparelho Optima DV 4300 da PerkinElmer Inc. As amostras foram preparadas fundindo aproximadamente 0,1g de catalisador com 1g de metaborato de lítio em um cadinho de platina. Após a fusão, foi adicionado ao cadinho uma solução de ácido nítrico 10%*m/m* e o sistema foi deixado a 80°C em agitação até a total dissolução do sólido, e, ao fim, a solução foi levada para análise no espectrômetro.

3.3.2. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) verifica as perdas de massa de uma amostra ao longo de um aquecimento contínuo. A análise térmica diferencial (DTA) indica a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência em função do tempo.

A ATG foi feita para cada suporte ou catalisador utilizando o aparelho Shimadzu modelo DTA-60. Aproximadamente 10 mg de amostra foram

colocadas em um cadinho de platina sobre uma balança. No outro prato da balança, estava outro cadinho de platina com α -alumina, usada como referência.

As amostras foram submetidas a um aquecimento gradual a uma taxa de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 600°C sob fluxo constante de N₂ com uma vazão de 30 mL/min. Foram coletados os dados sobre temperatura, diferença de massa e diferença de temperatura entre amostra e referência (em μ V) ao longo da análise. Depois, foram constituídos os perfis de massa versus temperatura e da respectiva curva diferencial.

3.3.3. Propriedades texturais

A área superficial específica é uma das medidas mais importantes na catálise heterogênea. Para um suporte ou um catalisador, é importante que suas superfícies sejam capazes de adsorver fisicamente em grande proporção.

As propriedades texturais foram estimadas utilizando o instrumento Micrometrics ASAP 2010, usando N₂ como adsorbato para determinar as isotermas. A área superficial específica foi calculada através do método BET e a distribuição de volume e tamanho de poros foram determinadas a partir do método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

Inicialmente, a amostra foi inserida numa célula de vidro acoplada ao instrumento para tratamento, onde foi submetida a um vácuo de 4 μ mHg e a uma temperatura de 400°C com o objetivo de remover substâncias presentes na amostra como, por exemplo, água, deixando a superfície limpa.

Após este tratamento, a célula, devidamente preparada, foi inserida em um banho de nitrogênio líquido (77,36K), que manteve a temperatura na célula baixa. O equipamento mediu e alterou a pressão automaticamente de acordo com a pressão da célula.

Segundo Brunauer et al.[50], obtendo os dados em diversas pressões parciais e volumes de gás adsorvido, encontra-se o volume da monocamada de adsorbato através da equação de BET:

$$V_A = \frac{V_M c P}{(P - P_0)[1 + (c - 1)(P/P_0)]}$$

Onde V_A é o volume total de gás adsorvido, V_M é o volume da monocamada, P é a pressão medida, P_0 é a pressão inicial e c é a constante de BET. Esta equação pode ser reescrita como uma equação linear:

$$\frac{1}{\left(\frac{P_0}{P} - 1\right) V_A} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c-1)}{v_M c} \frac{P}{P_0}$$

Sendo a inclinação da reta $1/(V_M c)$ e a interseção $(c-1)/(V_M c)$. Usando os pontos obtidos, realiza-se uma regressão linear e obtém-se o volume de monocamada e, a partir deste dado e de dados do absorvato, obtém-se a área superficial:

$$S = V_M \frac{N_{AV} A_{ad}}{V_{molar}}$$

Onde S é a área superficial, N_{AV} é o número de Avogrado, A_{ad} é a área transversal de uma molécula de N_2 e V_{molar} é o volume molar do N_2 .

3.3.4. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X permite analisar a estrutura e composição de materiais cristalinos. As análises feitas para o suporte SBA-15 foram conduzidas num difratômetro Bruker modelo D8 Discover com tensão de 40kV e corrente de 40mA, tendo como fonte de radiação um feixe de Cu-K α de $\lambda=0,15418$ nm. Para estas análises, a faixa angular 2θ variou de 1 a 4 graus, com passo de $0,02^\circ$ e intervalo por passo de 1 segundo.

As análises para os catalisadores foram feitas em difratômetro da Rigaku modelo Miniflex com tensão de 40kV e corrente de 30mA, tendo como fonte de radiação um feixe de Cu-K α de $\lambda=0,1540598$ nm. no intervalo 2θ de 10° a 90° com passo de $0,01^\circ$ e intervalo por passo de 1 segundo. Foram feitas análises em 3 momentos: após a calcinação, após a ativação e após a reação.

O refinamento de Rietveld foi realizado através do software BGMN e utilizando a interface gráfica Profex 3.14.0 para verificar quantitativamente as diferentes fases cristalinas comparando os difratogramas com estruturas de fases conhecidas. Por limitações que serão explicadas posteriormente, o refinamento foi feito entre os ângulos 10° e 70° . Algumas estruturas estavam presente no próprio software, outras foram importadas a partir de arquivos .cif do site <http://www.crystallography.net/>. As estruturas importadas foram: COD1010461 (γ - Al_2O_3), COD1521831 (Fe_5C_2), COD1011169(FeO) e COD1008755(Al_2SiO_5).

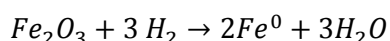
3.3.1. Redução a temperatura programada (RTP)

Para identificar as fases redutíveis dos catalisadores a base de ferro, foi empregada a redução a temperatura programada (RTP). O procedimento foi realizado em um aparelho RTP convencional equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Durante os procedimentos, foram adicionados a um reator de quartzo em formato de U uma massa de catalisador contendo em torno de 0,01g de fase ativa. Este reator foi colocado num forno. A amostra sofreu um pré-tratamento com uma corrente de argônio numa vazão de 30mL/min a um aquecimento gradual de 10°C/min da temperatura ambiente até 150°C, mantendo-se nesta temperatura por 30min, para retirar umidade e possíveis impurezas voláteis.

Para a etapa de redução do catalisador, o reator foi aquecido gradualmente numa taxa de 10°C/min da temperatura ambiente até 750°C alimentado com um fluxo de uma mistura H₂/Ar com 1,63% de H₂ em argônio. Para medir a quantidade consumida de H₂, foi utilizado um detector do tipo DCT acoplado à saída do reator. Como referência, foi utilizado um fluxo de gás de argônio puro em uma vazão igual à da mistura de H₂/Ar. A quantidade de H₂ foi medida a partir da diferença de sinal entre os dois detectores. Uma armadilha fria composta de um banho preparado através da mistura de álcool isopropílico e nitrogênio líquido foi instalada para remover a água liberada presente na corrente de saída do reator durante a redução. O grau de redução foi calculado através da seguinte fórmula:

$$GR(\%) = \frac{N_{H_2 \text{ consumido}} \cdot PM_{Fe}}{m_{\text{catalisador}} \cdot \%m/m_{Fe} \cdot 3/2}$$

Onde GR significa grau de redução e 3/2 é a razão estequiométrica, uma vez que a forma global da redução é:



3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite obter informações sobre a estrutura de um material. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-2100F da marca JEOL.

As amostras foram inicialmente misturadas com álcool isopropílico para dispersar as partículas do catalisador e, em seguida, gotas da suspensão resultante foram depositadas numa membrana de carbono suportada por uma tela de cobre seguindo para análise no microscópio, onde foram obtidas diversas micrografias para verificar a dispersão e tamanhos das partículas das espécies de ferro, além da morfologia dos suportes.

3.3.3. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um sistema consistindo em um cilindro contendo a mistura H_2/CO ligado ao reator tubular de bancada, uma armadilha fria, para resfriar o produto, um separador de fases, onde os produtos leves(gasosos) são separados dos produtos líquidos. Os produtos gasosos foram alimentados a um cromatógrafo gasoso (CG) para a identificação dos produtos. Na figura 12, está representado um esquema do sistema.

Antes dos testes catalíticos, os catalisadores foram ativados in situ. O catalisador foi aquecido até $400^\circ C$ e mantido nesta temperatura por 8h enquanto passava um fluxo de H_2 ou de gás de síntese a 50 mL/min. Após a redução, o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente.

A mistura de gás de síntese tem uma razão H_2/CO de 2:1. O reator tubular tem 0,95cm de diâmetro interno e 15,2cm de altura. A cada experimento, foi usado 0,2g de catalisador. As análises de cromatografia gasosa foram feitas utilizando um equipamento Shimadzu modelo GC-2010 usando um detector de ionização de chama (DIC) a $250^\circ C$ e uma coluna Restek Rt®-Q-Bond (L=15m Ø =0,32mm) a $130^\circ C$ com split de 1:5 e temperatura de injeção a $250^\circ C$.

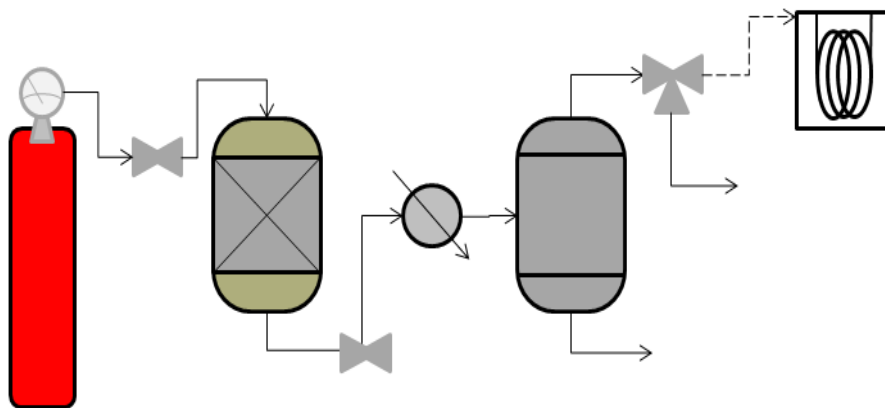


Figura 12: Esquema da unidade utilizada para os testes catalíticos

O reator operou a uma pressão de 20 bar com uma vazão volumétrica da mistura de H_2/CO de 60mL/min. Ele foi aquecido até 230°C. Alcançada esta temperatura, iniciou-se a contagem do tempo de reação. Os produtos gasosos foram coletados com 3 horas de reação e levados ao CG. Farias da Silva [31] encontrou que a conversão da reação de Fischer Tropsch com catalisadores de ferro praticamente se estabiliza em três horas de reação. Os hidrocarbonetos pesados (líquidos e ceras) não foram formados em quantidade suficiente para serem analisados.

4. Resultados

4.1. Composição química (EDX e ICPOES)

Os resultados das análises químicas para determinar o teor de ferro presente nos catalisadores, obtidos através de espectroscopia de fluorescência de raios X, estão listados na tabela 3. Os resultados para os catalisadores suportados em sílica alumina apresentaram diferenças entre resultados. Como os resultados por ICPOES são mais precisos do que o método semi-quantitativo usado na fluorescência de raios X, logo, os mesmos foram usados ao longo deste trabalho.

Tabela 3: Teor de ferro em catalisadores suportados

Catalisador	Teor de ferro EDX (% m/m)	Teor de ferro ICPOES (% m/m)
2%Fe/SiAl	5,1	1,9
5%Fe/SiAl	10,5	3,4
10%Fe/SiAl	18	8
5%Fe/SBA-15	4,4	3,7
10%Fe/SBA-15	11,9	9,4

4.2. Análise termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas foram feitas para os suportes de sílica alumina e de SBA-15 antes de serem calcinadas. Na análise do suporte de sílica alumina, ocorreram perdas de massa em duas regiões distintas. A primeira perda de massa foi de 17%, que vai desde a temperatura ambiente até cerca de 180 °C, com a temperatura de pico do DTA a 61°C, se refere à vaporização da água adsorvida na amostra. A segunda perda, segundo Keyvanloo et al.[51], corresponde à desidroxilação intermolecular do hidróxido de alumínio em óxido de alumínio ($2\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{g})$) e pode acontecer entre 130° e 1100°C. Esta análise registrou uma perda de 12% da massa original indo desde 240°C até 498°C, com a temperatura de pico a 443°C. As pequenas perdas de massa encontradas após o segundo pico do DTA (perda de 1%) podem estar associadas a uma desidroxilação tardia, uma vez que esta reação ocorre lentamente e além de 600°C dependendo do tipo de amostra[51,52]. Na figura 13, estão apresentadas as curvas de ATG e DTA do suporte de sílica alumina.

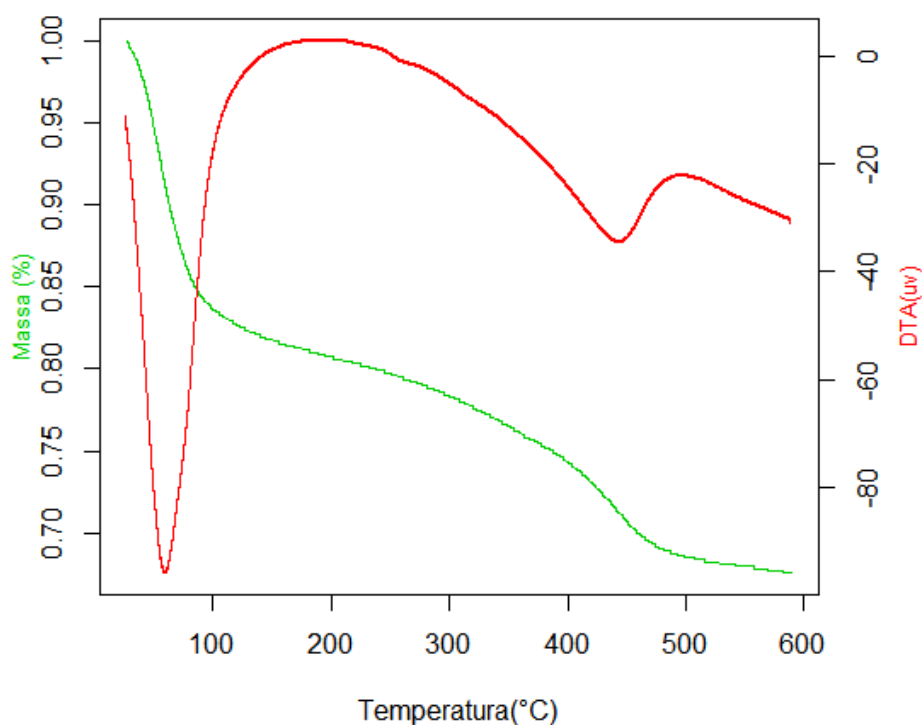


Figura 13: Curvas ATG/DTA do suporte de sílica alumina

Para os catalisadores suportados em sílica alumina, foram observadas as perdas de massa encontradas na sílica alumina pura, entretanto, a perda de água foi mais acentuada, o que é compreensível, uma vez que o método de impregnação ao ponto úmido expõe o catalisador a uma solução aquosa. Foi verificado que a presença do ferro torna a desidroxilação menos abrupta, diminuindo o pico do DTA com a adição de ferro.

Os resultados estão compatíveis com os valores de Tartaj e Tartaj[53], que para catalisadores de ferro suportados em alumina com teor de ferro de 2 e 4% encontraram um pico a 100°C, devido à vaporização da água, e um segundo a 410°C e cerca de 35% de perda total de massa. Além disso, Camenar et al.[54] realizaram a ATG/DTA para óxidos mistos de $\text{Fe}^{+3}/\text{Al}^{+3}$ e foi observada que a perda de massa referente à desidroxilação para óxidos mistos com alta porcentagem de ferro não apresenta pico muito enfraquecidos. A segunda perda de massa do catalisador 10%Fe/SiAl poderia ser explicado pela desidroxilação aliada à eliminação dos cloretos presentes no sal usado na impregnação. A seguir, são apresentadas as curvas de ATG e DTA para os catalisadores 2%, 5% e 10%Fe/SiAl na figura 14 e, na tabela 4, estão listadas as perdas percentuais de massa e as temperaturas de pico das derivadas (DTA) para o suporte e catalisadores de sílica alumina.

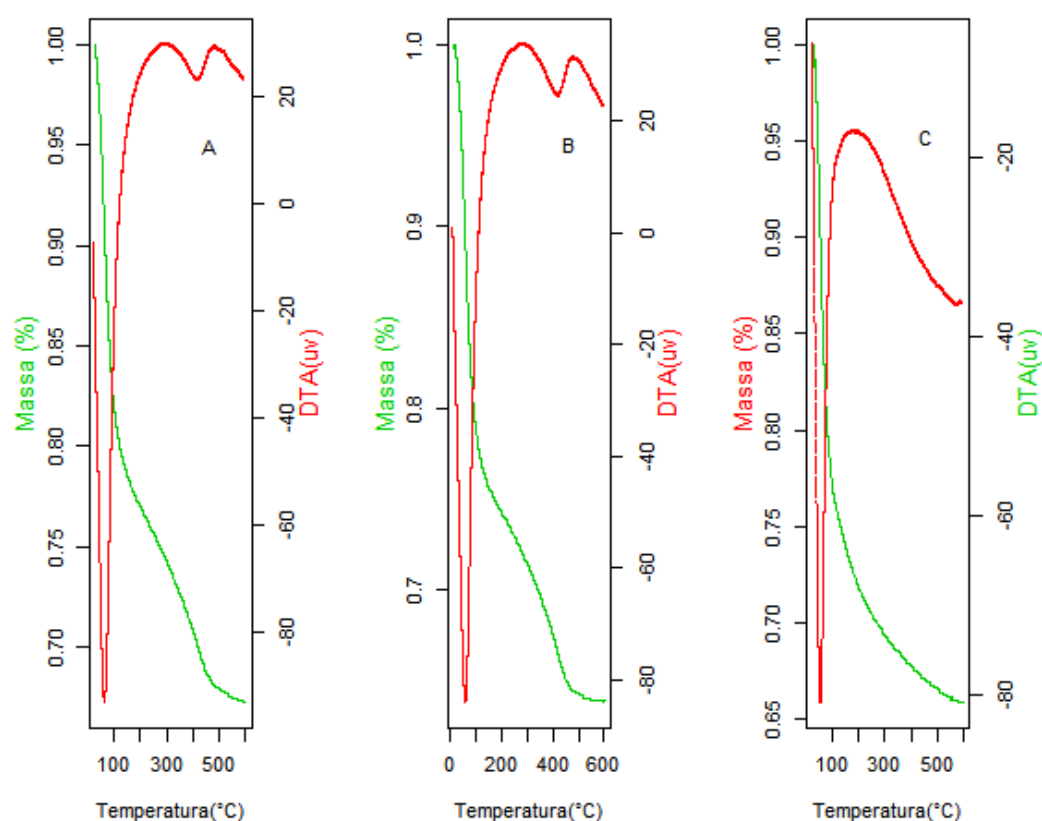


Figura 14: Curvas ATG/DTA para catalisadores 2%, 5% e 10%Fe/SiAl, (respectivamente A, B e C)

Tabela 4: Perdas de massa e temperaturas de pico do DTA para sílica alumina

	SiAl pura	2%Fe/SiAl	5%Fe/SiAl	10%Fe/SiAl
Vaporização				
Perdas de massa	18%	25%	28%	24%
T_{pico} (°C)	60.6	69.5	67.7	64
Desidroxilação				
Perdas de massa	16%	8%	8%	9%
T_{pico} (°C)	443	420	426	-
Perda total	33%	32%	36%	33%

Na análise do suporte SBA-15, houve perda de massa em duas regiões. A primeira, referente à vaporização da água adsorvida, ocorreu na faixa de temperatura desde a temperatura ambiente até 116 °C, com o sinal da derivada a 62 °C. A segunda perda de massa começa a 280°C e termina em torno de 600°C, tendo o seu pico em 370°C. Esta perda de massa corresponde à

decomposição do agente direcionador da estrutura, o que explica o sinal exotérmico com a perda de massa. Este comportamento é parecido com o visto em Kruk et al.[55], onde a SBA-15 sintetizada e lavada apresentou perdas de massa referente ao agente direcionador entre 327°C e 627°C. Em seguida, são apresentadas na figura 15 as curvas de ATG e de DTA para o suporte de SBA-15.

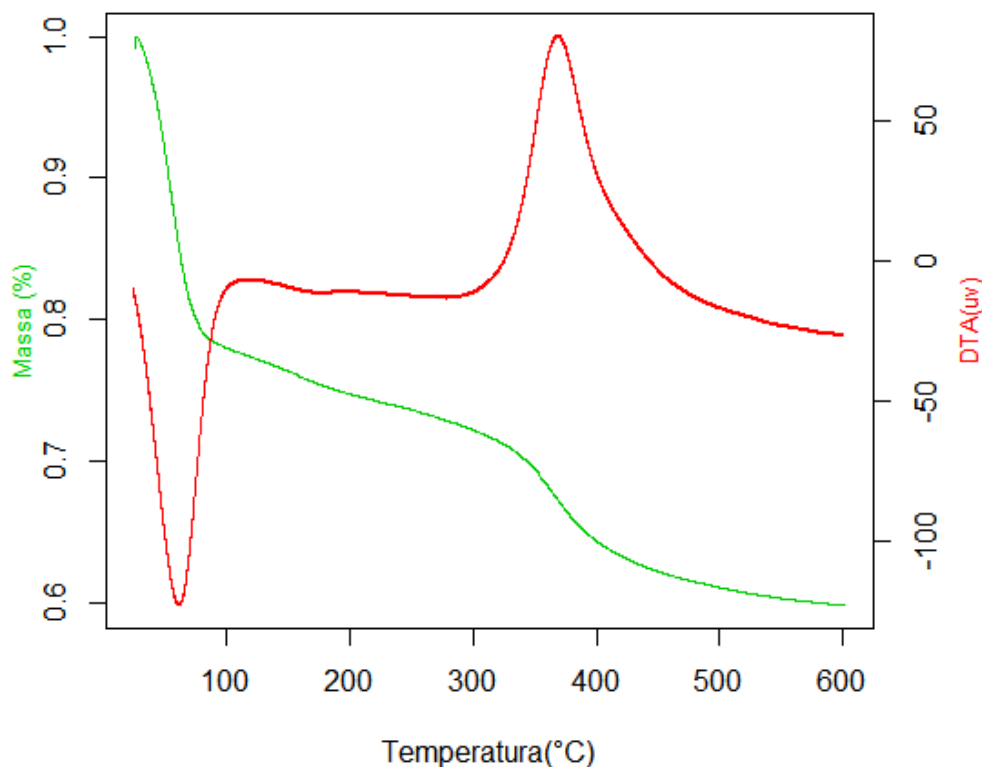


Figura 15: Curvas ATG/DTA do suporte SBA-15

Posteriormente, foi realizada a análise de ATG dos catalisadores. Entretanto, como o suporte de SBA-15 foi calcinado antes da impregnação, os catalisadores de SBA-15 apenas apresentaram uma perda de massa brusca referente à vaporização da água em torno de 100°C (cerca de 20%), mostrando que a calcinação do suporte promoveu a remoção de todo o agente direcionador presente.

Na literatura[56] já foi encontrado um comportamento semelhante para catalisadores calcinados de ferro suportados em SBA-15: uma perda de massa brusca por vaporização seguida de uma perda gradual, totalizando em torno de 20% de perda de massa. Esta perda gradual foi encontrada nos catalisadores 5 e 10%Fe/SBA-15 e se referem ao cloreto presente no sal usado na impregnação do ferro.

Na figura 16, são apresentadas as curvas de ATG e DTA para os catalisadores 5% e 10%Fe/SBA-15 e, na tabela 5, estão as perdas percentuais de massa e as temperaturas de pico do DTA para o suporte e catalisadores de SBA-15. A diferença entre perdas de massa de suporte e catalisadores são explicadas pela ausência do agente direcionador. O catalisador 10%Fe/SBA-15 apresentou maior perda de massa do que o catalisador 5%Fe/SBA-15 já que foi empregada uma maior quantidade de cloreto de ferro em sua preparação.

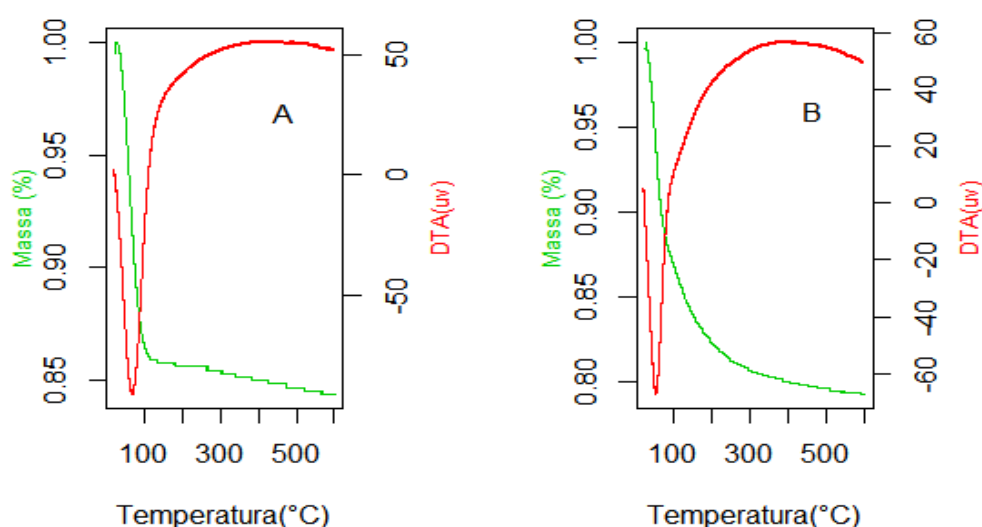


Figura 16: Curvas ATG/DTA para catalisadores 5% e 10%Fe/SBA-15 (A e B, respectivamente)

Tabela 5: Perdas de massa e temperaturas dos picos do DTA para suporte e catalisadores de SBA-15

	SBA-15 pura	5%Fe/SBA-15	10%Fe/SBA-15
Vaporização			
Perdas de massa	22%	14%	20%
T_{pico}(°C)	59.4	72.8	59.8
P123			
Perdas de massa	13%	-	-
T_{pico} (°C)	367	-	-
Perda total	41%	18%	21%

4.3. Propriedades texturais

As análises de adsorção física foram feitas para todos os suportes e catalisadores. Para todos os casos, a análise mostrou isotermas do tipo IV, com

histerese, revelando características de materiais mesoporosos, comportamento esperado para a sílica alumina e para a SBA-15. Na figura 17 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção do N₂ para os suportes e catalisadores de sílica alumina e SBA-15.

Nas amostras de SBA-15 foram encontradas histereses do tipo H1. O ciclo de histerese é geralmente associado com o enchimento e esvaziamento de mesoporos através da condensação capilar do N₂ e é consenso que a forma da histerese está relacionado às propriedades texturais do material mesoporoso[57]. A histerese do tipo H1 está associada a materiais cujos poros consistem em canais bem definidos ou por aglomerados de esferas uniformes. É esperado que a SBA-15 tenha canais hexagonais cilíndricos, apresentando este tipo de histerese. As amostras de sílica alumina mostraram histereses do tipo H4. Este tipo está relacionado a poros na forma de fendas estreitas[58].

Os catalisadores apresentaram perfis de isoterma semelhantes a de seu suporte original. Os valores para área superficial foram calculados usando o método de BET, enquanto o volume e o diâmetro do poro foram calculados usando o método BJH. Os valores obtidos mostram que, maior a porcentagem mássica de metal presente no catalisador, menores as áreas superficiais, os volumes e diâmetros de poro dos catalisadores. Na tabela 6 estão presentes os valores das propriedades texturais dos catalisadores e suportes.

Tabela 6: **Propriedades texturais dos suportes e catalisadores**

Amostras	Área superficial (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)	Diâmetro médio de poro (Å)
SiAl pura	333	0,65	68
2%Fe/SiAl	278	0,58	70
5%Fe/SiAl	252	0,47	67
10%Fe/SiAl	242	0,45	64
SBA-15 pura	777	1,00	61
5%Fe/SBA-15	602	0,86	63
10%Fe/SBA-15	527	0,57	56

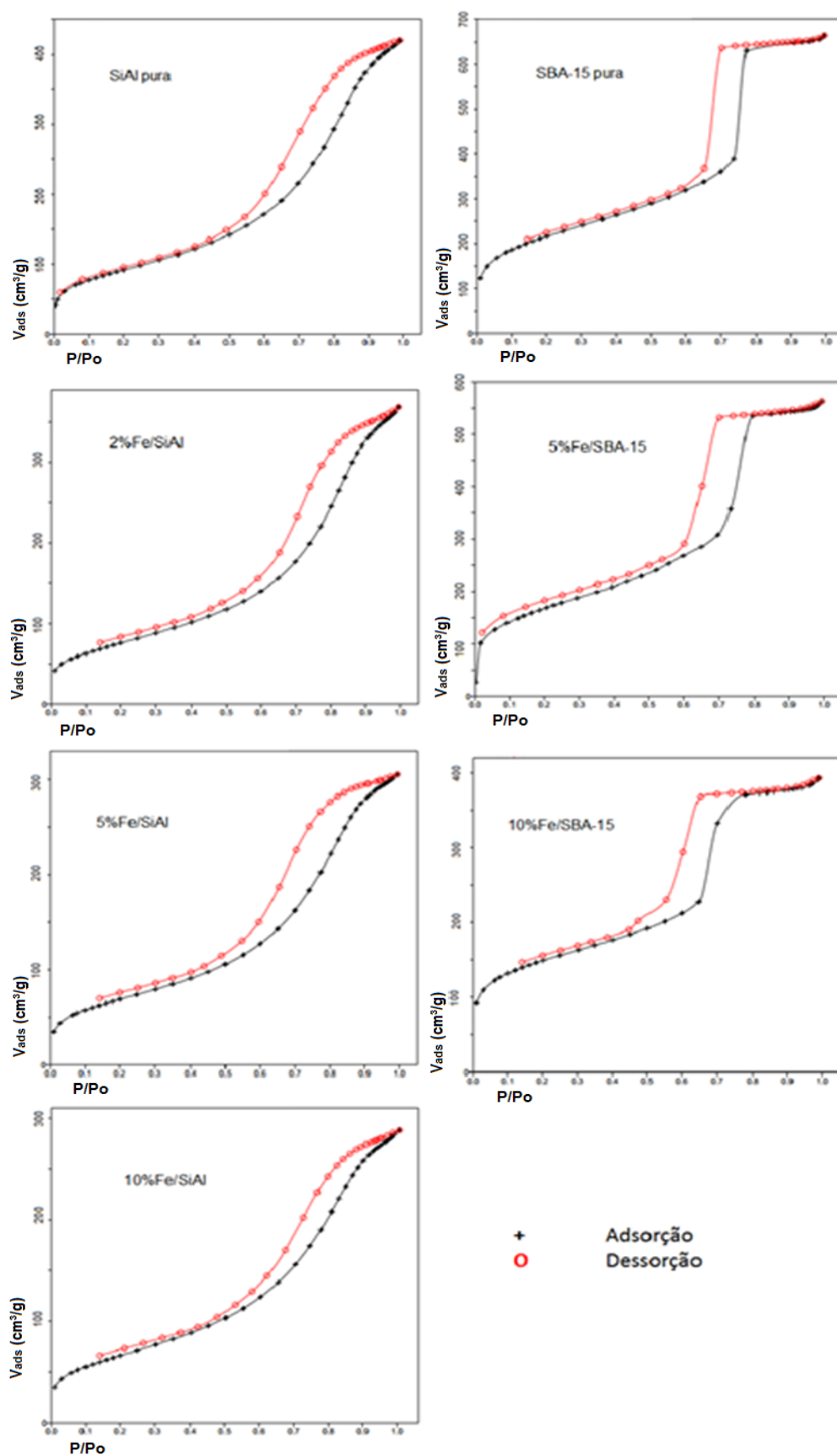


Figura 17: Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ dos suportes puros e catalisadores suportados em sílica alumina e SBA-15. No eixo x, pressão relativa P/P_0 . No eixo y, volume adsorvido em cm³/g

Para o SBA-15, os valores de área superficial, diâmetro de poro e volume de poro ficaram dentro do esperado de acordo com a literatura. Zhao et al. [59] encontraram área superficial entre 690 e 920 m²/g, volume de poro entre 0,56 e 1,17 cm³/g e diâmetro de poro entre 47 e 89 Å para o suporte sintetizando o suporte com o copolímero P123. Sanches[60] realizou a síntese nas mesmas condições e o diâmetro médio de poro foi parecido com o deste trabalho. Zhao et al. [45] também sintetizaram SBA-15 com área de 711m²/g, volume de 1,27mL/g e diâmetro médio de 80Å.

Galarneau et al.[61] fizeram um extenso estudo sobre as propriedades da SBA-15 em função da temperatura usada na autoclave, sintetizado suporte de forma semelhante. As propriedades obtidas a 100°C estão semelhantes ao presente estudo, com exceção do diâmetro médio do poro em torno de 75Å, um pouco maior que o encontrado.

A adição de ferro ao suporte de SBA-15 causou uma forte diminuição da área superficial e do volume de poro. Para os catalisadores contendo ferro (5% e 10% respectivamente), a área superficial diminuiu 22% e 32% enquanto o volume de poro diminuiu 14% e 43%.O diâmetro médio de poro, entretanto, variou muito pouco. Para o catalisador contendo 5% de ferro, não houve alteração, enquanto que, para o catalisador contendo 10% de ferro, o diâmetro médio diminuiu apenas 11%. Estas diminuições podem ser atribuídas à deposição do metal nas entradas dos poros. Na figura 18, são apresentadas as distribuições de poros para o suporte puro e os catalisadores suportados em SBA-15.

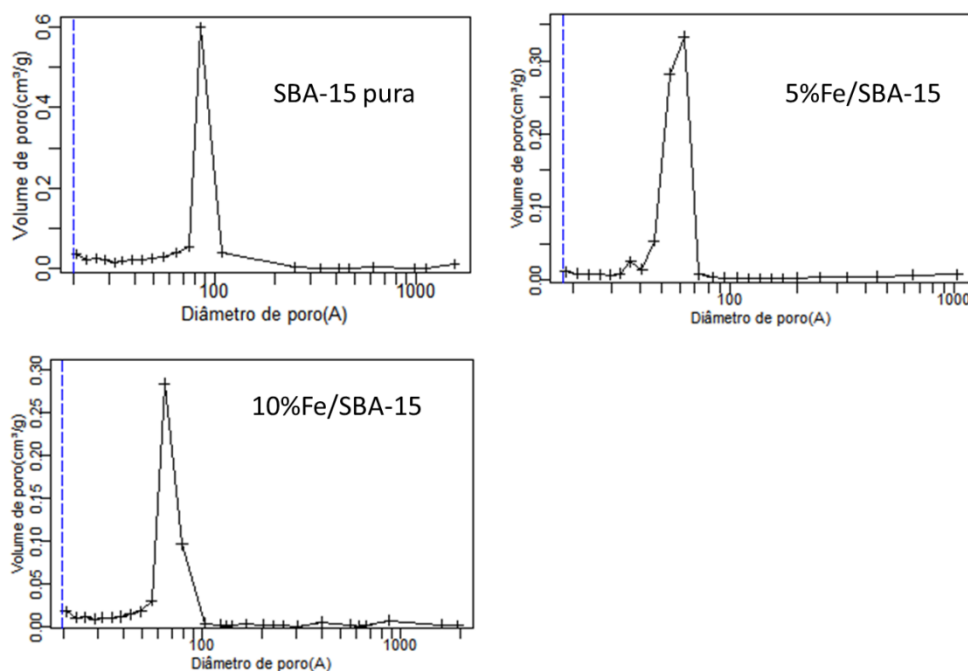


Figura 18: Distribuição de poros do suporte puro e de catalisadores suportados em SBA-15

Para a sílica alumina pura, encontrou-se uma área superficial de 333 m²/g e um volume de poro de 0,65 cm³/g. A literatura aponta que a área superficial de sílicas aluminas com razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ aproximadamente 4 tendem a oscilar em torno de 300 m²/g[62]. Espino[63] encontrou uma área superficial e volume de poros levemente maiores também para sílica alumina comercial.

No caso dos três catalisadores, 2%, 5% e 10%Fe/SiAl, verificou-se que as áreas superficiais tendem a diminuir com o aumento do teor de ferro (10%, 28% e 30% respectivamente). Em relação ao volume de poro, o catalisador 2%Fe/SiAl apontou um valor próximo ao do suporte. Já os catalisadores de 5% e 10%Fe/SiAl apresentaram quedas no volume de cerca de 30%. Nenhum catalisador mostrou grandes diferenças em relação ao diâmetro médio de poro. As distribuições de tamanho dos poros do suporte puro e dos catalisadores suportados em sílica alumina estão apresentadas na figura 19.

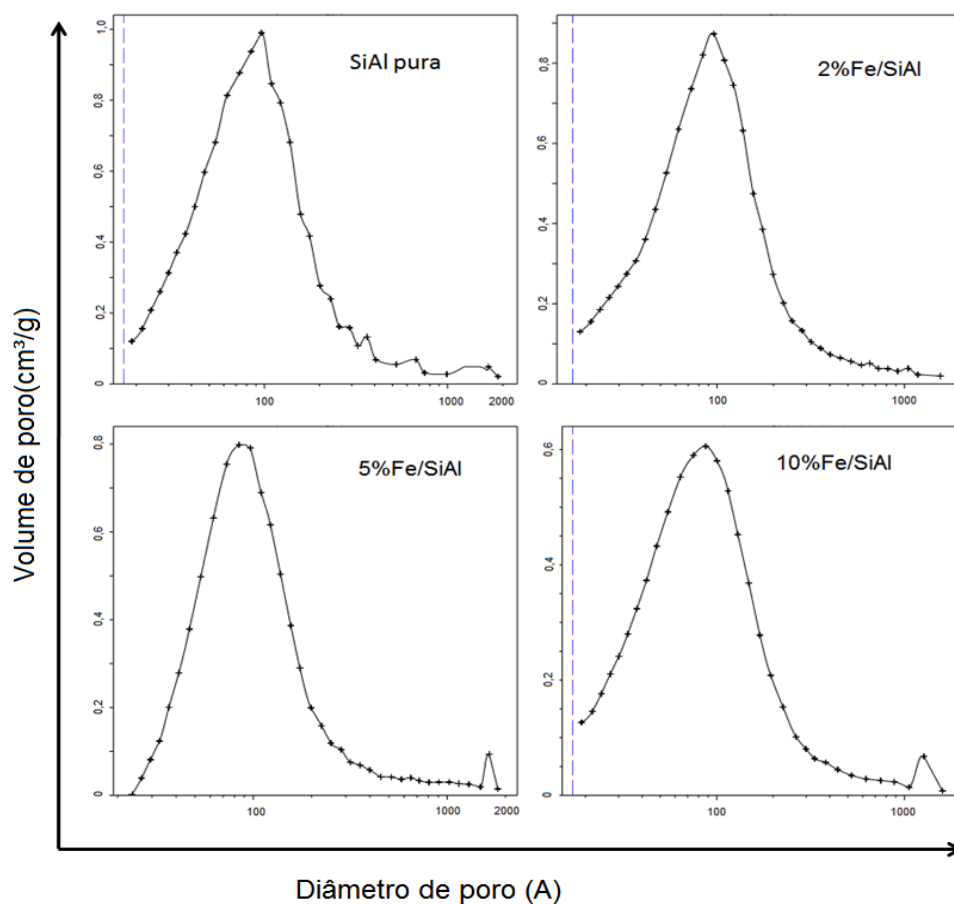


Figura 19: Distribuição de poros do suporte e dos catalisadores suportados em sílica alumina

4.4. Difração de Raios X (DRX)

4.4.1. Sílica alumina e SBA-15

Para a sílica alumina foram detectados 3 picos largos em torno de 2θ igual a 36° , 46° e 67° , o que revela uma estrutura típica de um material pouco cristalino. Estes picos largos no difratograma, que denotam um pequeno grau de cristalinidade, indicam 2 fases: a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, em menor escala, a silimanita (Al_2SiO_5). Os picos em $2\theta=46^\circ$ e 67° são característicos da γ -alumina, referentes aos planos (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente. Na figura 20 estão apresentados o difratograma e o refinamento de Rietveld da sílica alumina.

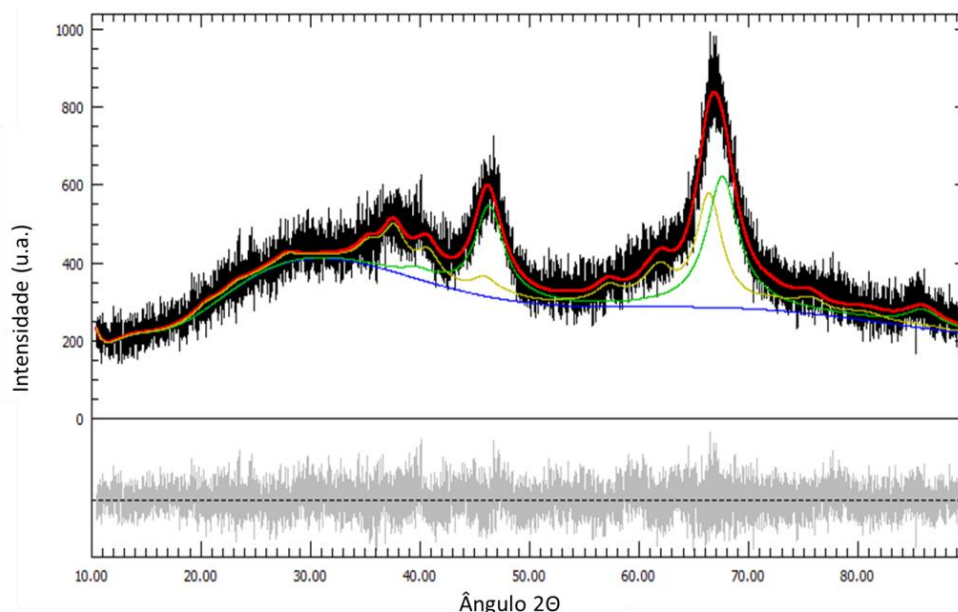


Figura 20: Refinamento de Rietveld para o suporte sílica alumina. Em verde, sinal de Al_2O_3 . Em amarelo, sinal de Al_2SiO_5 . Em azul, sinal de fundo (amorfo). $R_{wp}=9,61\%$ e $GOF=1,88$

O refinamento de Rietveld encontrou porcentagens mássicas de % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3=61,1\%$ e % $\text{Al}_2\text{SiO}_5=38,9\%$, encontrando uma razão % Al_2O_3 /% SiO_2 de 6, acima da especificação do fabricante. A justificativa para esta diferença é o fato de que parte da sílica está presente em forma amorfa na amostra, o que pode ser visto pelo sinal de fundo.

No caso da SBA-15, os picos característicos referentes à mesoestrutura são encontrados numa faixa estreita de ângulos pequenos. A SBA-15 sintetizada apresentou quatro picos distintos destacados na figura 22 pelas linhas azuis ($1,02^\circ$, $1,64^\circ$, $1,87^\circ$ e $2,45^\circ$). O difratograma está de acordo com o obtido por Zhao et al.[45], que afirmam que os 4 picos se referem aos planos de reflexão (100), (110), (200) e (210) de uma grupo espacial hexagonal $P6mm$. A figura 21 mostra o difratograma da SBA-15 sintetizada.

As análises de Rietveld foram feitas entre os ângulos 2θ de 10° a 70° para todos os catalisadores já que para valores de 2θ maiores que 70° aparece a interferência do material do porta-amostra usado nas análises de DRX.

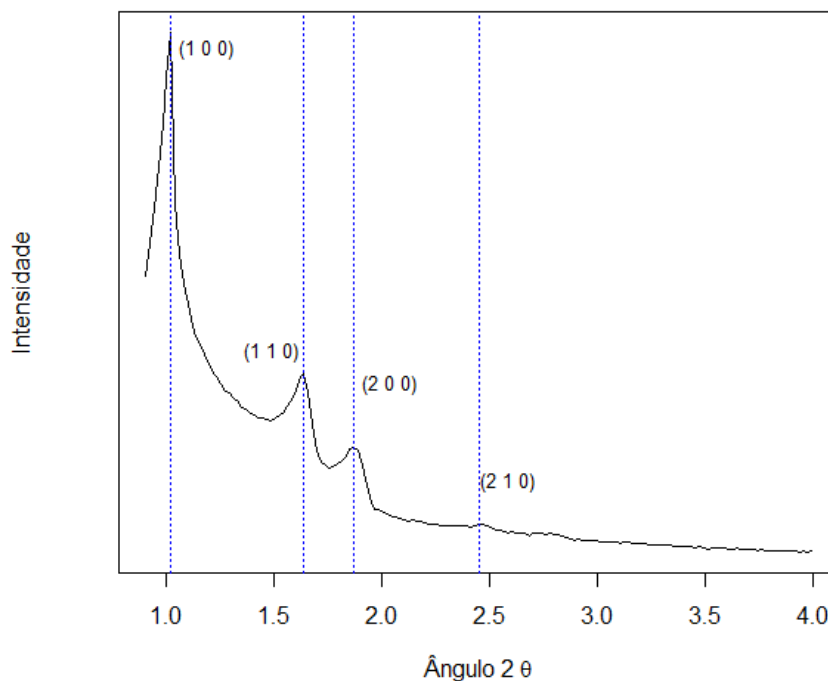


Figura 21: Difratoograma da SBA-15 sintetizada. As linhas vermelhas passam pelos ângulos dos picos do gráfico à esquerda.

4.4.2. Catalisadores Fe/SiAl

Como foi verificado que o suporte de sílica alumina não é amorfo, as análises de Rietveld levaram em consideração as fases do suporte. No entanto, o alargamento das fases do suporte faz com que ele seja contado em maior quantidade do que o esperado, enquanto as fases de ferro aparecem em porcentagens menores ao visto no ICPOES.

4.4.2.1. Catalisadores calcinados Fe/SiAl

A figura 22 apresenta os difratogramas dos catalisadores de ferro suportados em sílica alumina após a calcinação.

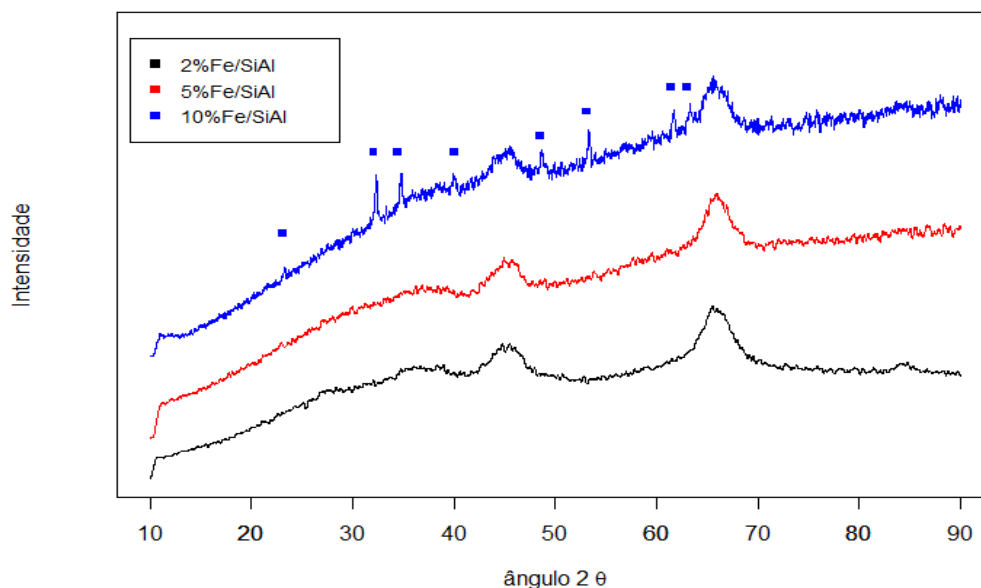


Figura 22: Difratoograma dos catalisadores de ferro suportados em sílica alumina calcinados. Quadrados indicam picos de Fe_2O_3 .

Todos os difratogramas apontam os mesmos picos largos característicos da sílica alumina em $2\theta=36^\circ$, 46° e 67° . Os catalisadores 2% e 5%Fe/SiAl não apresentaram picos pronunciados relativos às espécies de ferro devido ao baixo teor de ferro das amostras.

A análise de Rietveld mostrou que os catalisadores 2 e 5%Fe/SiAl apresentaram pequenas quantidades de Fe_3O_4 (magnetita) (1,5% e 2,9%, respectivamente). O sinal da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) ficou abaixo do limite de detecção em ambos os casos. A seguir, estão apresentadas nas figuras 23 e 24 os refinamentos de Rietveld para as amostras de 2%Fe/SiAl e 5%Fe/SiAl, respectivamente.

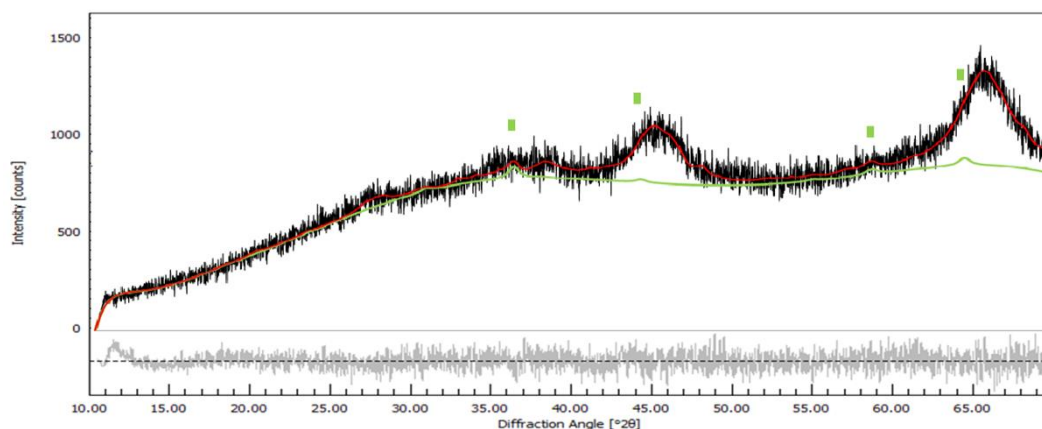


Figura 23: Refinamento de Rietveld da amostra 2%Fe/SiAl. Em verde, sinal da magnetita. (Rwp=7,86% e GOF=1,89)

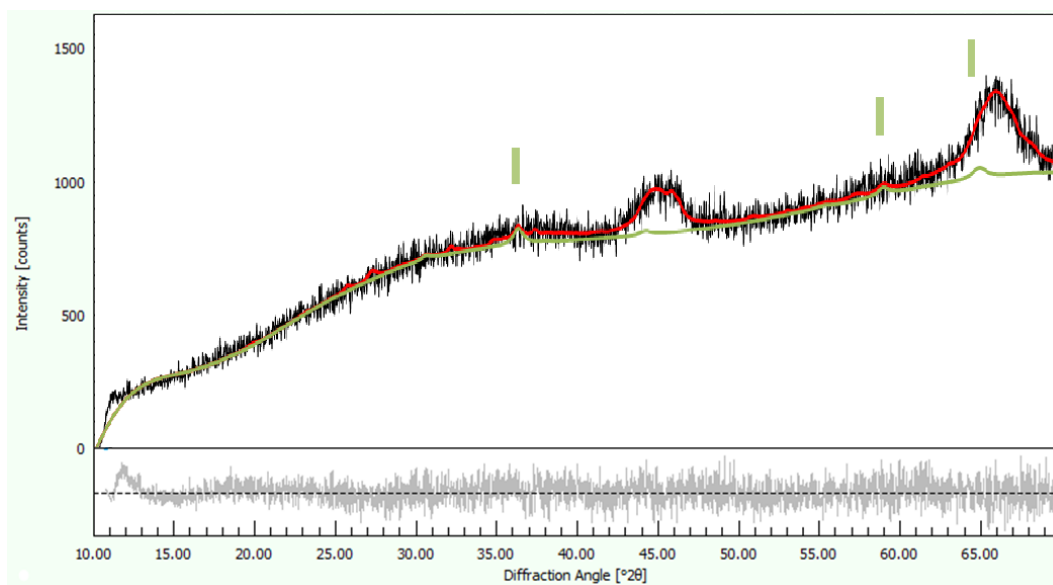


Figura 24: Refinamento de Rietveld da amostra 5%Fe/SiAl. Em verde, sinal da magnetita.
(Rwp=5,46% e GOF=1,60)

Já o catalisador 10%Fe/SiAl apresentou 8 picos característicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 24.1^\circ$ (0 1 2), 33.1° (1 0 4), 35.5° (1 1 0), 40.9° (1 1 3), 49.5° (0 2 4), 54.1° (1 1 6), 62.4° (2 1 4) e 64° (3 0 0)). O refinamento de Rietveld, apresentado na figura 25, apontou $\%\text{Fe}_2\text{O}_3=5,3\%$ com tamanho do cristalito estimado em 64nm. A proporção de ferro indicada pelo refinamento nos três casos é menor do que a encontrada na composição química. Possivelmente, o sinal alargado da alumina conferiu uma fração desproporcional ao suporte.

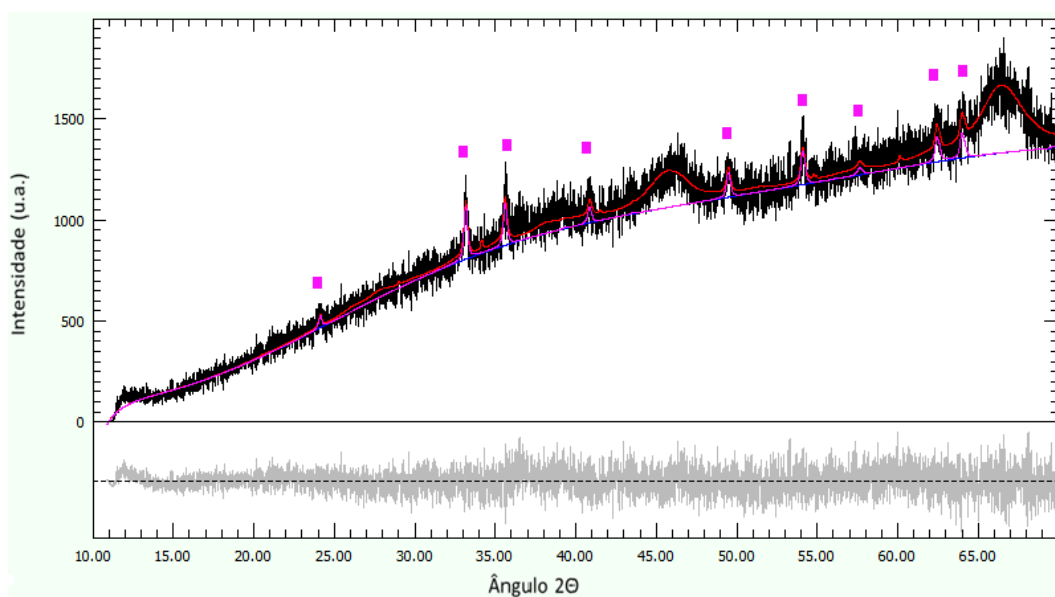


Figura 25: Refinamento de Rietveld da amostra 10%Fe/SiAl. Em rosa, sinal de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
(Rwp=6,5% GOF=1,99)

4.4.2.2. Catalisadores ativados Fe/SiAl

A figura 26 mostra os difratogramas dos catalisadores de ferro suportados em sílica alumina após 8h de ativação usando H_2 como agente redutor.

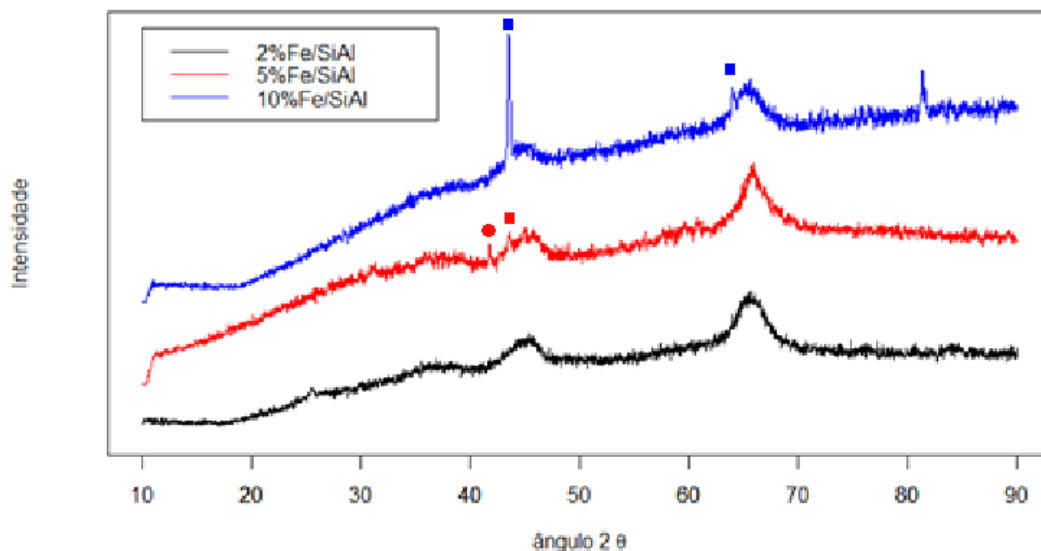


Figura 26: Difratogramas de catalisadores Fe/SiAl ativados com H_2 . Quadrados indicam picos de Fe^0 e círculos, picos de FeO.

O difratograma do catalisador 2%Fe/SiAl ativado foi semelhante com o do catalisador calcinado, apresentando a presença de $\gamma-Al_2O_3$ com os picos em $2\theta=45^\circ$ e 66° , mas não foi encontrado nenhum pico de espécie de ferro metálico. Dois fatores explicam isto: a dispersão das partículas de ferro e a baixa redução do óxido de ferro presente em baixas concentrações, o que incapacita a detecção das espécies no DRX. A análise de RTP mostrou que a redutibilidade do catalisador 2%Fe/SiAl é baixa, o que explica a não detecção do ferro metálico. O refinamento de Rietveld para 2%Fe/SiAl identificou as fases Fe_3O_4 (0,95%) e FeO(0,53%), o que indica a ocorrência de alguma redução comparado com o catalisador calcinado.

Já o catalisador 5%Fe/SiAl mostrou um pequeno pico de ferro metálico a $2\theta=43^\circ$, indicando a redução. Foram identificadas as fases Fe^0 (0,55%), FeO (0,51%) e Fe_3O_4 (2,0%).

No difratograma do catalisador 10%Fe/SiAl ativado, entretanto, esta redução é bem pronunciada. O experimento revelou um pico claro em $2\theta=43^\circ$ representando respectivamente o planos de simetria (1 1 0) e um segundo pico relativo ao plano (0 0 2) sobreposto à protuberância da $\gamma-Al_2O_3$ a $2\theta= 63^\circ$. O refinamento de Rietveld apontou apenas as fases de ferro metálico com

%Fe=4,94% e tamanho de cristalito de 71 nm e de magnetita com %Fe₃O₄=2,8%. Nas figuras 27 a 29 estão apresentadas as análises de refinamento de Rietveld para os catalisadores de ferro suportados em sílica alumina.

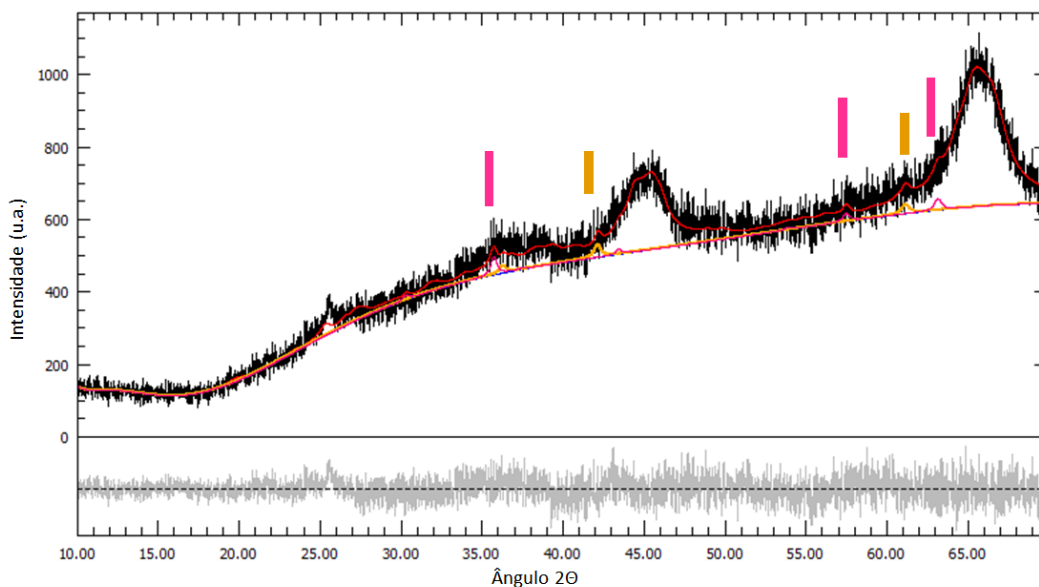


Figura 27: Refinamento de Rietveld para a amostra de 2%Fe/SiAl ativado. Em rosa, sinal da magnetita. Em amarelo, sinal de FeO (Rwp=6,04% GOF=1,33)

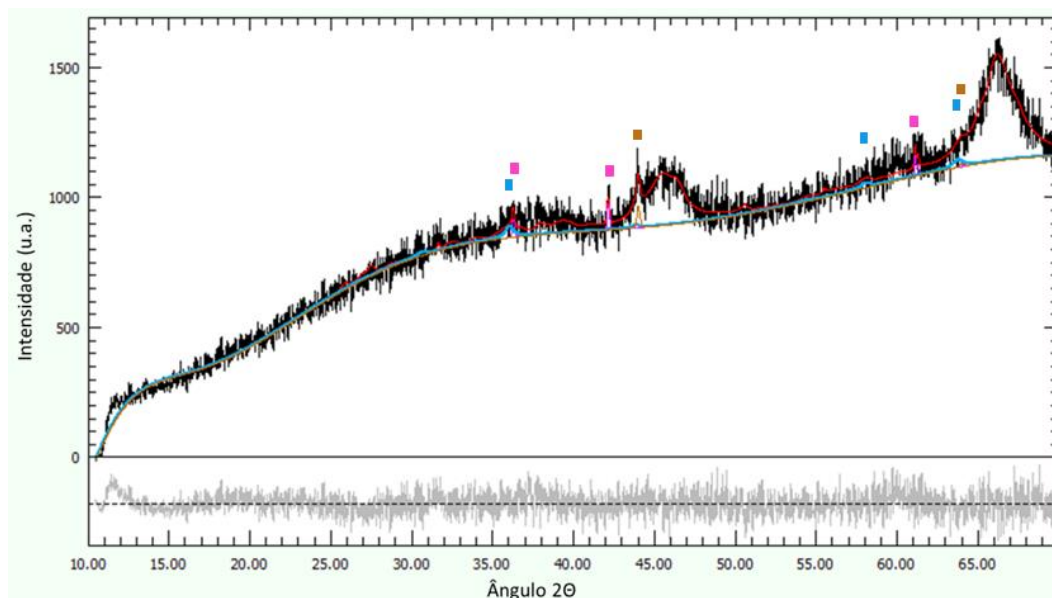


Figura 28: Refinamento de Rietveld para a amostra de 5%Fe/SiAl ativado. Em azul, sinal de Fe₃O₄. Em rosa, sinal do FeO. Em marrom, sinal do ferro metálico (Rwp=5,1% GOF=1,49)

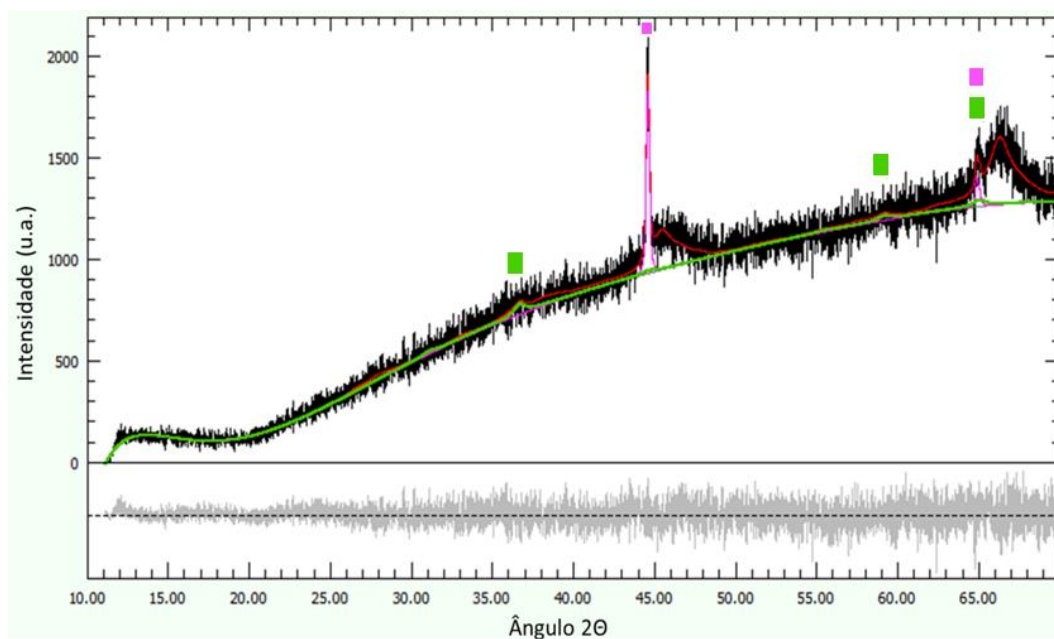


Figura 29: Refinamento de Rietveld para a amostra 10%Fe/SiAl ativado. Em rosa, sinal do ferro metálico. Em verde, sinal da magnetita. (Rwp=6,8% GOF=1,92)

4.4.2.3. Catalisadores Fe/SiAl após a SFT

A figura 30 apresenta os difratogramas dos catalisadores de ferro suportados em SBA-15 após serem empregados na reação de Fischer-Tropsch.

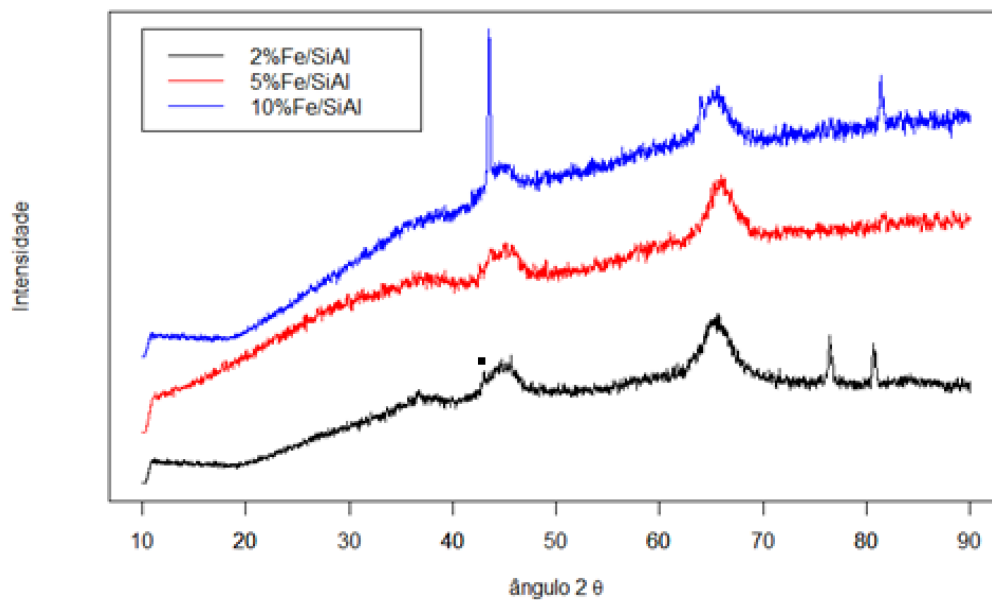


Figura 30: Difratogramas de catalisadores de Fe/SiAl após a SFT. O quadrado preto indica pico de Fe_2C .

Recentemente, têm se atribuído a atividade dos catalisadores de ferro na SFT à formação de carbeto de ferro, principalmente ao Fe_5C_2 [16,64]. O efeito dos outros carbeto ainda está sendo estudado. Em trabalhos anteriores, Niemantsverdriet e Van Der Kraan[65] sugeriram que o carbeto de ferro não é a fase ativa, mas que a sua formação pode acontecer ao mesmo tempo que a SFT, diminuindo a conversão.

A amostra de 2%Fe/SiAl resultou em um difratograma com um pequeno pico, identificado pelo quadrado preto, acima do pico largo da alumina em $2\theta=44^\circ$. O refinamento de Rietveld identificou a fase Fe_2C (1,13%) para este pico. Também foi encontrado ferro metálico em quantidade abaixo do limite de quantificação(0,19%).

O difratograma de 5%Fe/SiAl mostrou uma pequena elevação no começo do pico largo em $2\theta=43^\circ$. O refinamento mostrou que este pico se refere às fases Fe_5C_2 (0,71%) e Fe metálico(0,87%). Também foram identificadas as fases Fe_2C (0,73%) e FeO (0,47%).

Já o refinamento do catalisador 10%Fe/SiAl usado registrou a formação do carbeto Fe_2C em frações pequenas (0,54%) enquanto o pico pronunciado encontrado se refere ao ferro metálico. Foi estimado a porcentagem de ferro metálico em 3,7% e o tamanho do cristalito em 67,6nm. Também foi encontrada a fase de magnetita com $\%\text{Fe}_3\text{O}_4=2,7\%$. Nas figuras 31 a 33, estão apresentados os refinamentos de Rietveld para os catalisadores de Fe/SiAl usados na SFT.

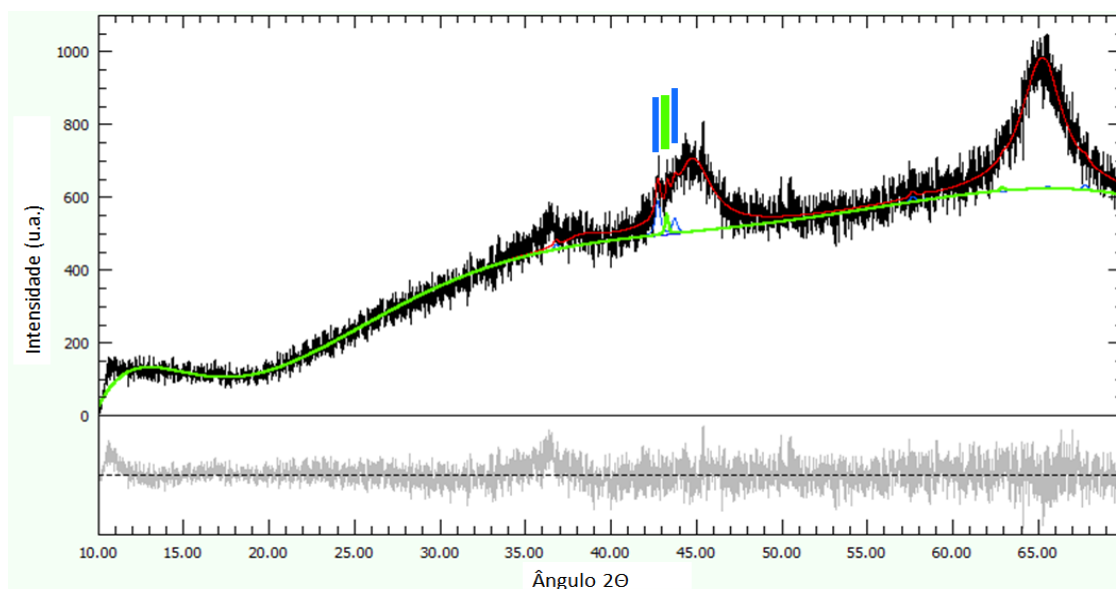


Figura 31: Difratograma para a amostra de 2%Fe/SiAl usado na SFT. Em azul, sinal do Fe_2C . Em verde, sinal do Fe. (Rwp=7.14% GOF=1,53)

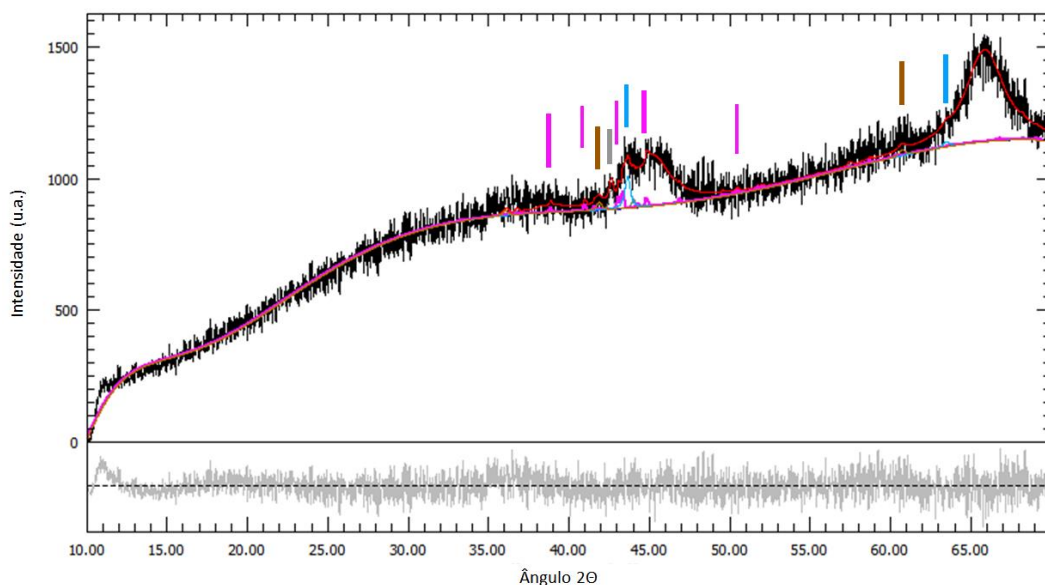


Figura 32: Difratoograma para a amostra de 5%Fe/SiAl usado na SFT. Em amarelo, sinal do Fe_2C . Em rosa, sinal do ferro metálico. (Rwp=5,04% GOF=1,47)

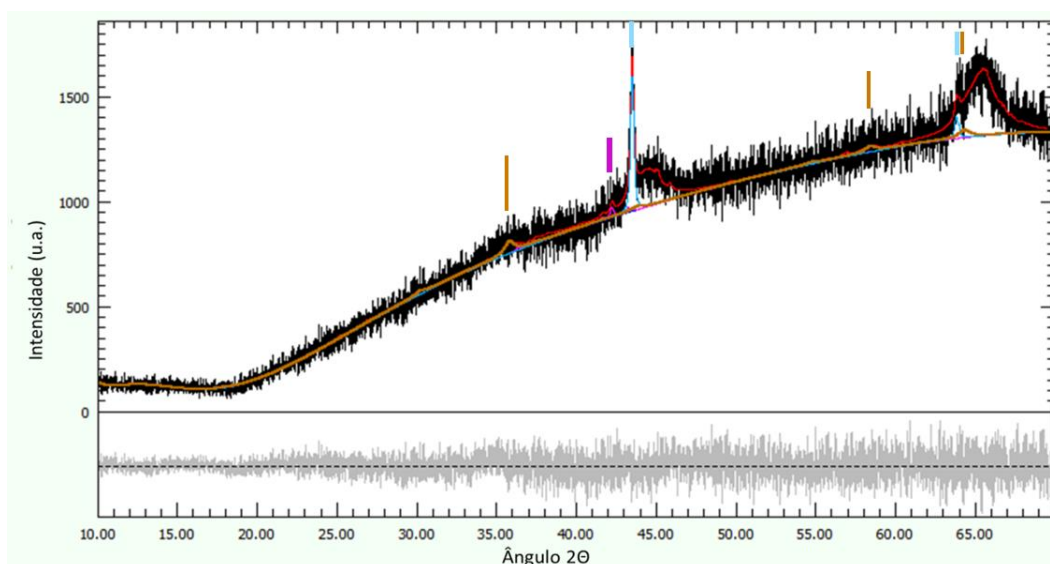


Figura 33: Difratoograma de 10%Fe/SiAl para a amostra usado na SFT. Em azul claro, sinal do Fe^0 . Em roxo, sinal do Fe_2C . Em marrom, sinal do Fe_3O_4 . Rwp=6,46% GOF=1,85

4.4.3. Catalisadores Fe/SBA-15

Como o suporte de sílica mesoporosa é amorfo, as análises de refinamento de Rietveld levaram em consideração apenas as fases de espécies de ferro. Deste modo, as frações mássicas encontradas pelo refinamento de Rietveld se referem à proporção das fases de ferro entre si e não para identificar a porcentagem na amostra.

4.4.3.1. Catalisadores calcinados Fe/SBA-15

A figura 34 apresenta os difratogramas dos catalisadores de ferro suportados em SBA-15.

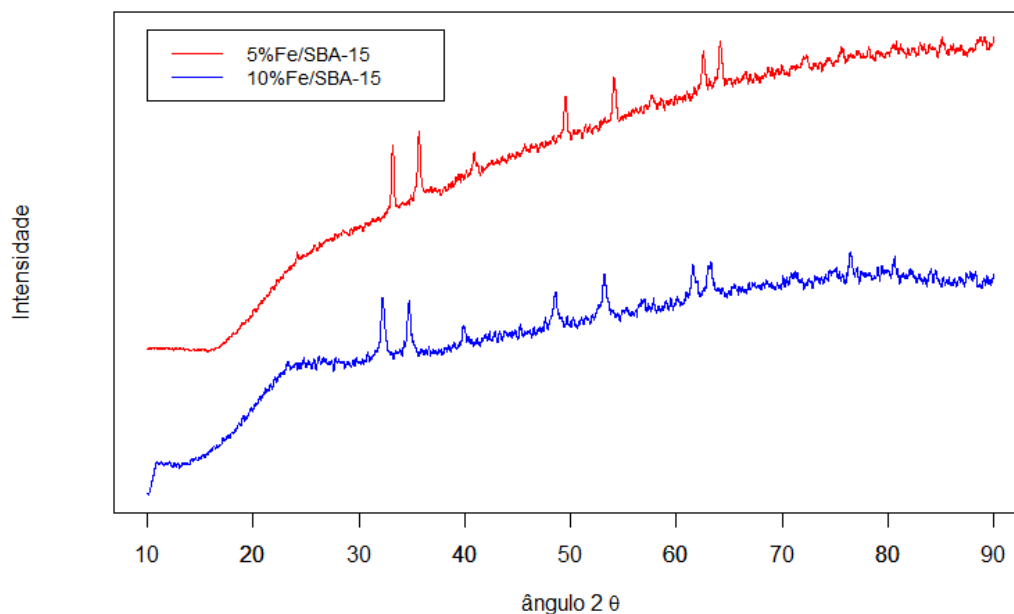


Figura 34: Difratogramas dos catalisadores de Fe/SBA-15

Ambos os catalisadores apresentam picos característicos de óxido de ferro III, em torno de $2\theta = 32^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 61^\circ$ e 63° . Todos estes picos são característicos da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O refinamento de Rietveld mostrou que as quantidades de outras espécies foram nulas para ambos os catalisadores.

O tamanho dos cristalitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ variaram entre os catalisadores. O catalisador 5%Fe/SBA-15 apresentou um tamanho de cristalito de 22,6nm e para o catalisador 10%Fe/SBA-15, foi encontrado um tamanho de cristalito de 54,2nm. Nas figuras 35 e 36 estão mostrados os refinamento de Rietveld para 5%Fe/SBA-15 e 10%Fe/SBA-15, respectivamente.

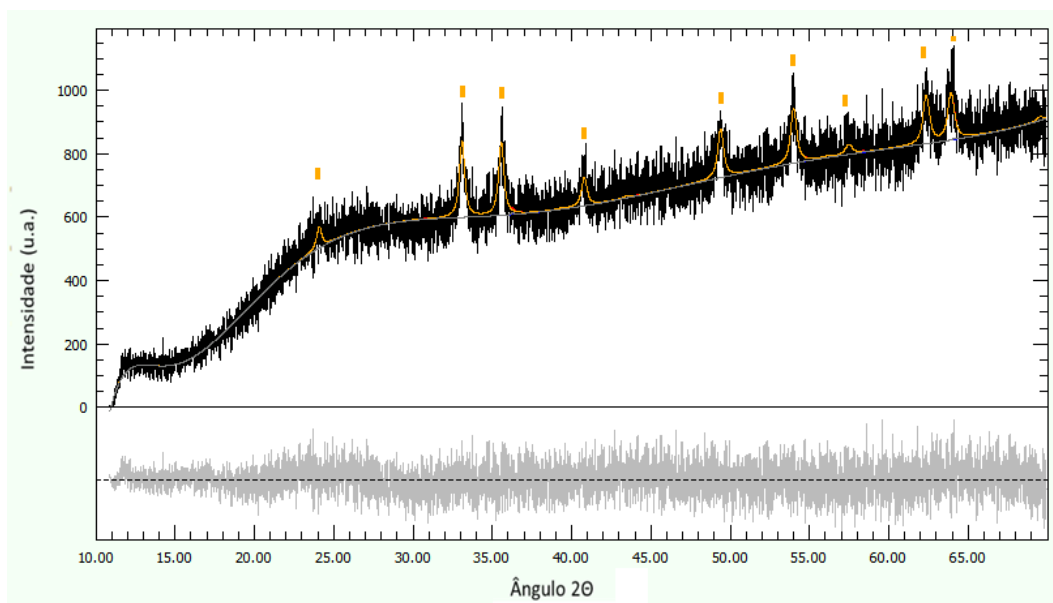


Figura 35: Refinamento de Rietveld de 5%Fe/SBA-15. Em laranja, sinal do Fe₂O₃.
(Rwp=7,64% e GOF=1,91)

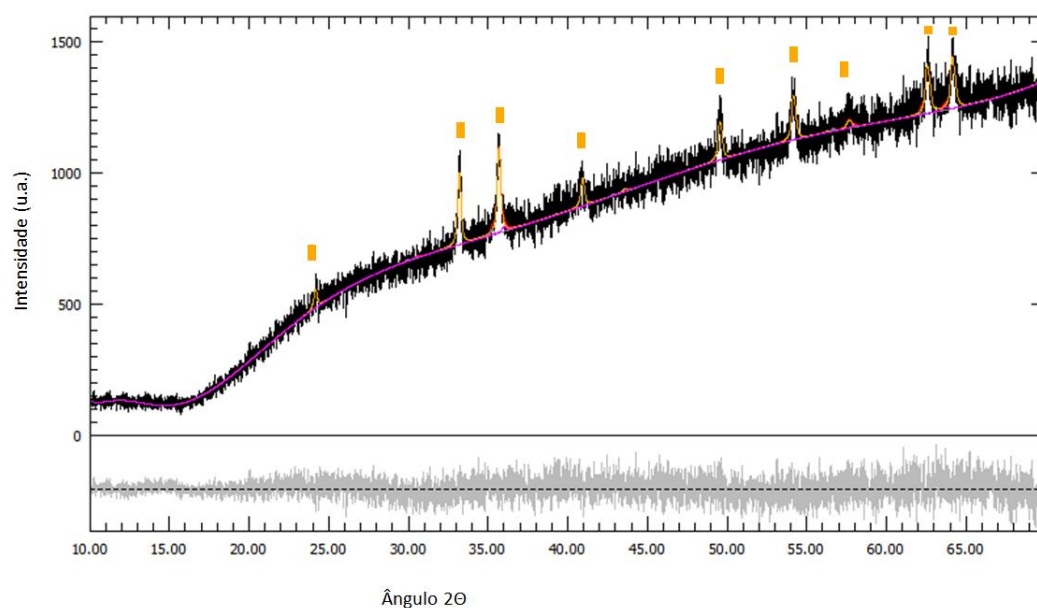


Figura 36: Refinamento de Rietveld de 10%Fe/SBA-15. Em laranja, sinal do Fe₂O₃.
(Rwp=4,72% GOF=1,34)

4.4.3.2. Catalisadores Fe/SBA-15 ativados

Os difratogramas dos catalisadores de ferro suportados em SBA-15 após a ativação estão representados na figura 37. Para o catalisador 5%Fe/SBA-15 foi

feita também a ativação utilizando gás de síntese. Ambos os catalisadores ativados com H_2 são parecidos entre si, mudando apenas a intensidade entre os seus picos.

Os dois apresentaram os três picos característicos do ferro metálico. $2\theta=43^\circ(1\ 1\ 0)$, $64^\circ(0\ 0\ 2)$ e $81^\circ(2\ 1\ 1)$, o que sugere que o óxido de ferro presente originalmente no catalisador foi totalmente reduzido a Fe^0 . Já para o catalisador ativado com H_2/CO , foi verificado a presença de Fe_3O_4 na mistura, o que revela uma redução parcial do ferro.

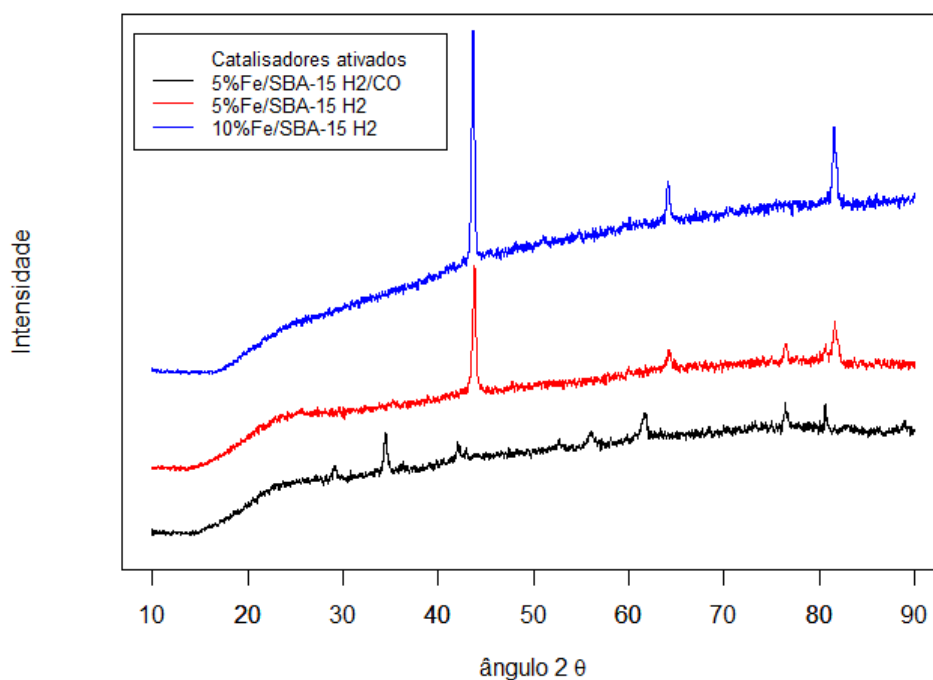


Figura 37: Difratograma de catalisadores Fe/SBA-15 ativados com H_2 ou H_2/CO

O refinamento de Rietveld revelou que os catalisadores reduzidos com H_2 apresentavam uma pequena fração de FeO . No catalisador 5%Fe/SBA-15 foram identificados % $FeO=7,7\%$ e % $Fe=88,6\%$, enquanto Fe_2O_3 e Fe_3O_4 ficaram abaixo do limite de detecção. O tamanho de cristalito de ferro metálico foi estimado em 27,6nm. No catalisador 10%Fe/SBA-15 foram identificados % $FeO=5,1\%$ e % $Fe=93,1\%$, enquanto as outras espécies não foram detectadas. O tamanho do cristalito de ferro metálico foi calculado em 41,2nm.

No catalisador 5%Fe/SBA-15 ativado com gás de síntese, foram identificadas as fases Fe_3O_4 (64,3%), Fe_2C (13,0%) e Fe_5C_2 (21,2%). Também foram detectadas as fases Fe_2O_3 e FeO , porém seus percentuais ficaram abaixo do limite de quantificação, enquanto o ferro metálico não foi detectado. A

ativação empregando a mistura de gás de síntese possui uma quantidade menor de H_2 comparado ao gás H_2 puro, logo, o grau de redução dos óxidos de ferro usando H_2/CO será menor. O tamanho de cristalito para a magnetita estimado foi de 23,9nm enquanto para o cristalito de carbeto Fe_5C_2 foi encontrado 22nm.

A seguir, são apresentados nas figuras 38 a 40 os refinamentos de Rietveld dos catalisadores Fe/SBA-15 ativados.

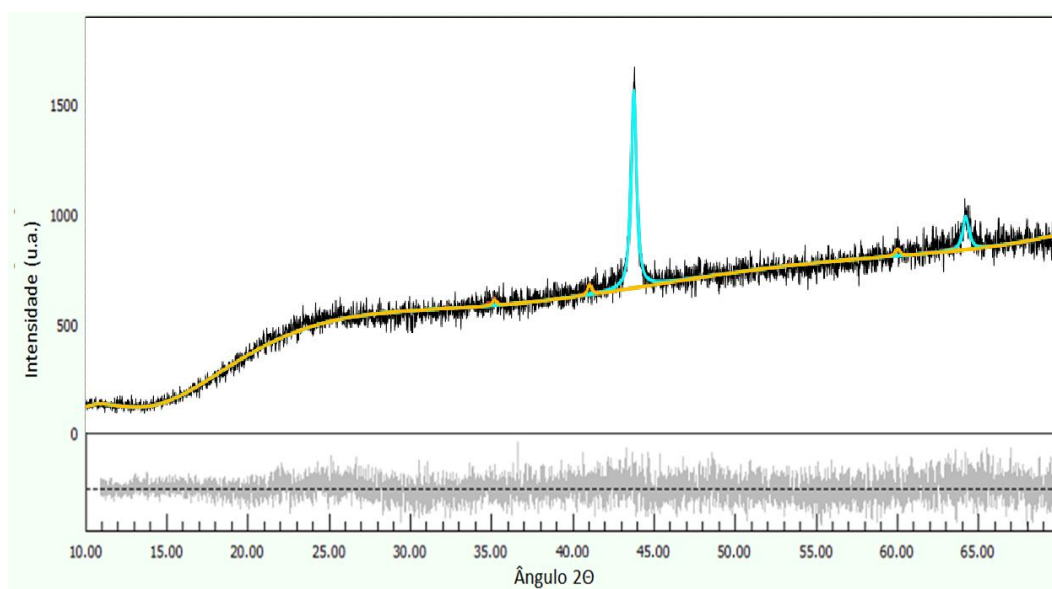


Figura 38: Refinamento de Rietveld para 5%Fe/SBA-15 ativado com H_2 . Em azul claro, sinal de ferro metálico. Em laranja, sinal do FeO. Rwp=7,45% e GOF= 1,89

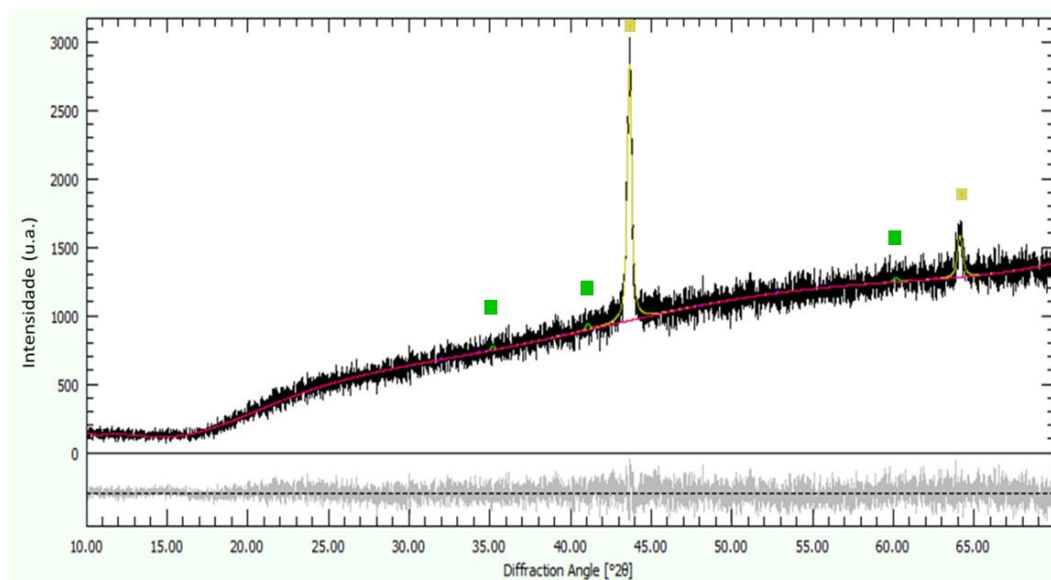


Figura 39: Refinamento de Rietveld de 10%Fe/SBA-15 ativada com H_2 . Em amarelo, sinal do ferro metálico. Rwp=6,49% e GOF=1,86

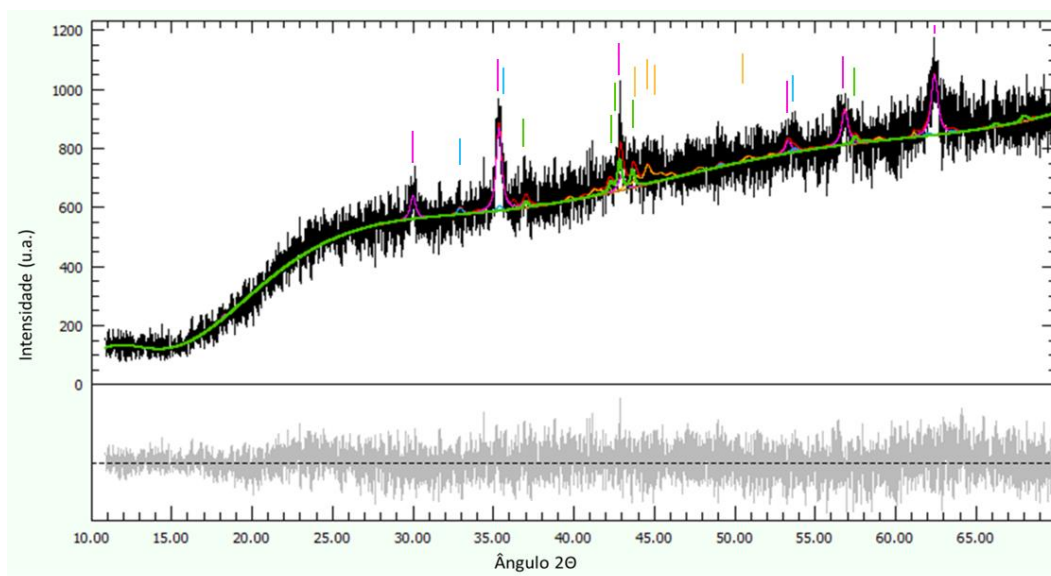


Figura 40: Refinamento de Rietveld de 5%Fe/SBA-15 ativada com gás de síntese. Em rosa, sinal de Fe_3O_4 . Em verde, sinal de Fe_2C . Em laranja, sinal de Fe_5C_2 . Em azul, sinal do FeO .
Rwp=7,50% GOF=1,88

4.4.3.3. Catalisadores Fe/SBA-15 após a SFT

A figura 41 apresenta os difratogramas dos catalisadores de ferro suportados em SBA-15 após serem empregados na reação de Fischer-Tropsch.

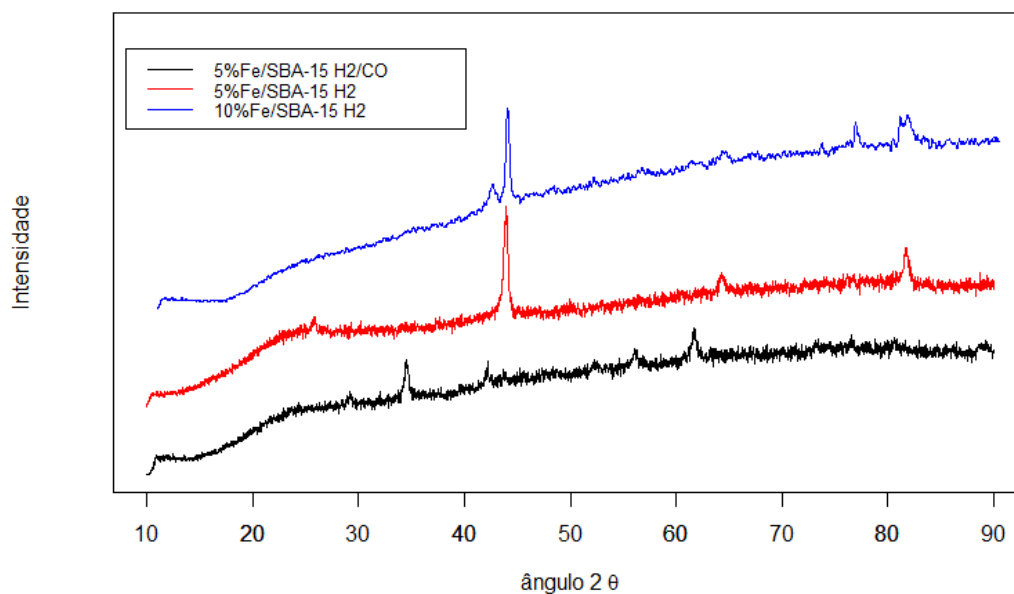


Figura 41: Difratogramas de catalisadores de Fe/SBA-15 usados na SFT

O comportamento dos difratogramas parece igual aos dos catalisadores ativados, entretanto, o refinamento de Rietveld identificou quantidades

relevantes de carbeto de ferro. Para o catalisador 5%Fe/SBA-15, o pico central em $2\theta=44^\circ$ é a sobreposição dos picos de ferro metálico e de carbeto de ferro. O software estimou %Fe=80% com tamanhos de cristalito de 19nm e %Fe₂C=19,8%. Há também um pequeno pico em $2\theta=26^\circ$, que pode ser relativo à cristais de quartzo, apesar das condições de temperatura e pressão não favorecerem a formação desta fase.

O refinamento de Rietveld do catalisador 10%Fe/SBA-15 mostrou dois picos em cerca de $2\theta=43^\circ$ e 44° . O pico maior, a $2\theta=44^\circ$, se refere ao ferro metálico enquanto o pico menor a $2\theta=43^\circ$ se refere ao carbeto de ferro. O refinamento detectou %Fe=53,2% com um tamanho de cristalito de 29nm e %Fe₅C₂=46,8% com um tamanho de cristalito de 18nm. As porcentagens de todas as outras espécies de ferro estavam abaixo do limite de detecção.

O refinamento para o catalisador 5%Fe/SBA-15 ativado com H₂/CO mostrou que a reação praticamente não alterou a composição encontrada para o catalisador ativado, provavelmente devido ao pouco tempo de reação. Foram identificadas as fases Fe₃O₄ (67,4%), Fe₅C₂(25,2%) e FeO(4,0%). As pequenas mudanças nas frações das espécies estão dentro do desvio padrão do refinamento e não podem representar uma alteração de fato. O tamanho do cristalito de Fe₃O₄ e Fe₅C₂ permaneceu igual ao da ativação. Nas figuras 42 a 44, estão apresentados os refinamentos de Rietveld para os catalisadores Fe/SBA-15 após a reação.

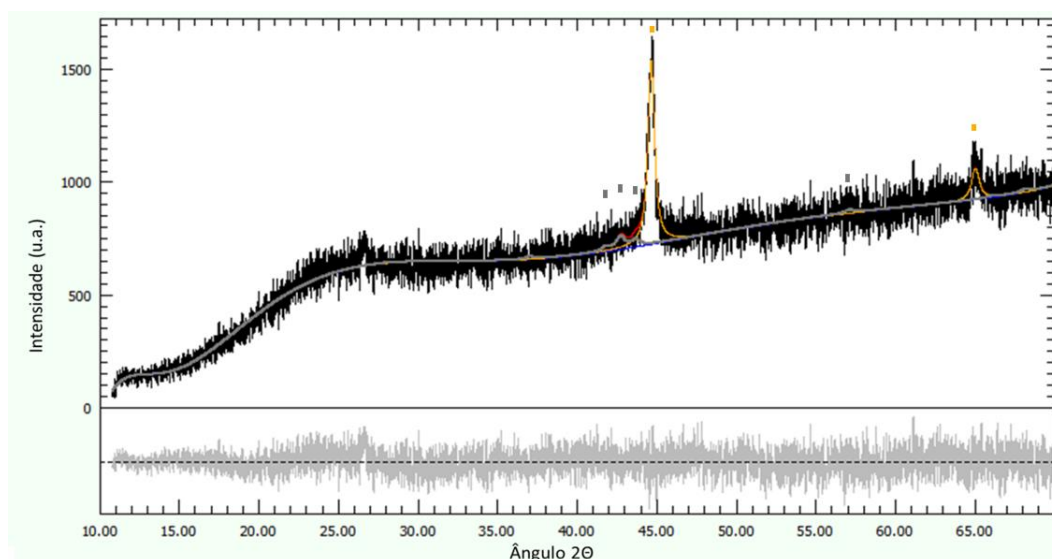


Figura 42: Refinamento de Rietveld de 5%Fe/SBA-15 ativado com H₂ usado na SFT. Em cinza, sinal de Fe₂C. Em laranja, sinal de Fe⁰. (Rwp=7,36% e GOF=1,93)

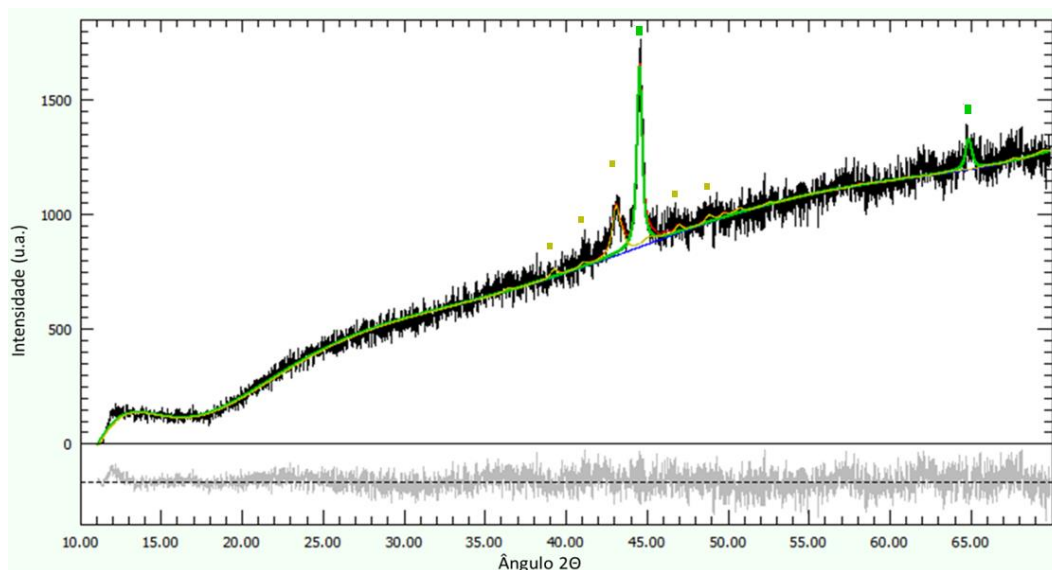


Figura 43: Refinamento de Rietveld de 10%Fe/SBA-15 ativado com H_2 usado na SFT. Em verde, sinal de Fe. Em amarelo, sinal de Fe_5C_2 . Rwp=5,36% e GOF=1,49.

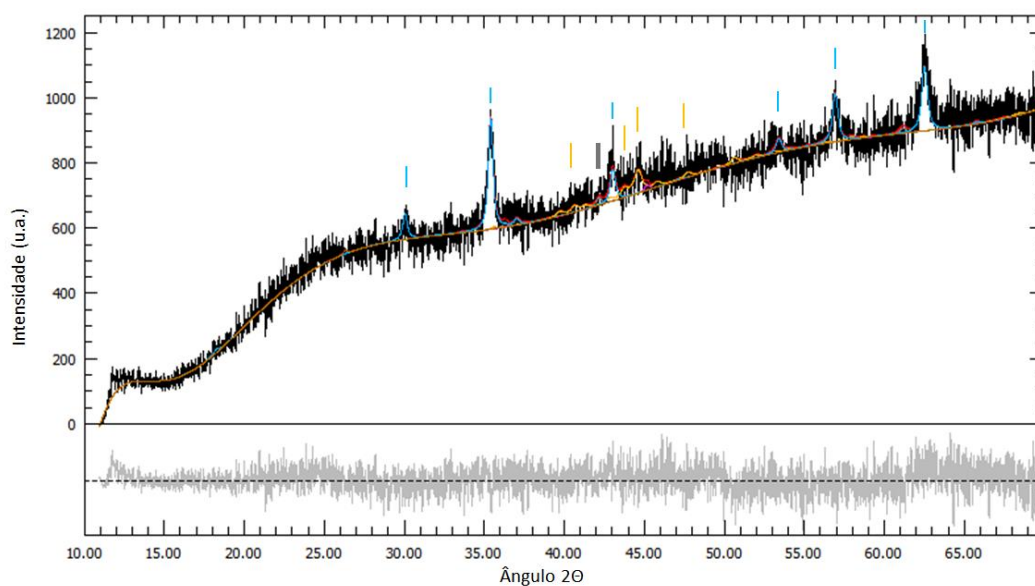


Figura 44: Refinamento de Rietveld de 5%Fe/SBA-15 ativado com gás de síntese usado na SFT. Em azul, sinal de Fe_3O_4 . Em verde, sinal de Fe_2C . Em cinza, sinal de FeO . Rwp=6,78% e GOF=1,72

Na tabela 7, é apresentado um resumo das fases encontradas no refinamento de Rietveld. Em todas as amostras, após a reação, encontrou-se alguma fase de carbeto de ferro e em todas as espécies ativadas com H_2 foi detectado a fase de ferro metálico.

Tabela 7: Percentuais encontrados para as fases no refinamento de Rietveld

Catalisador	%	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe	Fe ₂ C	Fe ₅ C ₂
2%Fe/SiAl	Calcinado	-	1.5	-	-	-	-
	Ativado H ₂	-	0.95	0.53	-	-	-
	Pós-SFT	-	-	-	0.19	1.13	-
5%Fe/SiAl	Calcinado	-	2.9	-	-	-	-
	Ativado H ₂	-	2	0.51	0.55	-	-
	Pós-SFT	-	-	0.47	0.87	0.73	0.71
10%Fe/SiAl	Calcinado	5.3	2.4	-	-	-	-
	Ativado H ₂	-	2.8	-	4.94	-	-
	Pós-SFT	-	2.7	-	3.7	0.54	-
5%Fe/SBA-15	Calcinado	100	-	-	-	-	-
	Ativado H ₂	88.6	-	7.7	-	-	-
	Pós-SFT H ₂	-	-	-	71	-	29
	Ativado H ₂ /CO	-	64.3	-	-	13	21.2
	Pós-SFT H ₂ /CO	-	67.4	4	-	-	25.2
10%Fe/SBA-15	Calcinado	100	-	-	-	-	-
	Ativado H ₂	-	-	5.1	93.1	-	-
	Pós-SFT	-	-	-	53.2	-	46.8

4.5. Redução a temperatura programada (RTP)

As análises de RTP mostraram reduções em duas regiões para ambos catalisadores suportados em sílica alumina ou SBA-15. Para a amostra de 2%Fe/SiAl foram identificados dois picos: um a 386°C e outro a 569°C. A amostra de 5%Fe/SiAl apresentou dois picos, sendo o primeiro a 377°C, o segundo a 532°C. Para a amostra 10%Fe/SiAl, o primeiro pico foi obtido a 394°C, o segundo, a 534°C. Esses dois picos são atribuídos à redução em duas etapas do Fe⁺³.

Keyvanloo et al. [51] afirmam que os primeiros picos na RTP da sílica alumina se referem a duas reduções distintas: uma de Fe₂O₃ para uma espécie intermediária (Fe₃O₄ ou FeO) e a segunda destas espécies para o ferro metálico. Segundo eles, haveria um terceiro pico, em torno de 650°C, referente à interação do ferro com o suporte formando aluminato na superfície, o que não foi verificado. Os perfis de RTP dos catalisadores de ferro suportados em sílica alumina são apresentados na figura 45.

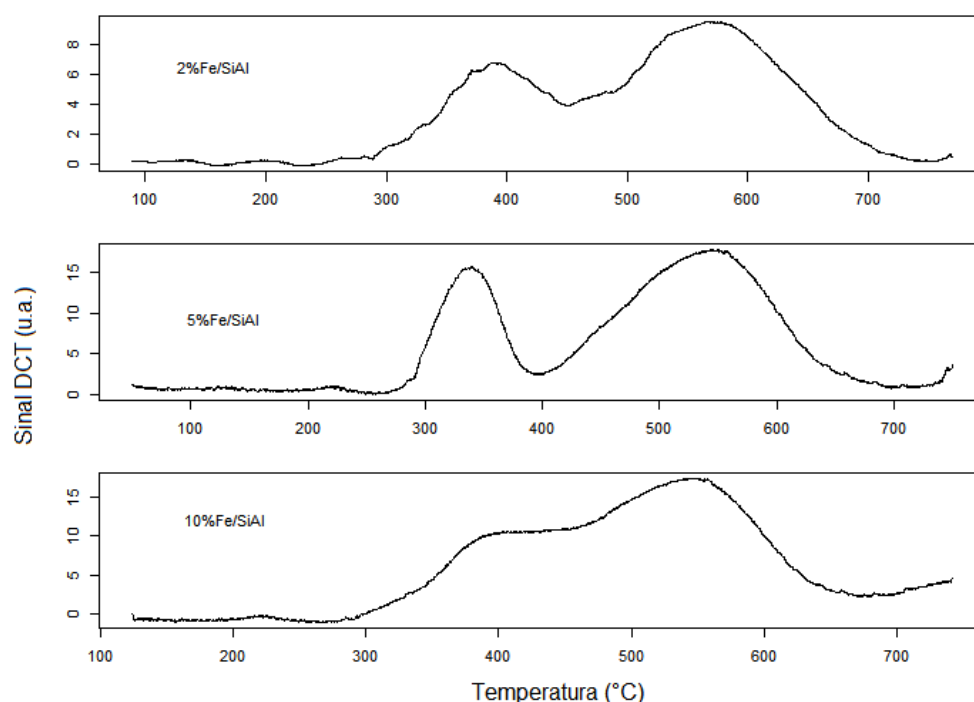


Figura 45: Perfis de RTP para catalisadores de ferro suportados em sílica alumina

As amostras de catalisador de ferro suportado em SBA-15 apresentaram picos em duas regiões. O catalisador 10%Fe/SBA-15 atingiu seu primeiro pico a 531°C e o segundo a 695°C. O catalisador 5%Fe/SBA-15 mostrou, na primeira região do termograma, um pico mais pronunciado a 503°C e um segundo pico a 706°C. A literatura [8,66] aponta que o primeiro pico como sinal da transição de Fe^{+3} para Fe^{+2} e o segundo pico como a sobreposição dos picos da redução de Fe^{+2} para Fe^0 e da redução de óxidos de ferro isolados, que não foram reduzidos em etapas anteriores. A figura 46 mostra os perfis de RTP para os catalisadores de ferro suportados em SBA-15.

Os óxidos de ferro contidos em catalisadores suportados em SBA-15 foram reduzidos em temperaturas maiores do que em catalisadores suportados em sílica alumina. Este efeito pode ser influência do alumínio, segundo um estudo de Kim et al.[67], onde foram comparados os perfis de redução de catalisadores de ferro suportados em SBA-15 e em Al-SBA-15 e foi verificado que a adição de alumínio desloca os picos de redução para temperaturas mais baixas.

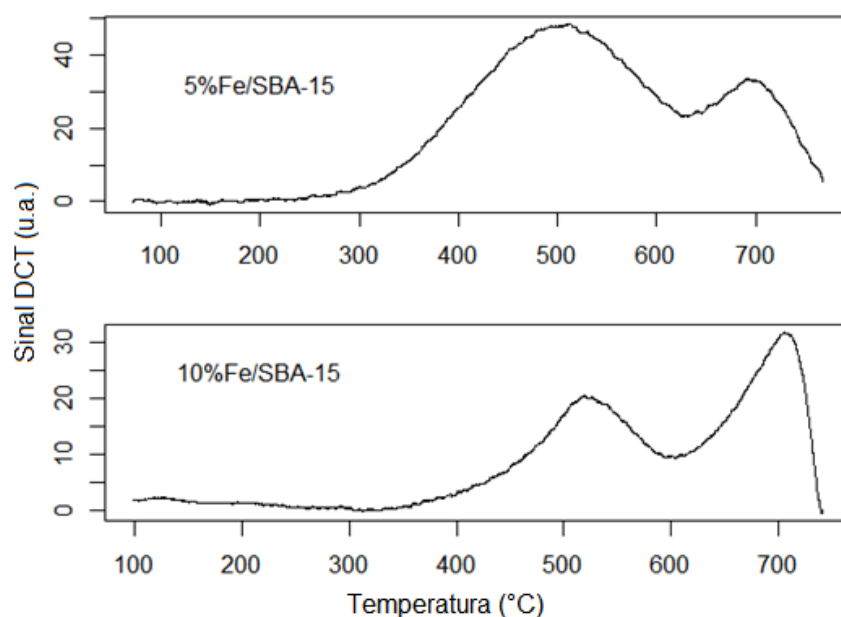


Figura 46: Perfis de RTP de catalisadores de ferro suportados em SBA-15

A diferença entre os suportes também se mostrou muito relevante em termos de grau de redução. Baixas porcentagens de redução são atribuídas à forte interação entre os óxidos de ferro e o suporte[68,69]. A interação entre Fe^{+3} e Al^{+3} é relativamente elevada devido às similaridades das espécies[70], o que pode explicar a menor redução do ferro nos catalisadores de sílica alumina. Na tabela 8, estão a porcentagem de redução para cada catalisador.

Tabela 8: Grau de redução dos catalisadores suportados em sílica alumina ou SBA-15

Amostra	$\mu\text{mol H}_2$ teórico	$\mu\text{mol H}_2$ experimental	Grau de redução
2%Fe/SiAl	204	33,9	17%
5%Fe/SiAl	184	56,3	30%
10%Fe/SiAl	150	67,1	45%
5%Fe/SBA-15	398	442	111%
10%Fe/SBA-15	505	320	63%

Este resultado pode explicar a baixa redução total das espécies de ferro os resultados verificada na difração de raios X. A baixa redutibilidade do ferro em catalisadores suportados em sílica alumina pode ter levado a uma menor formação de ferro metálico na ativação com H_2 , causando baixos percentuais de ferro metálico para as amostras 2%Fe/SiAl e 5%Fe/SiAl no refinamento de Rietveld.

4.6. Microscopia eletrônica de transmissão

Foram analisadas as amostras de 5%Fe/SiAl e 10%Fe/SBA-15. As imagens obtidas para as amostras são apresentadas nas figuras a seguir.

As imagens de 5%Fe/SiAl mostram certo grau de cristalinidade do suporte de sílica alumina, ratificando o verificado durante a análise de DRX. A figura 47 mostra 2 regiões deste catalisador: nas imagens 47A e 47B pode ser observado que o suporte se apresenta em formas alongadas. O resultado foi semelhante ao encontrado por Samain et al.[71] que observaram pela análise MET a γ - Al_2O_3 é formada por bastonetes finos de 3nm de tamanho arranjados desordenadamente. Esta conformação é responsável pelo picos largos encontrado nos difratogramas com o suporte de SiO_2 - Al_2O_3 .

Outra característica que foi mostrada pelo MET foi a textura porosa do suporte de sílica alumina, que pode ser vista na figura 47A. Esta porosidade é responsável pelo formato da isoterma encontrada na sílica alumina durante a adsorção de N_2 .

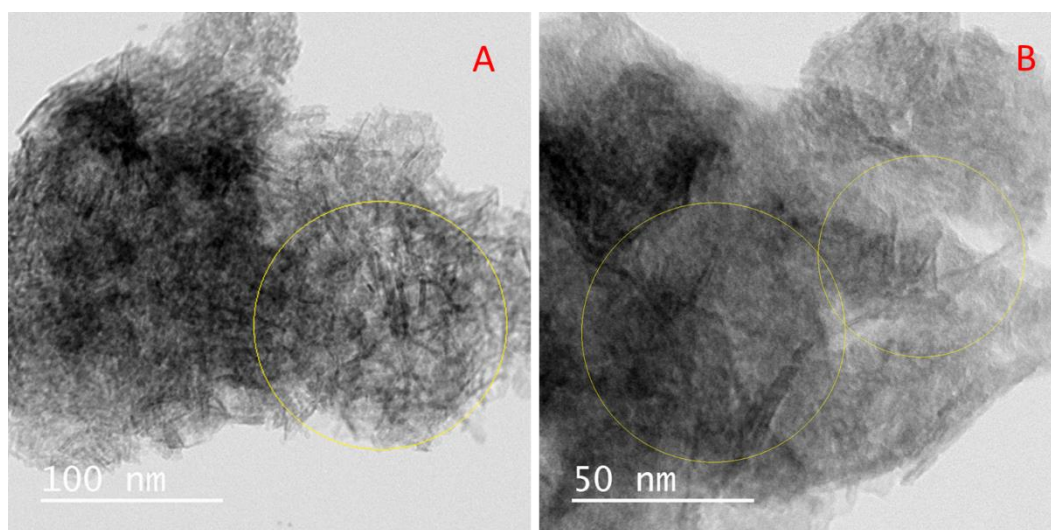


Figura 47: Imagens obtidas por MET de amostra de 5%Fe/SiAl. Os círculos amarelos evidenciam regiões com cristais de alumina.

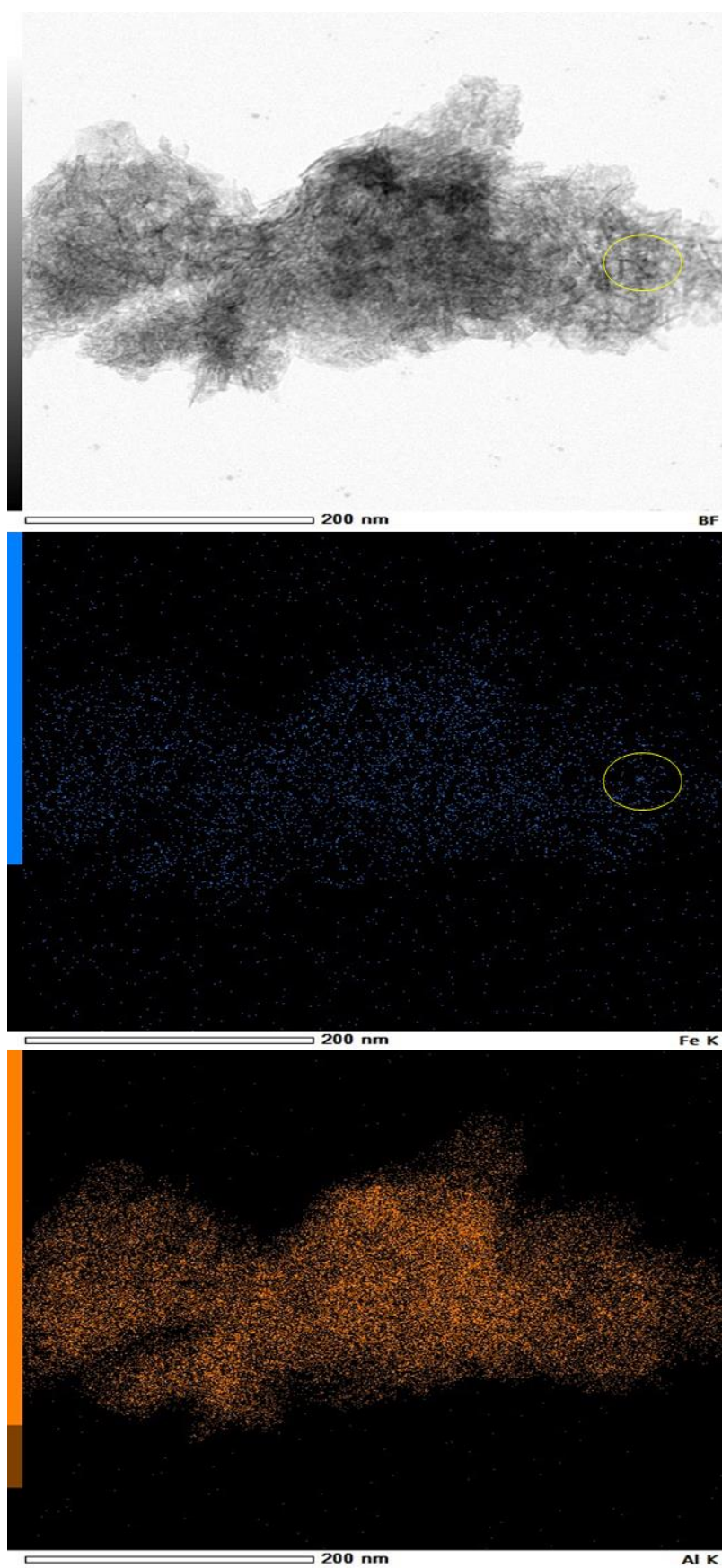


Figura 48: Imagem obtida por MET de amostra de 5%Fe/SiAl com análise EDS do ferro correspondente. O círculo amarelo ressalta um cristal de óxido de ferro identificado pelo MET.

O catalisador apresentou uma grande dispersão do óxido de ferro devido ao seu baixo teor, tornando raro encontrar regiões com cristais distintos das espécies de ferro. A análise EDS para o ferro, mostrada na figura 48, indica a dispersão do ferro, tornando difícil identificar cristais de óxido de ferro em meio aos cristais do suporte. Quando identificados, foram vistos cristais de óxido de ferro em torno de 10nm em formatos irregulares, como se pode ver na figura 49. Esta disposição dos cristais é consoante ao visto na análise de difração de raios X, que mostrou para os catalisadores 5%Fe/SiAl sinais fracos para espécies de ferro.

A análise EDS permitiu o cálculo das percentagens de Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 iguais a 3,8%, 17,3% e 78,9%. Estes valores estão próximos ao teor de ferro encontrado para o catalisador 5%Fe/SiAl pelo ICPOES. Além disso, a razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ está próxima ao valor fornecido pelo fabricante da sílica alumina comercial.

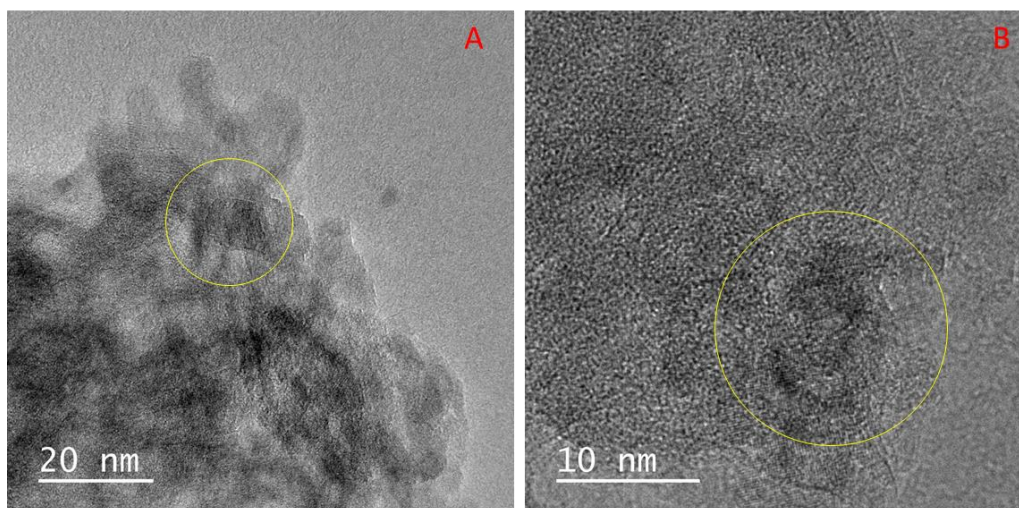


Figura 49: Imagem obtida por MET de amostra de 5%Fe/SiAl. Os círculos amarelos evidenciam regiões com cristais de óxido de ferro.

Espino[63] também verificou a morfologia do suporte de sílica alumina com cristais em formato de bastonetes. Ele analisou catalisadores contendo ferro e óxidos de ferro suportados em sílica alumina e verificou aglomerados de ferro em formatos esféricos ou irregulares com a maior parte das partículas com diâmetro entre 5 e 20nm.

Já as imagens de 10%Fe/SBA-15 apontaram uma boa formação do suporte de SBA-15, apresentando a estrutura hexagonal característica dos poros desta sílica mesoporosa, assim como o alongamento dos poros formando canais. Os cristais de óxido de ferro na superfície do suporte se apresentaram na forma de cubos com tamanho em torno de 100nm, como pode ser melhor

observado nas figuras 50A e 50B, enquanto outra parte do óxido de ferro se fixou no interior da sílica, em diâmetros em torno de 5nm como pode ser visto na figura 51B.

A figura 51 mostra, além da impregnação de óxido de ferro na amostra, com cristais na superfície do material e no interior de seus poros, a morfologia do suporte. A estrutura hexagonal ordenada dos poros, vista claramente no canto superior direito da figura 51A, ratifica os resultados encontrados na difração de raios X e a histerese do tipo H1 encontrada nas isotermas de adsorção do N_2 .

O mapa composicional obtido pela EDS, na figura 52, mostra estas duas formas de aglomerações de Fe_2O_3 . No centro das imagens, é possível ver vários cristais cúbicos, referentes ao ferro, em verde. Já no canto superior esquerdo e na parte inferior da imagem, podemos ver linhas escuras, geradas pela introdução do óxido de ferro nos poros do suporte. A análise EDS calculou percentagens de Fe_2O_3 , SiO_2 iguais a 9,8% e 90,2%, consoante com o teor obtido no ICPOES.

Lim et al.[72] sintetizaram catalisadores de ferro suportados em SBA-15 com uma carga parecida à do catalisador 10%Fe/SBA-15 e encontraram nanofios de Fe_2O_3 no interior dos poros da SBA-15 e aglomerados de cerca de 60nm na superfície externa da sílica. Bragança[8] também encontrou uma fração das partículas de ferro em torno de 70nm e outra no interior dos poros da SBA-15 com diâmetro entre 3 e 10nm.

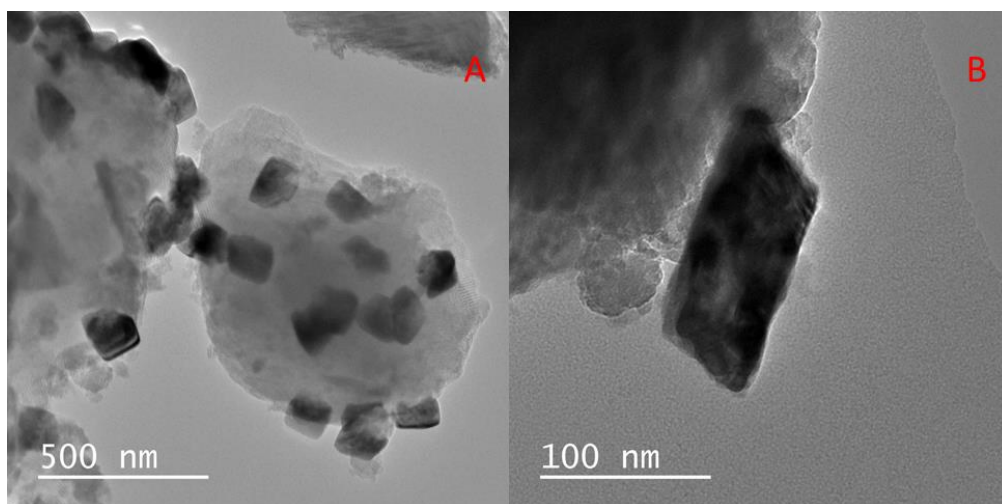


Figura 50: Imagem obtida por MET de amostra de 10%Fe/SBA-15

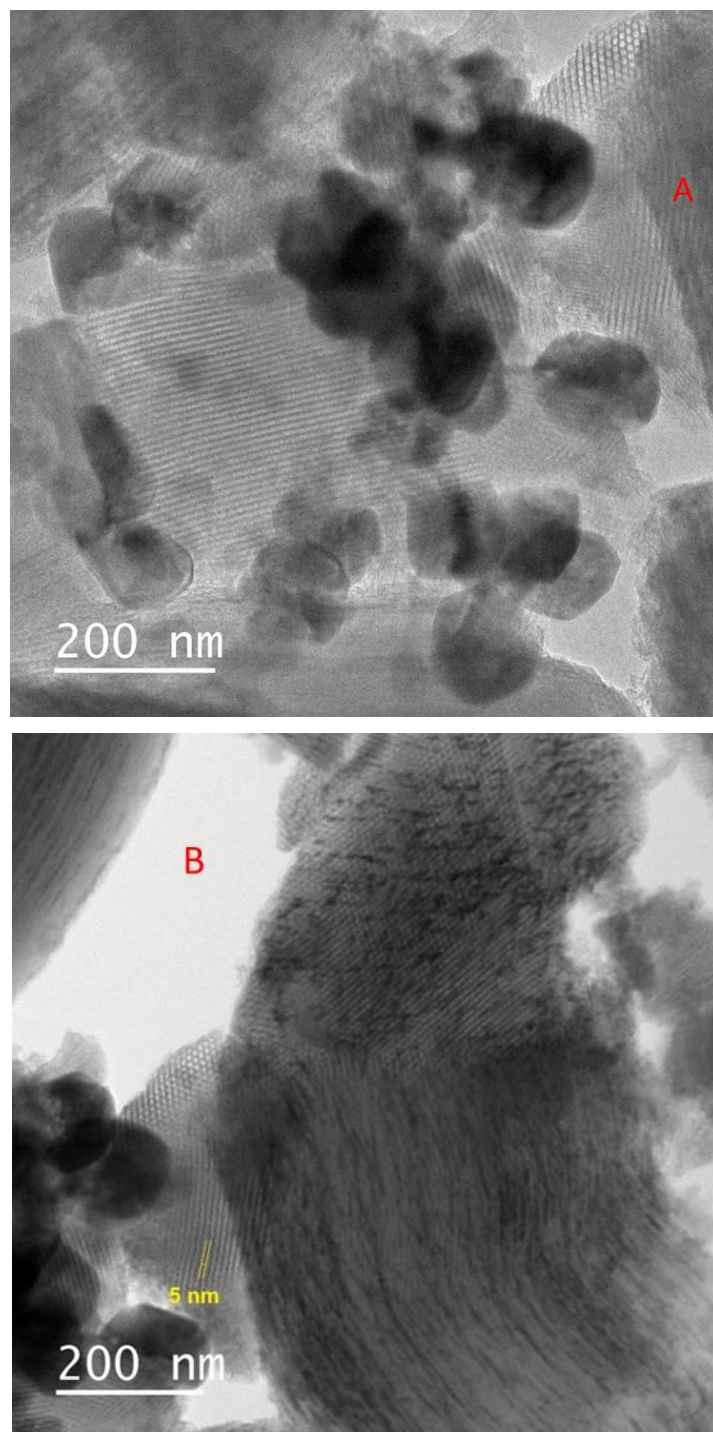


Figura 51: Imagem obtida por MET de amostra de 10%Fe/SBA-15.

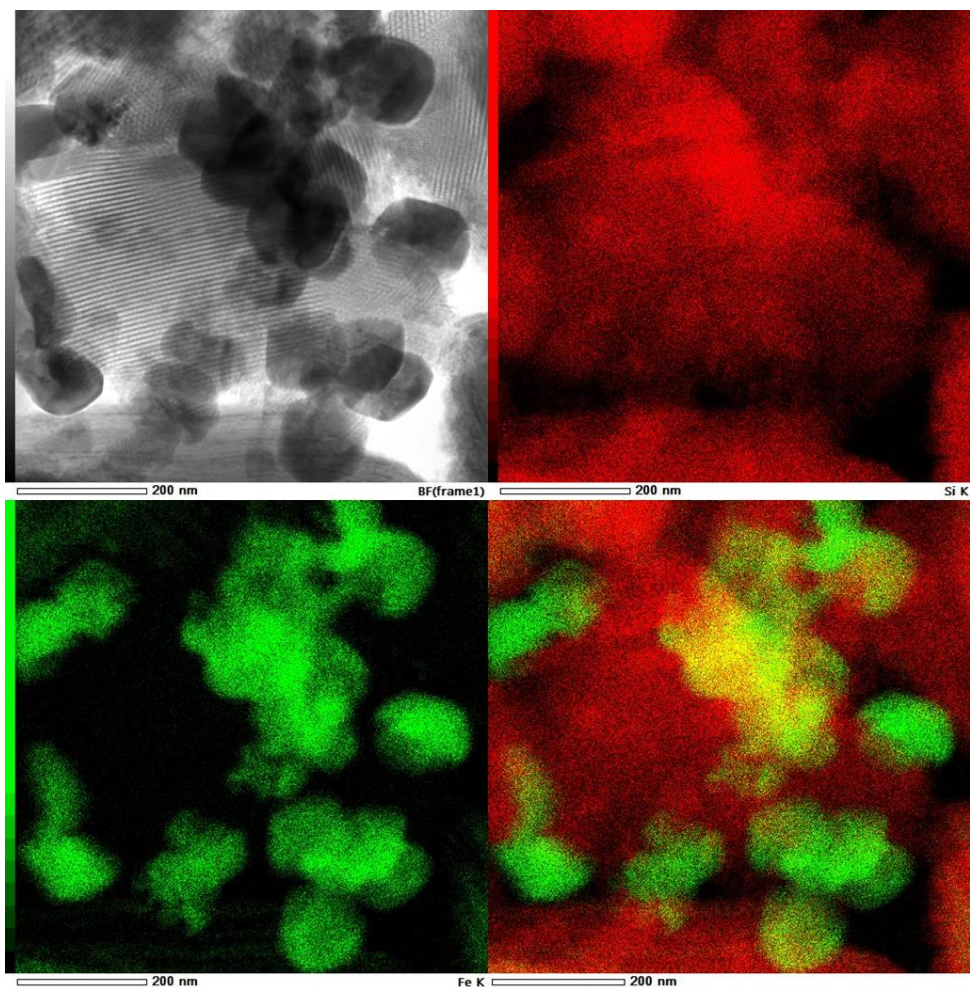


Figura 52: Imagem obtida por MET de amostra de 10%Fe/SBA-15 com mapas composicionais correspondentes da EDS. Em vermelho, silício. Em verde, ferro. No canto inferior direito, sobreposição dos dois mapas.

4.7. Testes catalíticos

Não foi possível coletar hidrocarbonetos líquidos durante os testes catalíticos devido ao baixo tempo de reação e nem medir a conversão de CO devido ao tipo de detector empregado. Deste modo, os resultados deste trabalho se limitaram à distribuição dos hidrocarbonetos leves (C_1 - C_5). A distribuição dos produtos na SFT, de acordo com o catalisador empregado, estão apresentadas na tabela 9.

Tabela 9: Distribuição dos produtos leves gerados na SFT

Catalisador	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
2%Fe/SiAl	38%	31%	17%	12%	2%
5%Fe/SiAl	41%	35%	8%	12%	5%
10%Fe/SiAl	47%	32%	20%	1%	0%
5%Fe/SBA-15 H ₂	43%	16%	39%	2%	1%
5%Fe/SBA-15 H ₂ /CO	87%	10%	2%	0%	0%
10%Fe/SBA-15	31%	25%	34%	7%	3%

Entre todos os catalisadores, a avaliação dos hidrocarbonetos leves produzidos mostrou uma proporção entre C₁/C₂₋₅ parecida. Os catalisadores na faixa de 5% de ferro ativados com H₂ apresentaram proporções parecidas de C₁, enquanto, na faixa de 10% de ferro, houve diferenças, tendo o catalisador suportado em SBA-15 obtido uma fração de C₁ menor do que a do catalisador em sílica alumina. Bukur et al.[73] relataram terem encontrado para ferro suportado em alumina uma proporção um pouco menor de C₁ do que para ferro suportado em sílica, enquanto O'Brien et al.[74] encontrou que um catalisador Fe/Al₂O₃ seria duas vezes mais ativo e com menor seletividade para C₁ que um catalisador Fe/SiO₂. Entretanto, foi encontrado que catalisadores de ferro suportados em sílica têm uma seletividade para o C₁ consideravelmente maior do que catalisadores em SBA-15 [75].

Além disso, os catalisadores 5%Fe/SBA-15 e 10%Fe/SBA-15 mostraram uma maior formação de hidrocarbonetos C₃ entre os hidrocarbonetos leves, chegando a ser maior até do que a de C₁, comportamento verificado também em Cano et al.[75]. De fato, os catalisadores suportados em SBA-15 apresentaram as maiores proporções de C₂₊₃, o que pode representar um aspecto positivo, uma vez que estes são os produtos leves com maior valor agregado.

De acordo com a literatura[39,76], a ativação com gás de síntese deveria diminuir a seletividade do metano entretanto, foi visto o comportamento contrário. A alta formação de metano para o catalisador 5%Fe/SBA-15 ativado com gás de síntese pode ser explicada pela baixa redução dos óxidos de ferro durante a ativação. Neste caso, a presença de CO e H₂ pode também levar à reação de metanação.

5. Conclusão

O suporte de SBA-15 obteve resultados nas caracterizações de adsorção de N_2 e de difração de raios X de acordo com o esperado, indicando que o suporte foi preparado corretamente.

A análise dos catalisadores de ATG/DTA do suporte de SBA-15 mostrou que todo o agente direcionador de estrutura foi eliminado durante a calcinação.

Todos os catalisadores apresentaram suas isotermas de adsorção e dessorção com as mesmas características de seu suporte, indicando pouca ou nenhuma alteração estrutural. Os valores de área superficial e volume de poro dos catalisadores diminuíram, em relação aos suportes originais, até 32% e 43%, respectivamente, devido à deposição de espécies de ferro nas entradas dos poros.

Os catalisadores 2% e 5%Fe/SiAl apresentaram redução parcial durante a ativação com H_2 como agente redutor., sendo formado pouco ou nenhum ferro metálico. O catalisador 10%Fe/SiAl e aqueles suportados em SBA-15 mostraram redução quase completa na ativação com H_2 . A ativação realizada com o gás de síntese mostrou ter sido pouco eficaz, produzindo carbetos e Fe_3O_4 . Foi possível ver a formação do carbetos de ferro em porcentagens relevantes para todos catalisadores ativados com H_2 após três horas de reação. Os tamanhos de cristalito de 2 e 5%Fe/SiAl não foram detectados devido ao tamanho pequeno.

Independentemente do suporte empregado, foi verificada duas etapas de redução pela análise do RTP ($Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ e $Fe^{+2} \rightarrow Fe^0$). Os catalisadores suportados em sílica alumina exibiram um baixo grau de redução, consoante com o resultado da análise DRX. No caso dos catalisadores suportados em sílica alumina a redução ocorreu em temperaturas menores (cerca de 380°C e 530°C) do que quando suportado em SBA-15 (cerca de 510°C e 700°C).

As imagens encontradas pela MET mostram uma dispersão muito grande do ferro no catalisador 5%Fe/SiAl, com cristais na faixa de 10nm sem formato definido Já o catalisador 10%Fe/SBA-15 mostrou partículas dentro dos poros do suporte, formando nanofios, e o segundo, no exterior do suporte, formando cristais na forma cúbica com tamanho em torno de 100 nm.

O catalisador 5%Fe/SBA-15 ativado com gás de síntese mostrou uma alta seletividade para o metano devido a uma possível reação de metanação paralela à síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores com maior proporção de C_2 e C_3 nos produtos foram os catalisadores 10%Fe/SBA-15 e 5%Fe/SBA-15, sugerindo

que o emprego deste suporte pode ser interessante pois estes hidrocarbonetos leves com maior aplicação na indústria petroquímica.

Como o catalisador 5%Fe/SBA-15 ativado com gás de síntese foi a única amostra que não apresentou ferro metálico no refinamento de Rietveld, os resultados dos testes catalíticos apontam na direção de que a presença da fase de Fe^0 parece ser necessário para o bom funcionamento da reação de Fischer-Tropsch. A formação dos carbetos de ferro aconteceu para todos os catalisadores durante a reação, indicando que ele também pode ter um papel importante na síntese de Fischer Tropsch.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar o uso de promotores do tipo K coimpregnados nos catalisadores suportados em sílica alumina e em SBA-15.
- Realizar os testes cromatográficos em linha usando detector de condutividade térmica visando obter a conversão relativa ao CO e a seletividade de CO₂.
- Realizar testes catalíticos por períodos de tempo mais longos, visando conseguir produtos líquidos para determinar o parâmetro de propagação da cadeia α .
- Realizar testes catalíticos com gás de síntese com uma proporção H₂/CO próxima à obtida pela gaseificação de biomassa.

7. Referências bibliográficas

1. Smith, M.N. (2016). The number of cars will double worldwide by 2040. *Business Insider*. Disponível em: <https://www.businessinsider.com/global-transport-use-will-double-by-2040-as-china-and-india-gdp-balloon>. Acesso em: 25 jan. 2019
2. Townsend, M. (2016). Macroeconomic factors shape Middle East markets. *Lubes'n'Greases Europe-Middle East-Africa number 79*, 24–27.
3. Henry Hub Natural Gas Spot Price (Dollars per Million Btu). Disponível em: <https://www.eia.gov/dnav/ng/hist/rngwhhdM.htm>. Acesso em: 13 fev. 2019
4. Nunes, L.; Botelho, F.; et al. **Texto Para Discussão Gás do Pré-Sal: Oportunidades, Desafios e Perspectivas**. 2017.
5. ETIP Bioenergy (2019). BtL demonstration projects in Europe. Disponível em: <http://www.etipbioenergy.eu/> Acesso em: 27 mar. 2019
6. Pichler, H. Twenty-five Years of Synthesis of Gasoline by Catalytic Conversion of Carbon Monoxide and Hydrogen. **Advances in Catalysis**, v. 4, p. 271–341, 1952.
7. Scaldaferri, M.C.L. **Síntese e caracterização de carbeto de molibdênio suportado em alumina recoberta por carbono para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch**. 2014. Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, .
8. Bragança, L.F. da F.P.G. **Síntese e Caracterização de Nanocristais de Co-Fe suportados em Sílicas Mesoporosas para Síntese de Fischer-Tropsch**. 2010. Tese de doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, .
9. Erkey, C.; Rodden, J.B.; et al. Diffusivities of Synthesis Gas and n-Alkanes in Fischer-Tropsch Wax. **Energy and Fuels**, v. 4, n. 3, p. 275–276, 1990.
10. Laan, G.P. Van Der; Beenackers, A.A.C.M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 41, n. 3–4, p. 255–318, 1999.
11. Smit, E. De; Weckhuysen, B.M. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: On the multifaceted catalyst deactivation behaviour. **Chemical Society Reviews**, 2008.
12. Bartholomew, C.H. History of cobalt catalysts design for FTS. In: **AIChE National Spring Meeting**. New Orleans: National Spring Meeting 2003, Utah, 2003.

13. Schulz, H.; vein Steen, E.; et al. Selectivity and mechanism of Fischer-Tropsch synthesis with iron and cobalt catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 81, p. 455–460, 1994.
14. Grzybek, T.; Papp, H.; et al. Iron/manganese oxide catalysts for fischer-tropsch synthesis: part VI: Surface characterization during start-up period and pseudo-steady state synthesis. **Applied Catalysis**, v. 29, n. 2, p. 351–359, 1987.
15. Mahajan, D.; Gülich, P.; et al. Evaluation of nanosized iron in slurry-phase fischer-tropsch synthesis. **Energy and Fuels**, 2003.
16. Chang, Q.; Zhang, C.; et al. Relationship between Iron Carbide Phases (ϵ -Fe₂C, Fe₇C₃, and χ -Fe₅C₂) and Catalytic Performances of Fe/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 3304–3316, 2018.
17. Ashrafzadeh, M.; Soleymani, A.P.; et al. Cementite Formation from Hematite–Graphite Mixture by Simultaneous Thermal–Mechanical Activation. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 2, p. 813–823, 2015.
18. Dun, J.W.; Gulari, E.; et al. Fischer-tropsch synthesis on charcoal-supported molybdenum: The effect of preparation conditions and potassium promotion on activity and selectivity. **Applied Catalysis**, v. 15, n. 2, p. 247–263, 1985.
19. Vo, D.-V.N.; Adesina, A.A. Fischer–Tropsch synthesis over alumina-supported molybdenum carbide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, n. 1–2, p. 221–232, 2011.
20. Berge, P.J. van; Everson, R.C. Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 107, p. 207–212, 1997.
21. Jungbluth, N.; Büsser, S.; et al. **Ökobilanz von Energieprodukten: Life cycle assessment of Biomass-To-Liquid Fuels Final Report**. 2010.
22. Leckel, D. Diesel production from fischer - Tropsch: The past, the present, and new concepts. **Energy and Fuels**, 2009.
23. Rostrup-Nielsen, J.; Dybkjaer, I.; et al. Synthesis gas for large scale Fischer-Tropsch synthesis. **American Chemical Society Division of Petroleum Chemistry Prepration**, v. 45, p. 186–189, 2000.
24. Aasberg-Petersen, K.; Bak Hansen, J.H.; et al. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1–2, p. 379–387, 2001.
25. José Alves, H.; Bley Junior, C.; et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 5215–5225, 2013.

26. Sorensen, E. **Autothermal Reforming for efficient and versatile syngas production**. 2017.

27. Christensen, T.S., Christensen, P.S., et al. Developments in Autothermal Reforming. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, v.119.1998, p. 883–888.

28. Manenti, F.; Milano, P. Di; et al. Influence of the effective parameters on H₂:CO Ratio Of Syngas At Low-Temperature Gasification Influence of the Effective Parameters on H₂:CO Ratio of Syngas at Low-Temperature Gasification. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 253–258, 2014.

29. SALES, H. B. E. et al. Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, usando catalisadores a base de perovskitas LaNiO₃ suportadas em Al₂O₃ e CeSiO₂. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ**. 2014. p. 10582-10589.

30. Rostrup-Nielsen, J.R. Aspects of CO₂-reforming of Methane. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 81, p. 25–41, 1994.

31. Silva, J.F. da **Catalisadores Suportados em peneiras moleculares micro e mesoporosas pra síntese de Fischer-Tropsch**. 2004. 117p. Tese de doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

32. Brady, R.C.; Pettit, R. Reactions of diazomethane on transition-metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 19, p. 6181–6182, 1980.

33. Ojeda, M.; Nabar, R.; et al. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 287–297, 2010.

34. Kummer, J.T.; Emmett, P.H. Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies. The Addition of Radioactive Alcohols to the Synthesis Gas. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 21, p. 5177–5183, 1953.

35. Hall, W.K.; Kokes, R.J.; et al. Mechanism Studies of the Fischer-Tropsch Synthesis: The Incorporation of Radioactive Ethylene, Propionaldehyde and Propanol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 5, p. 1027–1037, 1960.

36. Masters, C. The Fischer-Tropsch Reaction. In: **Advances in Organometallic Chemistry**. 1979, p. 61–103.

37. Schulz, H.; Beck, K.; et al. Mechanism of the Fischer Tropsch Process. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 36, p. 457–471, 1988.

38. Snehash Shivananda Ail; S Dasappa Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016.
39. Bukur, D.B.; Nowicki, L.; et al. Activation Studies with a Precipitated Iron Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis: II. Reaction Studies. **Journal of Catalysis**, v. 155, n. 2, p. 366–375, 1995.
40. Vo, D.-V.N.; Adesina, A.A. Kinetics of the carbothermal synthesis of Mo carbide catalyst supported on various semiconductor oxides. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1249–1260, 2011.
41. Ohji, T. Porous Ceramic Materials. In: **Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition**. Academic Press, 2013, p. 1131–1148.
42. Borg, Ø.; Eri, S.; et al. Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. **Journal of Catalysis**, v. 248, n. 1, p. 89–100, 2007.
43. Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710–712, 1992.
44. Smirniotis, P.G.; Pinto, N.G.; et al. 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.
45. Zhao, D.; Sun, J.; et al. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 2, p. 275–279, 2000.
46. Lei, J.; Zhao, D.; et al. Rapid and high-capacity immobilization of enzymes based on mesoporous silicas with controlled morphologies. **Chemical Communications**, n. 17, p. 2140, 2003.
47. Mark E, D. Fischer–Tropsch reactions and the environment. **Applied Catalysis A: General**, v. 189, n. 2, p. 185–190, 1999.
48. Brown, S. Catalysis in the refining of fischer-tropsch syncrude. **Platinum Metals Review**, v. 55, n. 4, p. 263–267, 2011.
49. Duvenhage, D.J.; Shingles, T. Synthol reactor technology development. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3–4, p. 301–305, 2002.
50. Brunauer, S.; Deming, L.S.; et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, 1940.
51. Keyvanloo, K.; Hecker, W.C.; et al. Highly active and stable supported

iron Fischer-Tropsch catalysts: Effects of support properties and SiO₂ stabilizer on catalyst performance. **Journal of Catalysis**, v. 319, p. 220–231, 2014.

52. Zhou, C.; Li, X.; et al. Synthesis and acid catalysis of nanoporous silica/alumina-clay composites. In: **Catalysis Today**. v.93–95.2004, p. 607–613.

53. Tartaj, P.; Tartaj, J. Preparation, characterization and sintering behavior of spherical iron oxide doped alumina particles. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 5–12, 2002.

54. Camenar, E.; Bach, M. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio obtidos pelo processo sol-gel. **Cerâmica**, v.64, p. 331-340, 2016.

55. Kruk, M.; Jaroniec, M.; et al. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 7, p. 1961–1968, 2000.

56. Bassane, B.C. **Síntese e caracterização de catalisadores de Co e Fe para a reação de FischerTropsch**. Rio de Janeiro, Brazil: 2014.

57. Alothman, Z.A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

58. Lowell, S.; Shields, J.E.; et al. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004.

59. Zhao, J.; Huo, Q.; et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

60. Sanches, S.G. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores baseados em materiais mesoporosos para a produção fotocatalítica de H₂ a partir da água**. 2013. Rio de Janeiro, Brazil: Tese de doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

61. Galarneau, A.; Cambon, H.; et al. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. **Langmuir**, v. 17, n. 26, p. 8328–8335, 2001.

62. Mardkhe, M.K.; Huang, B.; et al. Synthesis and characterization of silica doped alumina catalyst support with superior thermal stability and unique pore properties. **Journal of Porous Materials**, v. 23, n. 2, p. 475–487, 2016.

63. Espino, O.E.E. **Estudo de nano partículas de ferro suportadas e não suportadas para a reação de Fischer Tropsch**. 2015. Dissertação de mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

64. Cheng, K.; Virginie, M.; et al. Pore size effects in high-temperature

Fischer–Tropsch synthesis over supported iron catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 139–150, 2015.

65. Niemantsverdriet, J.; Kraan, A.M. Van Der On the time-dependent behavior of iron catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 72, n. 2, p. 385–388, 1981.

66. Tsoncheva, T.; Roggenbuck, J.; et al. Nanosized iron and chromium oxides supported on mesoporous CeO₂ and SBA-15 silica: Physicochemical and catalytic study. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p. 523–530, 2010.

67. Kim, D.J.; Dunn, B.C.; et al. SBA-15-Supported Iron Catalysts for Fischer–Tropsch Production of Diesel Fuel. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2608–2611, 2006.

68. Arena, F.; Gatti, G.; et al. Activity pattern of low-loaded FeO_x/SiO₂ catalysts in the selective oxidation of C₁ and C₃ alkanes with oxygen. 2006.

69. Liu, S.; Cool, P.; et al. Influence of the initial iron concentration on the iron-loading in MCM-41 and thermal decomposition of the supported iron complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1–3, p. 299–305, 2005.

70. Sushumna, I.; Ruckenstein, E. Role of physical and chemical interactions in the behavior of supported metal catalysts: Iron on alumina-A case study. **Journal of Catalysis**, v. 94, n. 1, p. 239–288, 1985.

71. Samain, L.; Jaworski, A.; et al. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 1–8, 2014.

72. Lim, H.; Lee, J.; et al. Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica. **Chem. Commun.**, v. 0, n. 4, p. 463–465, 2006.

73. Bukur, D.B.; Lang, X.; et al. Binder/support effects on the activity and selectivity of iron catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 8, p. 1588–1599, 1990.

74. O'Brien, R.J.; Xu, L.; et al. Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer–Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 196, n. 2, p. 173–178, 2000.

75. Cano, L.A.; Garcia Blanco, A.A.; et al. Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts. **Catalysis Today**, v. 282, p. 204–213, 2017.

76. Cano, L.A.; Cagnoli, M. V.; et al. Effect of the activation atmosphere on the activity of Fe catalysts supported on SBA-15 in the Fischer–Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 2, p. 310–320, 2011.