

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Preparação, caracterização e desempenho de
catalisadores à base de ferro na Síntese de
Fischer-Tropsch**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Guilherme de Souza

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Preparação, caracterização e desempenho de
catalisadores à base de ferro na Síntese de
Fischer-Tropsch**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Guilherme de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Preparação, caracterização e desempenho de catalisadores à base de ferro na Síntese de Fischer-Tropsch*, elaborada por Guilherme de Souza, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fabio Barboza Passos

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, aos seus professores e demais funcionários pelos recursos disponibilizados, indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao orientador Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez, pelos ensinamentos, confiança e dedicação prestada ao longo da composição do trabalho.

Aos professores Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin e Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio, pela amizade, incentivo e contribuições.

Aos meus pais, Jair e Lilian, e aos meus irmãos Fernando e Luiza, pelo amor e apoio, estando presentes em todos os momentos.

Aos colegas de laboratório, especialmente Andressa, Caren e Natanael, pelo companheirismo e colaborações.

Aos funcionários Eduardo, Fernando, Marcos e Tatiana, pela ajuda prestada durante os diversos procedimentos de laboratório.

Aos demais familiares, amigos e colegas que contribuíram para a concretização deste trabalho.

Guilherme de Souza

Resumo

Neste trabalho, foram investigados diferentes catalisadores à base de ferro, desde aspectos relacionados à sua preparação e caracterização até o seu desempenho na Síntese de Fischer-Tropsch. A abordagem incluiu a preparação de diferentes grupos de catalisadores e o estudo do efeito da temperatura de reação, da influência de parâmetros de síntese e do efeito da adição de cobalto e cobre às amostras sobre o seu desempenho catalítico. Os testes foram conduzidos por 6 h em reator tubular de leito fixo, sob pressão de 0,18 MPa, em temperaturas entre 280 e 320°C, carga de 500 mg e vazão de alimentação de 10 mL.min⁻¹ da mistura H₂/CO (razão molar 2:1) diluída em 40 mL.min⁻¹ de N₂. Além de aumentar a atividade do catalisador, o aumento da temperatura da reação resultou em maior seletividade para CO₂, maior razão olefina/parafina, maior formação de coque e menor tendência à formação de produtos mais pesados. Nas condições empregadas, observou-se que a adição de cobre a catalisadores Fe-Si aumenta a área específica e a atividade da reação, mas a tendência à desativação por deposição de coque é elevada e a

distribuição dos produtos é prejudicada. Quanto aos parâmetros de síntese, o tempo de cristalização e o agente precipitante pouco influenciaram a *performance* dos catalisadores, mas esta foi comprometida pelo tratamento térmico em atmosfera estagnada. O estudo dos catalisadores Fe-Al e Mg-Fe mostrou que há uma elevação significativa da área específica e de sua atividade quando há adição de um terceiro metal (cobre e cobalto). Também se verificou um sensível deslocamento para formação de produtos com cadeias carbônicas mais longas e uma diminuição da seletividade a CO₂. A ativação com H₂ das amostras contendo Co e Cu resultou na sinterização destes metais, sendo o último o mais afetado devido à redução do cobre ocorrer em menor faixa de temperatura, conforme mostrado pelos perfis de TPR. Maiores teores de cobre prejudicaram tanto a seletividade como a atividade dos dois grupos de catalisadores. As amostras do grupo Fe-Al apresentaram distribuição de produtos mais interessante do que as do grupo Mg-Fe e maiores conversões de CO para as amostras auto-ativadas contendo Cu. No entanto, os catalisadores do grupo Fe-Al, por possuírem maior acidez, apresentaram maior tendência à desativação por deposição de coque. O catalisador do tipo Cu-Fe-Al submetido a ciclos de reação-regeneração consecutivos apresentou contínua perda de atividade, associada à sinterização e à oxidação incompleta do coque. O acompanhamento do sinal de O₂ durante os ensaios de regeneração sugeriu uma deposição de coque mais pesado para regenerações mais recentes.

Palavras-chave: Fischer-Tropsch; catalisadores de ferro; óxidos mistos.

Abstract

Aspects related to preparation, characterization and performance for Fischer-Tropsch synthesis of iron-based catalysts were investigated in this work. The approach included the preparation of different groups of catalysts and the study of the effect of reaction temperature, the influence of synthesis parameters and the effect of adding cobalt and copper to samples over its catalytic performance. Tests were performed for 6 h in a tubular fixed bed reactor on 0.18 MPa, temperature between 280 and 320°C, 500 mg of catalyst and H₂/CO (2:1 molar ratio) with a flow rate of 10 mL.min⁻¹ diluted to 40 mL.min⁻¹ N₂ stream. In addition to improving catalyst activity, the increase in reaction temperatures resulted in higher selectivity to CO₂, higher olefin-to-paraffin ratio, higher coke formation and lower tendency to form heavier products. Under these reaction conditions, the addition of copper to Fe-Si catalysts increased the specific surface area and reaction activity, but enhanced the deactivation tendency due to coke formation and affected the products distribution. Evaluating the synthesis parameters, the crystallization time and the precipitating agent had little influence over catalyst performance, but it was affected by the

agent had little influence over catalyst performance, but it was affected by the thermal treatment on stagnant atmosphere. The study of Fe-Al and Mg-Fe catalysts showed a significant increase in specific surface area and in activity when a third metal (copper and cobalt) is added. A significant shift in selectivity towards higher chain length products and a lower selectivity to CO₂ were also verified. H₂ activation step of Co and Cu-containing samples resulted in sintering of these metals. The effect of sintering appeared to be more severe for Cu-containing catalyst once copper reduces in lower temperature range, as shown in TPR profiles. The increase of copper content had a detrimental effect over selectivity and activity of both catalyst groups. The Fe-Al catalysts showed more interesting product spectra distribution compared to Mg-Fe ones, and showed higher CO conversion for self-activated Cu-containing catalysts. Nevertheless, the Fe-Al group catalysts showed higher deactivation tendency due to coke deposition as they presented stronger acidity. The Cu-Fe-Al type catalyst submitted to consecutive reaction-regeneration cycles showed a continuous loss of activity associated to sintering and incomplete coke oxidation. The monitoring of O₂ signal during regeneration tests suggested the formation of a heavier coke for earlier regeneration.

Keywords: Fischer-Tropsch, iron catalysts, mixed oxides.

Sumário

| | |
|---|-----|
| Resumo | v |
| Abstract | vii |
| Sumário | ix |
| Lista de figuras | xii |
| Lista de tabelas | xvi |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1 Estrutura da Dissertação | 3 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 5 |
| 2.1 Etapas do Processo GTL | 5 |
| 2.1.1 Formação do Gás de Síntese | 7 |
| 2.1.2 Síntese de Fischer-Tropsch | 9 |
| 2.1.3 Hidroprocessamento | 12 |
| 2.2 Produtos | 13 |
| 2.3 Tecnologias para a Síntese de Fischer-Tropsch | 16 |
| 2.3.1 Reatores de Leito Fluidizado Circulante do tipo Kellogg | 18 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.3.2 | Reatores de Leito Fluidizado Borbulhante | 19 |
| 2.3.3 | Reatores Multitubulares do tipo Arge | 20 |
| 2.3.4 | Reatores <i>Slurry</i> | 21 |
| 2.4 | Catalisadores | 22 |
| 2.4.1 | Metais ativos | 22 |
| 2.4.1.1 | Catalisadores à base de ferro..... | 23 |
| 2.4.1.2 | Catalisadores à base de cobalto..... | 26 |
| 2.4.2 | Aspectos Cinéticos..... | 27 |
| 2.4.3 | Suportes | 28 |
| 2.4.4 | Promotores | 31 |
| 2.4.5 | Ativação | 34 |
| 2.4.6 | Regeneração..... | 35 |
| 3. | Metodologia Experimental..... | 39 |
| 3.1 | Reagentes..... | 39 |
| 3.2 | Preparação dos Catalisadores | 40 |
| 3.3 | Caracterização dos Catalisadores | 43 |
| 3.3.1 | Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TGA-DTA)..... | 43 |
| 3.3.2 | Área Específica (Método de B.E.T.) | 44 |
| 3.3.3 | Dessorção a Temperatura Programada (TPD) | 44 |
| 3.3.4 | Redução à Temperatura Programada (TPR)..... | 45 |
| 3.3.5 | Oxidação à Temperatura Programada (TPO-DTA) | 45 |
| 3.3.6 | Difração de Raios-X (XRD)..... | 46 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.4 | Testes Catalíticos | 46 |
| 3.5 | Metodologia Analítica | 47 |
| 3.6 | Regeneração do catalisador | 48 |
| 4. | Resultados e Discussão | 49 |
| 4.1 | Estudo de catalisadores do grupo Fe-Si | 50 |
| 4.1.1 | Influência dos parâmetros de síntese sobre o desempenho do catalisador Cu-Fe-Si..... | 59 |
| 4.2 | Estudo de catalisadores do grupo Fe-Al | 66 |
| 4.3 | Estudo de catalisadores do grupo Mg-Fe..... | 79 |
| 4.3.1 | Efeito da temperatura da reação sobre o desempenho catalítico | 91 |
| 4.3.2 | Comparação dos catalisadores Fe-Al e Mg-Fe..... | 93 |
| 4.4 | Estabilidade e regeneração de catalisadores contendo cobre | 95 |
| 5. | Conclusões e Sugestões..... | 99 |
| 5.1 | Conclusões | 99 |
| 5.2 | Sugestões para futuros trabalhos | 102 |
| | Referências Bibliográficas | 103 |
| | APÊNDICE A..... | 115 |
| | Precipitação..... | 115 |
| | Impregnação | 116 |
| | APÊNDICE B..... | 117 |
| | APÊNDICE C | 119 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Mecanismo básico do processo de crescimento de cadeias da reação FTS. | 14 |
| Figura 2.2: Reatores utilizados para FTS. | 18 |
| Figura 2.3: Comparação das dimensões dos reatores CFB e SAS (STEYNBERG <i>et al.</i> , 1999). | 20 |
| Figura 2.4: Representação da estrutura de material do tipo hidrotalcita (VACCARI, 1998).. | 24 |
| Figura 3.1: Representação do sistema de co-precipitação utilizado em etapa da síntese dos catalisadores. | 41 |
| Figura 3.2: Representação da unidade utilizada nos testes catalíticos..... | 46 |
| Figura 4.1: Curvas termogravimétricas (TGA) dos catalisadores FS e CFS. | 51 |
| Figura 4.2: Derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores FS e CFS. | 51 |
| Figura 4.3: Perfis de TPR-H ₂ dos catalisadores FS e CFS..... | 53 |
| Figura 4.4: Perfis de TPD-CO ₂ dos catalisadores FS e CFS..... | 54 |
| Figura 4.5: Evolução dos produtos formados no teste da amostra CFS a 300 °C.... | 57 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.6: Variação da seletividade para C_{3+} nos testes da amostra FS a 280, 300 e 320°C..... | 58 |
| Figura 4.7: Variação da seletividade para C_{3+} nos testes da amostra CFS a 280, 300 e 320°C..... | 58 |
| Figura 4.8: Curvas termogravimétricas (TGA) dos diferentes catalisadores CFS..... | 61 |
| Figura 4.9: Derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos diferentes catalisadores CFS. | 62 |
| Figura 4.10: Perfis de TPR- H_2 dos diferentes catalisadores CFS. | 63 |
| Figura 4.11: Perfis de TPO-DTA dos diferentes catalisadores CFS. | 65 |
| Figura 4.12: Curvas TGA das amostras do grupo Fe-Al..... | 67 |
| Figura 4.13: Derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras do grupo Fe-Al. | 68 |
| Figura 4.14: Perfis de TPR- H_2 das amostras do grupo Fe-Al. | 70 |
| Figura 4.15: Perfis de TPD- CO_2 dos catalisadores FA, CoFA e Cu1FA. | 71 |
| Figura 4.16: Difractogramas de raios-X (XRD) da amostra Cu1FA calcinada, ativada e desativada..... | 72 |
| Figura 4.17: Variação da seletividade para C_{3+} com o tempo nos testes FTS dos catalisadores do grupo Fe-Al ativados com H_2 | 74 |
| Figura 4.18: Efeito da ativação sobre a seletividade da reação FTS dos catalisadores Cu1FA. | 75 |
| Figura 4.19: Variação da seletividade para C_{3+} com o tempo nos testes FTS dos catalisadores do grupo Fe-Al auto-ativados contendo diferentes teores de cobre..... | 76 |
| Figura 4.20: Perfis de TPO-DTA dos catalisadores do grupo Fe-Al.. | 77 |
| Figura 4.21: Curvas TGA das amostras do grupo Mg-Fe..... | 80 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.22: Derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras do grupo Mg-Fe..... | 82 |
| Figura 4.23: Perfis de TPR-H ₂ das amostras do grupo Mg-Fe..... | 83 |
| Figura 4.24: Perfis de TPD-CO ₂ das amostras do grupo Mg-Fe..... | 84 |
| Figura 4.25: Difractogramas de raios-X (XRD) de amostras calcinadas (MF, Cu1MF e CoMF) e ativadas (Cu1MF e CoMF) do grupo Mg-Fe..... | 85 |
| Figura 4.26: Difractogramas de raios-X (XRD) da amostra Cu1MF calcinada, ativada e desativada..... | 86 |
| Figura 4.27: Variação da seletividade para C ₃₊ com o tempo nos testes FTS dos catalisadores do grupo Mg-Fe ativados com H ₂ | 88 |
| Figura 4.28: Efeito da ativação sobre a seletividade da reação FTS dos catalisadores Cu1MF. | 88 |
| Figura 4.29: Variação da seletividade para C ₃₊ com o tempo nos testes FTS dos catalisadores do grupo Mg-Fe auto-ativados contendo diferentes teores de cobre...90 | 90 |
| Figura 4.30: Conversão de CO (%), seletividade para CO ₂ (%), Queima de coque (-Δm _C) (%) e seletividade para C ₃₊ (%) dos catalisadores auto-ativados Cu1MF testados em T = 300°C e em T = 280°C (P = 0.18 MPa e H ₂ /CO = 2.0). | 92 |
| Figura 4.31: Perfis de TPO-DTA dos catalisadores Cu1MF auto-ativados testados em T = 300°C e em T = 280°C..... | 93 |
| Figura 4.32: Variação da conversão de CO a 300°C ao longo do tempo para os catalisadores auto-ativados CFS_Na1, Cu1FA e Cu1MF. | 95 |
| Figura 4.33: Variação da conversão de CO a 300°C ao longo do tempo para o catalisador auto-ativado Cu1FA após 3 ciclos de regeneração..... | 96 |
| Figura A.1: Etapas envolvidas no método de precipitação..... | 115 |
| Figura A.2: Etapas envolvidas no método de impregnação. | 116 |

| | |
|--|-----|
| Figura C.1: Difractogramas de raios-X (XRD) das amostras Fe-Si calcinadas utilizando como agente precipitante (a) NH_4OH e (b) $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (MASIERO e PEREZ-LOPEZ, 2006) | 120 |
| Figura C.2: Difractogramas de raios-X (XRD) de amostra $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ calcinada..... | 120 |
| Figura C.3: Conversão de etanol dos catalisadores Fe-Al em diferentes temperaturas (KRUSE e PEREZ-LOPEZ, 2008)..... | 121 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1: Etapas do processo GTL e custos ISBL relacionados (GasNet, 2008). .. | 6 |
| Tabela 2.2: Seletividade dos principais produtos oxigenados obtida para o processo FT utilizando reator de leito fluidizado operando a altas temperaturas (STEYNBERG <i>et al.</i> , 1999)..... | 10 |
| Tabela 2.3: Seletividade obtida para o processo FT utilizando reator de leito fluidizado operando a altas temperaturas (STEYNBERG <i>et al.</i> , 1999). | 16 |
| Tabela 2.4: Seletividade obtida para o processo FT para as tecnologias HTFT (reator leito fluidizado borbulhante) e LTFT (reator multitubular tipo Arge), excluindo hidrocarbonetos C ₁ -C ₂ e outros compostos em menor quantidade (DE KLERK, 2008)..... | 17 |
| Tabela 2.5: Exemplos de catalisadores à base de ferro do tipo precipitados..... | 24 |
| Tabela 2.6: Exemplos de materiais do tipo hidrotalcitas contendo Fe (VACCARI, 1999)..... | 25 |
| Tabela 3.1: Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores..... | 40 |
| Tabela 3.2: Condições de Operação do GC Varian 3600CX..... | 48 |
| Tabela 4.1: Composição nominal e área específica dos catalisadores..... | 50 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.2: Seletividade, conversão de CO e razão eteno para eteno + etano total após 6 h de reação e perda de massa associada à combustão de coque (TPO-DTA) das amostras FS e CFS..... | 55 |
| Tabela 4.3: Parâmetros de síntese e área específica dos catalisadores CFS. | 59 |
| Tabela 4.4: Seletividade e conversão de CO após 6 h de reação e perda de massa associada à combustão de coque (TPO-DTA) das diferentes amostras CFS a T = 280°C..... | 63 |
| Tabela 4.5: Composição nominal e área específica dos catalisadores do grupo Fe-Al | 66 |
| Tabela 4.6: Consumo de H ₂ nas análises TPR dos catalisadores Cu-FA..... | 69 |
| Tabela 4.7: Conversão de CO e seletividade da reação após 6 h de reação para os catalisadores Fe-Al a T = 300°C..... | 73 |
| Tabela 4.8: Resultados quantitativos obtidos nos ensaios de TPO-DTA associados à reoxidação (Δm_R) e à combustão de coque ($-\Delta m_C$ e T_C) dos catalisadores Fe-Al..... | 78 |
| Tabela 4.9: Composição nominal e área específica dos catalisadores do grupo Mg-Fe | 79 |
| Tabela 4.10: Conversão de CO e seletividade da reação após 6 h de reação dos catalisadores Mg-Fe a T = 300°C..... | 87 |
| Tabela 4.11: Resultados quantitativos obtidos nos ensaios de TPO-DTA associados à reoxidação (Δm_R) e à combustão de coque ($-\Delta m_C$ e T_C) dos catalisadores Mg-Fe..... | 90 |
| Tabela 4.12: Faixas de temperatura em que ocorrem os picos de consumo de O ₂ durante os 3 ciclos de regeneração para a amostra Cu1FA auto-ativada..... | 97 |
| Tabela B.1: Composição nominal e condições de preparação das amostras do grupo Fe-Si | 117 |
| Tabela B.2: Composição nominal e método de ativação dos catalisadores do grupo Fe-Al | 118 |

Tabela B.3: Composição nominal e método de ativação dos catalisadores do grupo Mg-Fe 118

Tabela C.1: Produtos orgânicos formados na reação modelo do etanol a 300°C para as amostras do grupo Fe-Al (KRUSE e PEREZ-LOPEZ, 2008)..... 121

Capítulo 1

Introdução

As reservas da principal fonte energética que movimenta a economia global – o petróleo – estão se esgotando, originando uma crise energética global sem precedentes. Deste cenário resulta a busca por fontes alternativas que possam suprir a demanda mundial de energia.

Pelo seu baixo custo e abundância de reservas conhecidas, o gás natural e o carvão mineral são opções que apresentam viabilidade econômica para serem utilizados como fonte de energia. Apesar de serem igualmente de origem fóssil, as reservas atuais de gás natural e de carvão superam as de petróleo cru em 1,5 e 25 vezes, respectivamente (DRY, 2002). A energia obtida a partir da biomassa, especialmente por esta fonte ser renovável, aparece como outra boa opção, da qual podem ser obtidos os chamados biocombustíveis.

Com o processo *Gas-to-Liquids* (GTL), é possível obter um substituto sintético do petróleo. Por este processo, hidrocarbonetos líquidos e outros químicos são obtidos a partir do gás de síntese (syngas), uma mistura de CO e H₂ a qual pode ser gerada a partir de uma das três alternativas energéticas supramencionadas. A técnica que possibilita esta transformação, chamada Síntese de Fischer-Tropsch (FTS), foi desenvolvida em 1920, mas sua aplicabilidade ficou muito restrita devido à

competitividade com o petróleo. No entanto, com o esgotamento das reservas de petróleo, este processo despertou novamente o interesse dos pesquisadores.

Outro fator que justifica a aplicação deste processo consiste nas vantagens que apresenta do ponto de vista ambiental, sobretudo na legislação mais rigorosa no controle da queima de gás-natural. A tecnologia GTL é uma alternativa interessante para a redução das emissões de NO_x e SO_x para a atmosfera, uma vez que o combustível obtido é praticamente isento de compostos nitrogenados e sulfurados. Além disso, as reservas de gás natural geralmente encontram-se em áreas remotas ou em pequenas quantidades, sendo difícil explorá-las por meio de tecnologias convencionais (tubovias ou gás natural liquefeito), tornando a tecnologia Fischer-Tropsch atrativa (FEIO *et al.*, 2008; LIRA *et al.*, 2008).

Associada aos fatores incentivadores apresentados, a evolução no projeto dos reatores utilizados na conversão do syngas verificada na literatura (ESPINOZA *et al.*, 1999; STEYNBERG *et al.*, 1999) e o desenvolvimento de catalisadores com melhor desempenho e maior vida útil, observada sobretudo nas últimas duas décadas, tornaram o processo mais atrativo e viável.

Os modelos de reatores existentes já se encontram otimizados, de forma que, para melhorias na etapa da Síntese de Fischer-Tropsch, as pesquisas atuais focam no estudo de catalisadores, propondo modificações estruturais e novas composições envolvendo metais ativos e promotores que confirmam maior atividade e maior seletividade, bem como um tempo de campanha estendido.

Catalisadores à base de ferro são amplamente usados na tecnologia GTL, mas tipicamente requerem temperaturas mais elevadas para tornar viável a sua aplicação comercial. A reação FTS conduzida a altas temperaturas prejudica a distribuição dos produtos da síntese, aumentando a seletividade aos compostos com menores cadeias. Com o objetivo de melhorar o seu desempenho, são adicionados outros metais em menores quantidades.

Estudos anteriores destacaram o efeito do cobre sobre a redução dos óxidos de ferro (WAN *et al.*, 2008; PANSANGA *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2006), mas apresentam divergências quanto a sua influência sobre a atividade e sobre o espectro de produtos formados.

A combinação dos dois metais ativos empregados neste processo também vem despertando a curiosidade dos pesquisadores, tendo sido relatada a formação de ligas Co-Fe. Os resultados destes catalisadores bimetálicos são escassos, mas os resultados disponíveis apontam para um bom desempenho nos testes de atividade FTS (TAVASOLI *et al.*, 2009).

Os óxidos mistos possuem aplicações em diversas áreas. Na indústria química, estes materiais são empregados como catalisadores heterogêneos por possuírem propriedades desejadas tais como elevada área específica e alta estabilidade térmica (VACCARI, 1998; PINO, PEREZ-LOPEZ e MARCÍLIO, 2005). Como catalisadores heterogêneos, as propriedades físico-químicas e catalíticas dos óxidos mistos dependem consideravelmente do grau de não-estequiometria dos componentes (COELHO, 1994). Embora a razão molar M^{II}/M^{III} necessária para a formação de estruturas do tipo hidrotalcitas sintéticas (HT) seja para valores na faixa 1 - 9, há indícios de que a formação de compostos do tipo hidrotalcitas puros ocorra apenas em um intervalo mais estreito, entre 2 e 4 (VACCARI, 1999).

Apesar da sua versatilidade e das propriedades interessantes que apresentam, estudos envolvendo o desenvolvimento e a aplicação de óxidos mistos na Síntese de Fischer-Tropsch são muito escassos.

Neste contexto, o presente trabalho se propõe a investigar catalisadores do tipo óxidos mistos à base de ferro aplicados à Síntese de Fischer-Tropsch. O trabalho abrange estudos relativos à preparação e à caracterização das amostras, bem como a comparação e discussão dos resultados dos testes de atividade.

1.1 Estrutura da Dissertação

A dissertação divide-se em cinco capítulos, apresentando a seguinte estrutura:

No capítulo 1, o tema que será desenvolvido e a proposta da dissertação são introduzidos. O capítulo 2 é dedicado à revisão da bibliografia relacionada à Síntese

de Fischer-Tropsch, descrevendo as etapas envolvidas no processo e os produtos formados. Além disso, mostra a evolução das tecnologias existentes e a constituição dos catalisadores utilizados, relatando os principais trabalhos publicados recentemente relacionados à catálise heterogênea.

A metodologia experimental empregada na preparação e na caracterização dos catalisadores estudados é apresentada no capítulo 3, informando os reagentes e os equipamentos utilizados. Os procedimentos e a parte analítica relacionados aos testes de atividade catalítica também são descritos neste capítulo.

Os principais resultados da parte experimental são apresentados e discutidos no quarto capítulo. O capítulo se preocupa em explicar os resultados dos ensaios de atividade obtidos com base nos dados de caracterização e nas informações disponíveis na literatura.

No capítulo 5 é elaborado um resumo dos principais resultados observados. Também são propostas sugestões de trabalhos futuros na área. Após o capítulo 5 são apresentadas as referências bibliográficas citadas no trabalho.

Os Apêndices A, B e C concluem a dissertação. No Apêndice A descrevem-se dois dos principais métodos para síntese de catalisadores heterogêneos. O Apêndice B mostra a relação dos catalisadores preparados. O Apêndice C apresenta e interpreta os resultados dos testes de atividade na reação do etanol dos catalisadores investigados na dissertação, bem como analisa os difratogramas de raios-X destes trabalhos feitos no Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da UFRGS (ProCat).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

A revisão da bibliografia aborda inicialmente as três etapas que compõem o chamado processo GTL, apontando as reações químicas envolvidas, enfatizando as principais características e apontando os estudos realizados atualmente em cada uma delas.

Na seqüência, são destacados os produtos obtidos. Na terceira seção é feita uma análise das tecnologias existentes para a síntese de Fischer-Tropsch, mostrando a evolução no projeto dos reatores e tópicos relacionados à sua aplicabilidade. O capítulo se encerra com questões referentes aos catalisadores utilizados na conversão, avaliando composições típicas e tópicos relacionados à ativação e à regeneração.

2.1 Etapas do Processo GTL

O processo *Gas-to-Liquids* (GTL), mediante o qual são obtidos produtos líquidos a partir do gás de síntese, possui etapas bem estabelecidas. As etapas que

compõem o processo, bem como os custos denominados *Inside Battery Limits* (ISBL) são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Etapas do processo GTL e custos ISBL relacionados (GasNet, 2008).

| ETAPAS | ISBL |
|----------------------------|------|
| Geração do Gás de Síntese | 55% |
| Síntese de Fischer-Tropsch | 30% |
| Hidroprocessamento | 15% |

Apesar das tecnologias destas etapas estarem consolidadas, a integração destas, visando obter uma combinação com maior custo-benefício, ainda constitui um desafio para os projetistas. Uma das maiores oportunidades é a otimização da integração energética entre as seções de geração e de conversão do gás de síntese (VOSLOO, 2001).

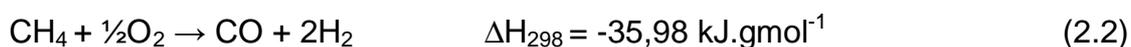
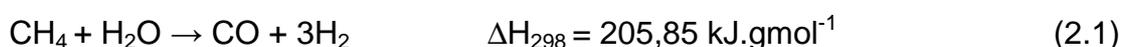
Atualmente, vêm sendo realizados esforços para se obterem hidrocarbonetos de alto peso molecular e combustíveis líquidos de forma direta, ou seja, sem a etapa de geração do gás de síntese a partir do metano. No entanto, o processo não apresenta viabilidade, sobretudo por se limitar a baixas conversões e baixa seletividade para os produtos de interesse (KUSMIYATI, 2005).

Individualmente, as pesquisas atuais se concentram na busca por melhorias na tecnologia empregada para formação do gás, uma vez que representa os maiores investimentos de custo de instalação da unidade. Adicionalmente, os estudos envolvendo a etapa de conversão focam o controle do espectro dos produtos pela manipulação das condições operacionais, bem como o desenvolvimento de catalisadores com melhor desempenho e maior durabilidade.

2.1.1 Formação do Gás de Síntese

A geração da mistura gasosa denominada “gás de síntese” utilizada na Síntese de Fischer-Tropsch pode ser realizada por diferentes rotas.

Armor (1999) descreve as principais alternativas para geração do gás de síntese a partir do gás natural, sendo a reforma a vapor e a oxidação parcial as duas principais rotas empregadas na indústria. As equações termoquímicas das duas reações são mostradas nas equações (2.1) e (2.2).

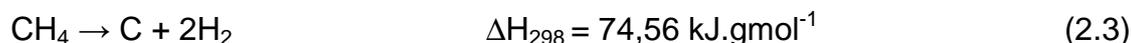


A formação da mistura pela reforma a vapor do metano é a tecnologia mais empregada, apresentando como grande vantagem o fato de não requerer uma planta para fornecimento de oxigênio. No entanto, apresenta desvantagens quando comparada aos demais métodos, dentre as quais a composição da corrente de produto com razão H_2/CO muito acima da razão ótima, menores conversões devido ao limite de temperatura de operação inferior aos demais e o alto custo dos reformadores a vapor, limitando a sua aplicação a plantas com maior capacidade (VOSLOO, 2001).

Conforme Vosloo (2001), a oxidação parcial do metano fornece uma razão H_2/CO mais próxima da razão ótima. No entanto, por operar a temperaturas mais elevadas, há formação de fuligem e outros gases os quais requerem um tratamento para limpeza. Os custos do processo também são mais elevados devido ao alto consumo de oxigênio. Além disso, o metano não convertido ou formado como subproduto da reação de Fischer-Tropsch precisa de uma etapa adicional para remoção do CO_2 para reciclar a corrente gasosa para a etapa de geração, elevando os custos do processo.

Machado (2007) avalia uma rota bastante promissora para obtenção de hidrogênio e carbono pela decomposição catalítica do metano empregando um

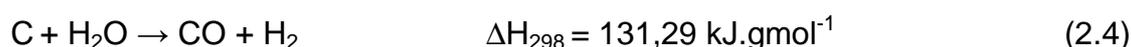
catalisador à base de Cu, Ni e Al. A equação da reação de decomposição é mostrada na equação (2.3).



Por produzir apenas um dos componentes da mistura, para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch, seria necessária uma fonte de monóxido de carbono. Os nanotubos de carbono (CNT) obtidos como co-produto por este método possuem grande valor comercial (MURADOV e VEZIROGLU, 2008), tornando esta via ainda mais atrativa. Os nanotubos de carbono obtidos por esta rota podem ser utilizados inclusive como suportes para a etapa posterior.

Outra alternativa consiste na reforma autotérmica, que combina a reforma a vapor com a oxidação parcial em um único reator. Essa tecnologia não necessita de uma fonte externa de calor muito elevada, além de permitir a produção de gás de síntese com razão H_2/CO próxima de 2 (FEIO *et al.*, 2008).

O gás de síntese também pode ser obtido a partir da gaseificação do carvão ou de biomassa. A relação H_2/CO resultante quando o gás é obtido a partir do carvão, processo também chamado *Coal-to-Liquid* (CTL), é muito inferior à razão ótima para as reações de Fischer-Tropsch, de forma que é necessário enriquecer a mistura em hidrogênio. A reação pode ser descrita pela equação termoquímica (2.4).



A obtenção de syngas a partir de biomassa, processo também denominado *Biomass-to-Liquid* (BTL), apresenta a vantagem de utilizar uma fonte renovável, sendo a estequiometria de sua gaseificação genericamente descrita pela equação (2.5).



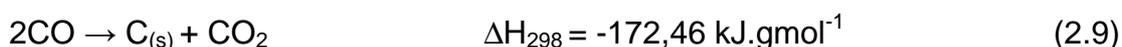
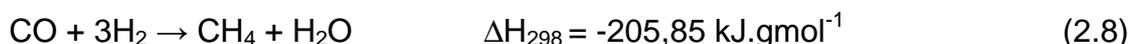
2.1.2 Síntese de Fischer-Tropsch

Na síntese de Fischer-Tropsch, são obtidos hidrocarbonetos pela conversão catalítica do gás de síntese. Os principais produtos da síntese são parafinas e olefinas, cujas reações são mostradas respectivamente nas equações (2.6) e (2.7).

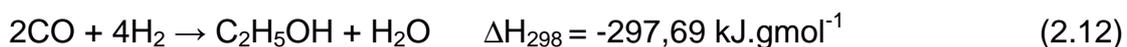


Estas reações são fortemente exotérmicas, com $\Delta H_{298} \approx -167 \text{ kJ.gmol CO}^{-1}$ (DALAI e DAVIS, 2008), fazendo com que a remoção de calor do reator seja um ponto crítico do processo.

Reações secundárias incluem a produção de metano (equação 2.8), de carbono sólido pela reação de Boudouard (equação 2.9) e de outros materiais carbonáceos (equação 2.10), além da produção de alcoóis (equação 2.11).



O etanol é o principal álcool formado na reação, com equação termoquímica mostrada na equação (2.12).



A natureza dos produtos oxigenados é determinada pelo tipo de catalisador e pelas condições de operação. Alcoóis, aldeídos e ácidos carboxílicos são produtos primários da reação FT, originados pela hidrogenação parcial da etapa de crescimento de cadeia. Cetonas e ésteres são produtos secundários, obtidos sob condições de operação mais severas (DE KLERK, 2008). O espectro de produtos

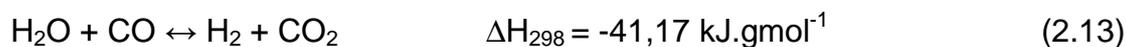
oxigenados formado para um reator do tipo leito fluidizado, empregando altas temperaturas, é mostrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Seletividade dos principais produtos oxigenados obtida para o processo FT utilizando reator de leito fluidizado operando a altas temperaturas (STEYNBERG *et al.*, 1999).

| Químicos não-ácidos | % |
|-------------------------------|----|
| acetaldeído | 3 |
| acetona | 10 |
| etanol | 55 |
| MEK | 3 |
| i-propanol | 3 |
| n-propanol | 13 |
| i-butanol | 3 |
| n-butanol | 4 |
| Ácidos | % |
| ácido acético | 70 |
| ácido propiônico | 16 |
| ácido butírico | 9 |
| ácido valérico (e superiores) | 5 |

Os produtos da síntese são fortemente dependentes da temperatura de operação, de forma que, para obtenção de hidrocarbonetos com maiores pesos moleculares, são empregadas menores temperaturas.

Além destas reações, há ainda a reação de deslocamento, também denominada reação *water-gas shift* (WGS) ou simplesmente reação *shift*, mostrada na equação (2.13).



Esta reação é particularmente importante por possibilitar a alteração da razão H_2/CO , um parâmetro muito importante no processo. A reação WGS é de grande interesse para a conversão da mistura formada a partir do carvão, o qual produz uma mistura muito rica em monóxido de carbono, com razão molar aproximadamente igual a 0,7. O reciclo de uma vazão adequada da corrente gasosa efluente permite elevar o valor da razão H_2/CO da mistura de alimentação a um valor mais apropriado para a síntese de Fischer-Tropsch.

Devido a esta alteração na razão molar dos reagentes que a reação de deslocamento possibilita, é de interesse o conhecimento da sua cinética para permitir uma melhor predição da conversão do gás de síntese. Uma cinética de 1° ordem para CO parece descrever adequadamente, ainda que apenas empiricamente, a formação de CO₂ para testes feitos com catalisadores à base de ferro, os quais possuem uma maior atividade para a reação WGS. Botes (2007) obteve a expressão para a taxa da reação WGS (r_{WGS}) mostrada na Equação 2.14 para testes feitos em reator *slurry*. A expressão foi obtida como uma função da constante de equilíbrio da reação WGS (K_{WGS}), da constante de velocidade da reação direta (A) e das pressões parciais dos compostos envolvidos na reação (P_i). A pressão manométrica do reator variou entre 5 e 40 bar, mantendo uma conversão de syngas e razão H₂/CO constantes de respectivamente 45% e 1,55, sendo utilizado catalisador comercial à base de ferro para a síntese a 240°C.

$$r_{WGS} = A \frac{P_{CO} P_{H_2O} - \left(\frac{1}{K_{WGS}} \right) P_{CO_2} P_{H_2}}{\left(1 + 1,1P_{H_2O} + 6,3 \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0,5}} \right) \right)^2} \quad (2.14)$$

A taxa da reação de Fischer-Tropsch pode ser expressa em termos do consumo de CO. Analisando as principais reações químicas envolvidas no processo FTS, além de originar os diferentes produtos orgânicos da síntese, o monóxido de carbono é reagente na reação de Boudouard (equação 2.9) e na reação de deslocamento (2.13). Nestas duas reações, há formação de dióxido de carbono. Por conseguinte, a taxa de consumo total de CO equivale à taxa da reação de Fischer-Tropsch somada à taxa de formação de CO₂, ou seja:

$$(-r_{CO}) = r_{FT} + r_{CO_2} \quad (2.15)$$

Uma simples manipulação algébrica na equação 2.15 conduz à expressão da taxa da reação de Fischer-Tropsch em termos do desaparecimento de CO e do surgimento de CO₂, mostrada na equação 2.16.

$$r_{FT} = (-r_{CO}) - r_{CO_2} = (-r_{CO}) - r_{Cs} - r_{WGS} \quad (2.16)$$

Experimentalmente, observa-se que a taxa da reação de Boudouard é muito menor do que as demais consideradas na equação 2.16. Assim, a taxa da reação FTS pode ser aproximada pela equação 2.17.

$$r_{FT} \approx (-r_{CO}) - r_{WGS} \quad (2.17)$$

As expressões 2.16 e 2.17 facilitam na determinação empírica da taxa da reação FTS, dado o amplo espectro de produtos formados por esta reação.

2.1.3 Hidroprocessamento

O processo de Fischer-Tropsch, quando realizado a baixas temperaturas, produz preferencialmente parafinas lineares com alto peso molecular (ceras). Olefinas e produtos oxigenados são formados em menor quantidade. A hidrogenação de olefinas e oxigenados e o hidrocraqueamento de cera a nafta e diesel, os quais apresentam maior valor comercial, podem ser realizados sob condições brandas de operação (VOSLOO, 2001).

Segundo Vosloo (2001), no projeto do reator de hidrocraqueamento, deve haver um compromisso entre a conversão por passe, a seletividade ao diesel e a sua qualidade. Quanto maiores forem as conversões, menores serão as dimensões do equipamento devido ao menor reciclo, mas menores serão a seletividade e o número de cetana, este último resultando na diminuição da qualidade do diesel formado.

A operação convencional de unidades FCC não é utilizada para o tratamento do efluente da síntese por não fornecer os produtos desejados em termos de teor de enxofre e de número de cetanas necessários para aplicações envolvendo gasolina e diesel (DUPAIN *et al.*, 2006).

Os catalisadores comerciais utilizados no hidrocraqueamento de frações de óleo cru contendo enxofre são catalisadores Ni-W, Ni-Mo e Co-Mo suportados em óxidos ácidos, como, por exemplo, zeólitas e aluminosilicatos (DE HAAN *et al.*, 2007).

Apesar de a etapa final do processo possuir menores custos de instalação e de operação, pesquisas vêm sendo realizadas buscando sua otimização. Cho *et al.* (2009) estudaram o efeito da temperatura de calcinação do suporte alumina xerogel de catalisadores Pd/XA usados no reator leito fixo para produção de destilados médios a partir do hidrocraqueamento de cera. As temperaturas variaram entre 700 e 1000°C. Foi verificada uma maior acidez e um melhor desempenho catalítico para o hidrocraqueamento para a calcinação a 800°C.

2.2 Produtos

A Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores metálicos resulta na formação de um amplo espectro de hidrocarbonetos. A distribuição dos produtos é controlada pela cinética de polimerização de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Não há unanimidade quanto ao mecanismo específico da reação, principalmente quando são empregados catalisadores à base de ferro (DAVIS, 2009). No entanto, sabe-se que o mecanismo básico da reação de crescimento de cadeia ocorre por etapas subseqüentes de adição de um segmento contendo um átomo de carbono (derivado do CO) na extremidade de uma cadeia já existente, conforme representado na Figura 2.1.

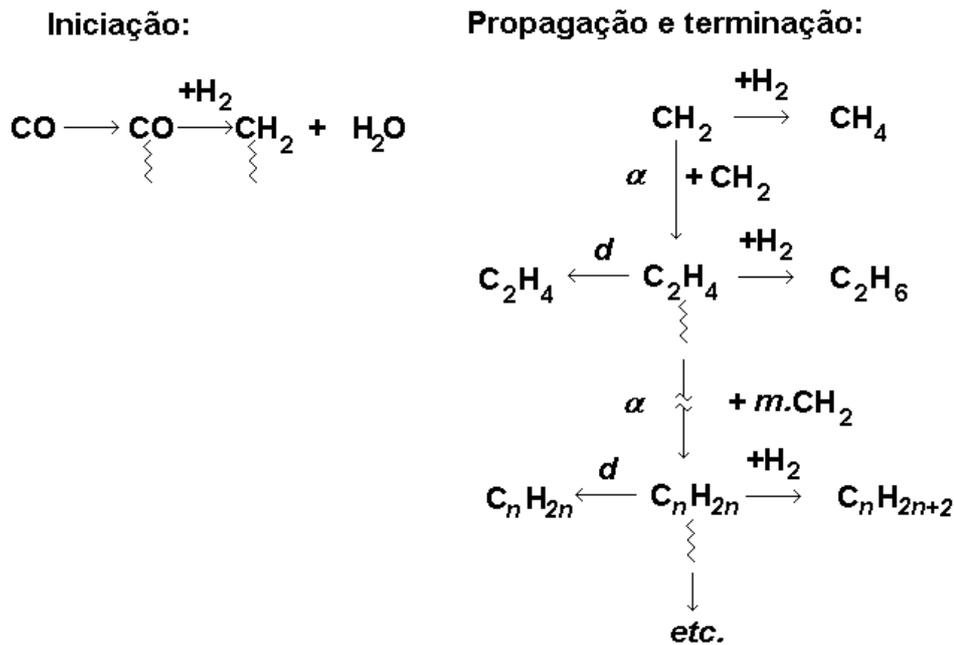


Figura 2.1: Mecanismo básico do processo de crescimento de cadeias da reação FTS.

A Figura 2.1 mostra uma etapa de iniciação em que CO é hidrogenado formando CH₂, os quais servem como “monômeros” no processo de oligomerização. Em cada estágio de crescimento, o segmento hidrocarboneto adsorvido pode desorver (*d*) ou ser hidrogenado formando produtos mais leves (1 - α) ou se adicionar a outro monômero e continuar com o processo de crescimento (DRY, 2002). A partir de um tamanho mínimo de cadeia ($n \geq 4$), assume-se que a probabilidade de crescimento de cadeia (α) é independente do tamanho das cadeias, se mantendo constante. Assim, a distribuição baseada no número de carbonos dos produtos FT pode ser representada por um simples modelo estatístico (MOULIJN, MAKKEE e VAN DIEPEN, 2001).

O mecanismo da reação FT acaba por limitar a máxima seletividade a um determinado hidrocarboneto. Além de estar relacionado com o catalisador utilizado, a distribuição dos produtos formados depende das condições da reação, sobretudo a temperatura, a pressão e a razão H₂/CO do gás de síntese.

Não é possível realizar uma produção seletiva para um determinado hidrocarboneto que não o metano, sendo formada uma mistura de hidrocarbonetos com diversos tamanhos de cadeia. No entanto, uma escolha apropriada do catalisador e das condições da reação permite alterar o valor da probabilidade de

crescimento da cadeia (α), resultando na produção de diferentes espectros dos compostos (MOULIJN, MAKKEE e VAN DIEPEN, 2001). Tipicamente, a máxima seletividade teórica para gasolina é de aproximadamente 48%, enquanto que para destilados médios é de aproximadamente 40% (CHO *et al.*, 2009).

A gasolina é um dos produtos de maior interesse comercial do processo. Para maximizar a produção de gasolina, a melhor opção é utilizar reatores de leito fluidizado com alta capacidade a 340°C, com catalisadores a base de ferro. O espectro de produtos resultante é formado por 40 wt.% de gasolina, e 20 wt.% de propeno e buteno, os quais podem ser oligomerizados a gasolina. No entanto, a gasolina produzida diretamente é de baixa octanagem devido à sua alta linearidade e à baixa carga aromática, sendo necessário um pós-tratamento para melhoria de sua qualidade. Essa etapa adicional onera o processo, tornando-a menos atrativa que o diesel (DRY, 2002; DUPAIN *et al.*, 2006).

De acordo com Dry (2002), para a produção de diesel, a opção recomendada é o uso de reatores *slurry* com alta capacidade empregando catalisadores à base de cobalto. A seletividade direta em diesel é de 20 wt.%, sendo os produtos mais pesados (45-50 wt.%) hidrocraqueados para produção de diesel de alta qualidade, virtualmente sem aromáticos. O diesel resultante possui um número médio de cetano de 70, muito acima do valor mínimo necessário para utilização comercial como combustível, que corresponde a 51. Pelo seu alto índice de cetana, o diesel resultante do processo FT pode ser misturado com combustível estocado com pior qualidade (DE HAAN *et al.*, 2007).

Além de possuir menor quantidade de compostos aromáticos e sulfurados, o diesel obtido por FTS possui alto índice de cetana e baixa emissão de CO, NO_x, hidrocarbonetos e outros particulados (CHO *et al.*, 2009).

A nafta produzida precisa de reforma severa para conversão à gasolina com alta octanagem. Preferencialmente, pode ser craqueada empregando vapor para produção de eteno (DRY, 2002).

Além dos hidrocarbonetos, há formação de outros compostos químicos. Os produtos oxigenados formados incluem alcoóis, cetonas, aldeídos e ácidos

carboxílicos. Em relação aos compostos ácidos, o ácido acético é o principal subproduto.

Misturas de alcoóis podem aumentar a octanagem da gasolina. Devido à proibição do uso de aditivos tais como MTBE e ETBE na gasolina, a utilização de alcoóis com essa finalidade específica têm se elevado consideravelmente (TIEN-THAO *et al.*, 2007). Tien-Thao *et al.* (2007) realizaram a síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores $\text{LaCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ tipo perovskita, conseguindo uma seletividade ao álcool em torno de 40-45 wt.%.

A Tabela 2.3 mostra o espectro de produtos formado em leito fluidizado para o processo a altas temperaturas.

Tabela 2.3: Seletividade obtida para o processo FT utilizando reator de leito fluidizado operando a altas temperaturas (STEYNBERG *et al.*, 1999).

| Produto | wt. % |
|-----------------------------|-------|
| Metano | 7 |
| C2-C4 Olefinas | 24 |
| C2-C4 Parafinas | 6 |
| Gasolina | 36 |
| Destilados médios | 12 |
| Pesados e Ceras | 9 |
| Oxigenados solúveis em água | 6 |

2.3 Tecnologias para a Síntese de Fischer-Tropsch

O espectro de produtos obtidos pela Síntese de Fischer-Tropsch é fortemente dependente da temperatura de operação. Para processos que visam à obtenção de produtos com maiores pesos moleculares, tais como ceras, diesel e lubrificantes especiais, são utilizadas temperaturas entre 210 – 250°C, sendo denominadas LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*). A operação em temperaturas mais elevadas (300-350°C), processo chamado HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*), é

utilizada para produção de nafta (petroquímica) e α -olefinas (MARTÍNEZ *et al.*, 2007).

A Tabela 2.4 compara o espectro de produtos resultantes de cada um destes processos, mostrando sua forte dependência com a temperatura.

Tabela 2.4: Seletividade obtida para o processo FT para as tecnologias HTFT (reator leito fluidizado borbulhante) e LTFT (reator multitubular tipo Arge), excluindo hidrocarbonetos C₁-C₂ e outros compostos em menor quantidade (DE KLERK, 2008).

| Descrição | HTFT | LTFT |
|---|----------------------|----------------------|
| Distribuição do Número de carbonos (% massa) | | |
| C ₃ -C ₄ , GLP | 30 | 10 |
| C ₅ -C ₁₀ , nafta | 40 | 19 |
| C ₁₁ -C ₂₂ , destilados | 16 | 22 |
| C ₂₂ e pesados | 6 | 46 |
| Produtos aquosos | 8 | 3 |
| Classes dos compostos | | |
| Parafinas | >10% | Principal produto |
| Olefinas | Principal produto | >10% |
| Aromáticos | 5-10% | <1% |
| Oxigenados | 5-15% | 5-15% |
| Espécies S- e N- | Inexistente | Inexistente |
| Água | Principal subproduto | Principal subproduto |

O projeto dos reatores para este processo prioriza a remoção do calor da reação, uma vez que as reações são fortemente exotérmicas. Conforme Dry (2002), Steynberg *et al.* (1999) e Espinoza *et al.* (1999), são quatro os principais modelos de reatores encontrados na indústria: reatores de leito fluidizado circulante tipo Kellogg (*riser*), de leito fluidizado borbulhante, multitubulares do tipo Arge e *slurry*, os quais encontram-se representados na Figura 2.2.

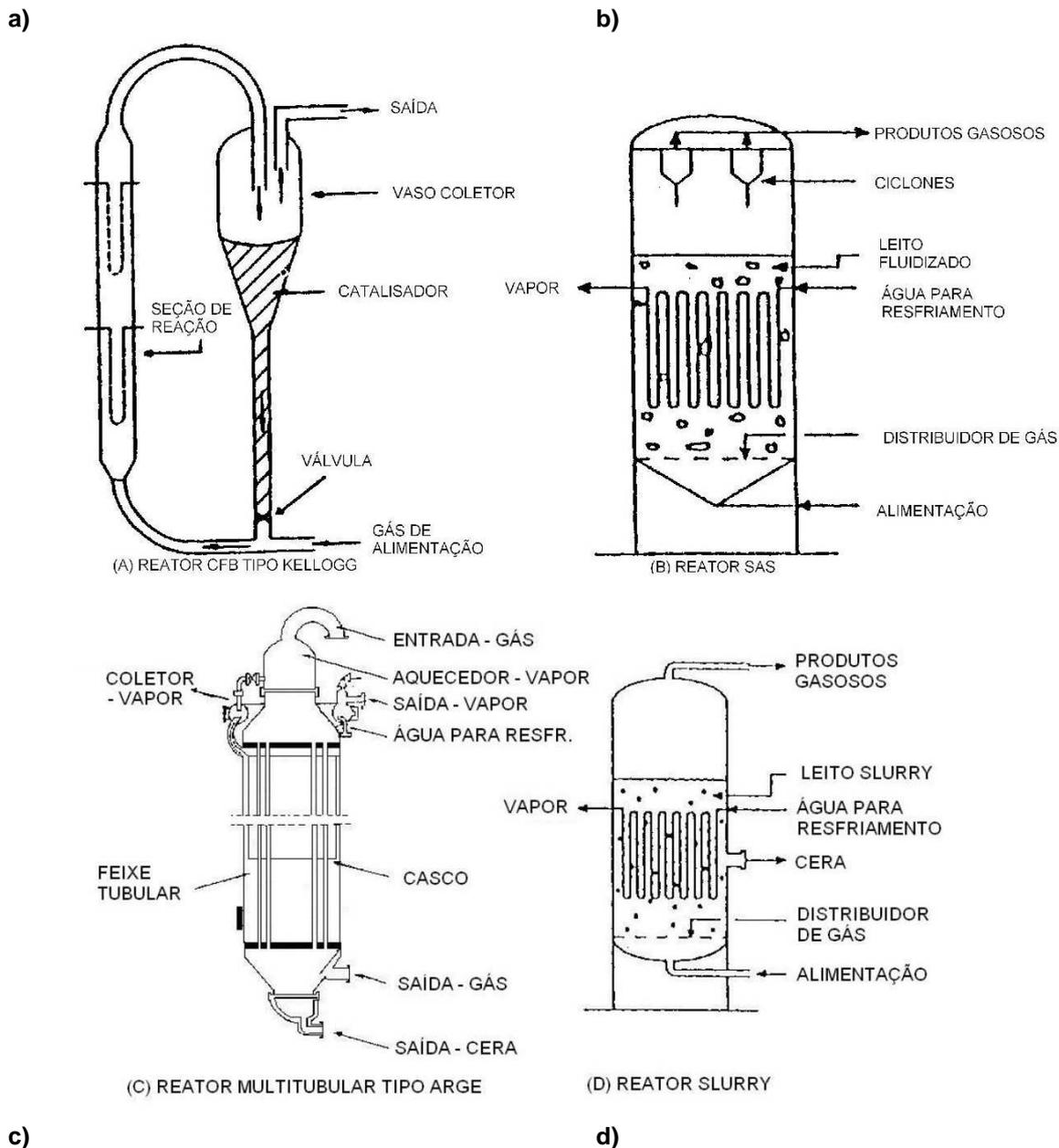


Figura 2.2: Reatores utilizados para FTS: (a) reator CFB tipo Kellogg; (b) reator de leito fluidizado borbulhante SAS; (c) reator multitubular tipo Arge e (d) reator *slurry* (DRY, 2002; ESPINOZA *et al.*, 1999).

2.3.1 Reatores de Leito Fluidizado Circulante do tipo Kellogg

Segundo Steynberg *et al.* (1999), o reator CFB (ou *riser*) tipo Kellogg, mostrado na Figura 2.2 -a, opera a 25 bar e 340°C (HTFT), utilizando catalisadores à base de ferro. O catalisador é admitido no setor em que ocorre a reação sendo

arrastado pela corrente de gás de síntese em alta velocidade. O calor gerado pela reação é removido por meio de uma serpentina, gerando vapor de alta pressão (40 bar).

O catalisador deixa a seção reacional, com dimensões aproximadas de 38 m de comprimento e 3,5 m de diâmetro, pelo topo, sendo separado da corrente gasosa, em um funil de enchimento, por meio de ciclones. As partículas do catalisador são então acumuladas em um tubo de contenção para posterior reutilização no processo, com taxa de recirculação controlada por uma válvula de guilhotina (FOGLER, 1999).

2.3.2 Reatores de Leito Fluidizado Borbulhante

Este modelo de reator (SAS) sucedeu o reator CFB tipo Kellogg no processo HTFT realizado pela SASOL. Consiste em um reator de leito fluidizado convencional para operação a 340°C, com pressões entre 20 - 40 bar, e catalisadores a base de ferro.

O modelo, ilustrado na Figura 2.2-b, possui um distribuidor de gás na entrada, após o qual há o leito fluidizado contendo o catalisador, uma serpentina de resfriamento no leito e ciclones para separar o catalisador da corrente gasosa de produtos (STEYNBERG *et al.*, 1999).

Steynberg *et al.* (1999) descrevem muitas vantagens apresentadas pelo modelo de leito fluidizado borbulhante quando comparado ao modelo CFB tipo Kellogg. O inventário do catalisador utilizado no reator SAS está sempre na zona de reação, fazendo com que a razão catalisador/gás seja duas vezes superior. Em termos energéticos, as velocidades do gás de alimentação, por não precisar arrastar o catalisador consigo, são reduzidas no SAS, fazendo com que o seu diâmetro seja maior, possibilitando gerar uma maior quantidade de vapor devido à área da sua serpentina ser superior. Essas características fazem com que sua capacidade seja

de 20000 barris por dia (bpd), muito superior ao máximo obtido para os reatores CFB (8000 bpd).

Ainda conforme o autor, outras vantagens incluem menor razão de reciclo e menor queda de pressão no leito, reduzindo os custos do compressor para reciclo do gás, facilidade para *scale-up*, menor consumo de catalisador e menor taxa de deposição de coque. O custo de instalação do SAS também é inferior, o qual pode ser inferido pela comparação da dimensão dos dois reatores, conforme a Figura 2.3.

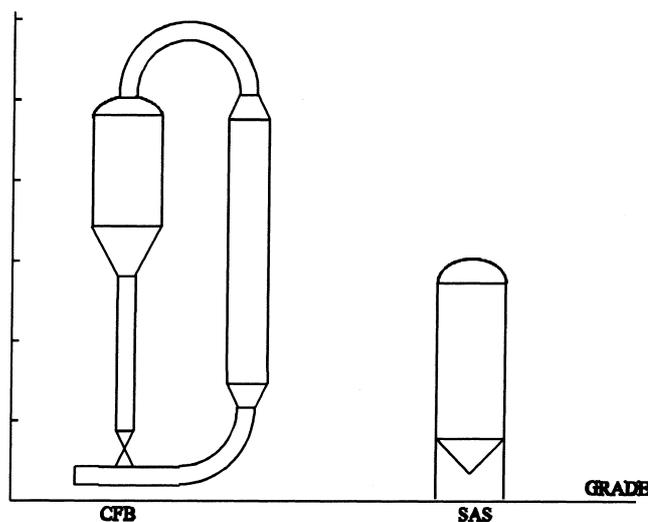


Figura 2.3: Comparação das dimensões dos reatores CFB e SAS (STEYNBERG *et al.*, 1999).

2.3.3 Reatores Multitubulares do tipo Arge

Segundo Espinoza *et al.*(1999), o modelo utilizado inicialmente pela SASOL para o processo LTFT, visando predominantemente à produção de ceras, consiste no reator multitubular de leito fixo do tipo Arge (TFBR). O reator consiste em um casco dentro do qual há um feixe tubular formado por 2050 tubos empacotados com catalisadores à base de ferro, com 12 m de comprimento e 5 cm de diâmetro.

O TFBR, exibido na Figura 2.2-c, foi projetado para operar a 220°C no lado do casco e até 45 bar de pressão. O resfriamento gera vapor no lado do casco,

aproveitado para suprir as demandas energéticas da planta (ESPINOZA *et al.*, 1999).

2.3.4 Reatores *Slurry*

Nos reatores *slurry* (Figura 2.2-d), o gás de síntese é alimentado pelo fundo, sendo distribuído pelo vaso no qual encontram-se dispersos produtos líquidos da reação com partículas do catalisador sólido suspensas. Os gases reagentes se difundem das bolhas de gás através da fase líquida para a partícula do catalisador, onde reagem. Os hidrocarbonetos mais pesados permanecem em suspensão na fase *slurry* (lama), enquanto que os produtos gasosos e o syngas não convertido saem pelo topo. Assim como no outro modelo usado no processo LTFT, há uma serpentina que gera vapor decorrente da troca térmica (ESPINOZA *et al.*, 1999).

Após desenvolver um sistema eficiente para separação do catalisador dos produtos líquidos na década de 90, esse modelo passou a ser utilizado preferencialmente ao multitubular pela SASOL nos projetos de novas unidades ou na ampliação da capacidade das suas unidades.

Geerlings *et al.* (1999) compararam os dois modelos utilizados no processo LTFT. Apresentou como vantagens para utilização do TFBR a facilidade de *scale-up*, a ausência de uma etapa necessária para separação das partículas do catalisador dos produtos líquidos, a ausência de problemas relacionados ao atrito do catalisador e a possibilidade de utilizar uma maior carga de catalisador dentro do reator. No entanto, o reator *slurry* não apresenta limitações quanto à difusão intrapartícula por utilizar partículas com menor diâmetro, a operação é próxima da isothermicidade devido à excelente troca térmica e os catalisadores podem ser adicionados ou removidos durante a operação.

2.4 Catalisadores

Como ocorre na maioria dos processos industriais, os catalisadores empregados na Síntese de Fischer-Tropsch são heterogêneos. Em termos gerais, dentre as principais vantagens da catálise heterogênea comparada à homogênea destaca-se a facilidade na separação do catalisador, a flexibilidade na sua regeneração e os menores custos associados (MOULIJN, MAKKEE e VAN DIEPEN, 2001).

A composição do catalisador utilizado no processo em estudo é dependente do tipo de tecnologia empregado na reação. No processo HTFT, a reação é realizada exclusivamente com catalisadores à base de ferro em reatores de leito fluidizado borbulhante ou de leito fluidizado circulante. A sua aplicação no processo LTFT possui uma maior variabilidade. A unidade SASOL 1 utiliza dois diferentes tipos de catalisadores à base de ferro para seus modelos de reatores (multitubular e *slurry*). A unidade da Shell utiliza catalisadores à base de cobalto em reatores de leito fixo multitubulares, enquanto que a planta da Oryx utiliza o mesmo tipo de catalisador, mas em reatores *slurry* (DE KLERK, 2008).

Os dois principais métodos de preparação de catalisadores heterogêneos são mostrados no Apêndice A.

2.4.1 Metais ativos

Conforme Dry (2002), os catalisadores utilizados no processo FTS possuem como fase ativa metais de transição tais como Fe, Ni, Co e Ru, os quais apresentam atividade necessária para sua aplicação comercial. A relação aproximada dos custos dos metais é, respectivamente, 1:250:1000:50000. A seletividade do Ni ao metano, nas condições de operação, é muito elevada. Os catalisadores à base de Ru são muito ativos, mas o seu alto custo e baixa disponibilidade limitam sua aplicação

comercial. Por este motivo, a aplicação industrial se restringe aos catalisadores à base de ferro e cobalto.

2.4.1.1 Catalisadores à base de ferro

Os catalisadores à base de ferro, além de serem atrativos pelo baixo custo do metal ativo, possuem uma excelente atividade para a reação WGS (equação 2.13), o qual é muito útil quando o gás de síntese é originado a partir da gaseificação do carvão, o qual tipicamente possui uma razão H_2/CO muito baixa, havendo excesso de CO (YANG *et al.*, 2004; WAN *et al.*, 2006; HAYAKAWA, TANAKA e FUJIMOTO, 2007). Assim, além de permitir alterar a razão dos componentes da mistura de alimentação, essa reação promove o consumo da água formada na síntese dos produtos orgânicos do processo, responsável pela desativação dos catalisadores FT por envenenamento (NGANTSOUE HOC *et al.*, 2002).

Este grupo de catalisadores é mais versátil que os do grupo do cobalto, podendo ser altamente seletivos para hidrocarbonetos ramificados e alcenos, produzindo uma gasolina com maior octanagem. Também apresenta maior seletividade para oxigenados, sendo vantajosa a sua aplicação no caso de serem estes os produtos de interesse do processo (O'BRIEN *et al.*, 1997).

Os catalisadores à base de Fe possuem um alto teor deste metal, possibilitado pelo seu baixo custo, sendo preparados principalmente por coprecipitação com outros metais. Zhang *et al.* (2006) mostraram que o ferro reage facilmente com suportes formando outros compostos não interessantes para a FTS, além de ser difícil de reduzir quando bem dispersos em óxidos refratários. Outros estudos também apontaram para melhores desempenhos de catalisadores coprecipitados – chamados catalisadores *bulk* – na Síntese de Fischer-Tropsch comparados aos catalisadores suportados (PANSANGA *et al.*, 2007; O'BRIEN *et al.*, 1997).

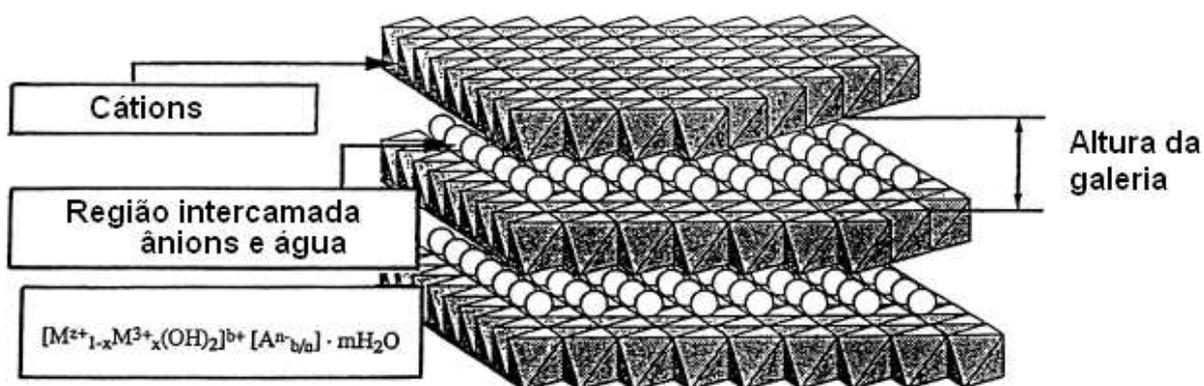
A Tabela 2.5 mostra exemplos de catalisadores precipitados à base de Fe estudados na literatura.

Tabela 2.5: Exemplos de catalisadores à base de ferro do tipo precipitados.

| Autor | Catalisadores |
|---------------------------|-------------------------|
| YANG <i>et al.</i> (2004) | Fe-K-Mn |
| LIU <i>et al.</i> (2007) | Fe-Mn |
| WAN <i>et al.</i> (2008) | Fe |
| | Fe-Cu |
| | Fe-K |
| | Fe-Cu-K |
| WAN <i>et al.</i> (2006) | Fe-SiO ₂ -Cu |
| | Fe-SiO ₂ -K |

Apesar de serem preparados pelo método da precipitação, não há referências quanto à síntese e aplicação de catalisadores à base de ferro do tipo hidrotalcitas na Síntese de Fischer-Tropsch.

Os materiais do tipo hidrotalcitas (HT) são argilas aniônicas sintéticas cuja síntese é simples e barata, embora raramente possam ser obtidas diretamente na natureza. Como mostra a Figura 2.4, estes materiais consistem em hidróxidos mistos lamelares em que há a presença de ânions e moléculas de água nas intercamadas da estrutura. A sua composição química pode ser descrita em termos dos metais (M) e do ânion da intercamada (A) pela fórmula genérica $[M^{z+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+}[A^{n-}_{b/n}] \cdot mH_2O$ (VACCARI, 1998).

**Figura 2.4:** Representação da estrutura de material do tipo hidrotalcita (VACCARI, 1998).

Estes compostos constituem uma classe especial de materiais inorgânicos que atualmente vêm chamando a atenção dos pesquisadores pelo seu potencial de

aplicação na medicina, como condutores iônicos. Mas o principal interesse consiste na sua aplicação na catálise, utilizando estes compostos como catalisadores, como suportes e como precursores. A calcinação conduzida em condições adequadas resulta na formação dos óxidos mistos ao promover a destruição da estrutura da hidrotalcita, a qual normalmente ocorre a temperaturas inferiores a 400°C (HOLGADO, RIVES e SAN ROMÁN, 2001; LÓPEZ-SALINAS *et al.*, 1996).

As propriedades físico-químicas e catalíticas dos óxidos mistos dependem do grau de não-estequiometria dos seus componentes. Segundo Thevenot, Szymanski e Chaumette (1989, *apud* VACCARI, 1999), o valor de x da fórmula geral necessário para formar estruturas do tipo hidrotalcitas é de 0,1 – 0,5, correspondendo a valores para a razão molar M^{II}/M^{III} no intervalo 1 – 9. No entanto, há indícios de que a formação de compostos do tipo hidrotalcitas puros ocorra em um intervalo mais estreito ($0,20 < x < 0,34$), ou seja, em um valor da razão M^{II}/M^{III} entre 2 e 4 (VACCARI, 1999).

Assim, as propriedades extraordinárias que apresentam, tais como alta área específica obtida pela boa dispersão dos óxidos mistos, menor acidez e elevada estabilidade térmica (PINO, PEREZ-LOPEZ e MARCÍLIO, 2005; VACCARI, 1998; LÓPEZ-SALINAS *et al.*, 1996), fazem com que seja de interesse investigar a aplicação de catalisadores do tipo óxidos mistos utilizando o ferro como metal trivalente na reação FT.

A Tabela 2.6 mostra exemplos de materiais do tipo hidrotalcitas contendo Fe em sua composição química.

Tabela 2.6: Exemplos de materiais do tipo hidrotalcitas contendo Fe (VACCARI, 1999).

| Mineral | Composição química | Simetria |
|-------------|--|----------|
| Pyroaurita | $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ | 3R |
| Sjögrenita | $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ | 2H |
| Reevesita | $Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ | 3R |
| Coalinguita | $Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$ | 3R |

2.4.1.2 Catalisadores à base de cobalto

Os catalisadores contendo cobalto como metal ativo têm a sua aplicação exclusivamente nos processos LTFT, visto produzirem excesso de metano e CO₂ em temperaturas mais altas (DRY, 2002). Além disso, estes catalisadores possuem alta atividade para hidrogenação, tendendo a formar preferencialmente alcanos lineares, o que não é desejável para a produção de gasolina, principal produto do processo HTFT (O'BRIEN *et al.*, 1997).

A maior atividade por peso do metal, maior resistência à desativação pela água, menor atividade para a reação de deslocamento e a menor produção de oxigenados são vantagens que os catalisadores contendo cobalto apresentam frente aos catalisadores à base de ferro (MARTÍNEZ *et al.*, 2003). Os catalisadores à base de cobalto são quase que exclusivamente do tipo suportados devido ao alto custo deste metal, limitando a sua composição a pequenas quantidades bem dispersas sobre um suporte poroso.

Oukaci, Singleton e Goodwin Jr. (1999) analisaram as patentes comerciais existentes para catalisadores à base de cobalto usados na síntese de Fischer-Tropsch. Estes catalisadores apresentam similaridades quanto a sua composição, possuindo, além do metal ativo, um segundo metal em menor quantidade (Ru, Re ou outro metal nobre), outro promotor consistindo em óxidos básicos ou compostos tais como lantana ou zircônia, e um óxido como suporte com elevada área específica, tipicamente titânia, sílica e alumina.

Apesar de a maioria dos catalisadores à base de cobalto ser preparada por impregnação, há referências de catalisadores deste grupo aplicados à Síntese de Fischer-Tropsch sintetizados por co-precipitação. KHASSIN *et al.* (2001) prepararam catalisadores Co-Al, Co-Mg-Al e Co-Zn-Al, os quais apresentaram propriedades catalíticas interessantes associadas à formação de óxidos mistos.

2.4.2 Aspectos Cinéticos

Dry (2002), Espinoza *et al.* (1999) e Satterfield (1991), dentre outros autores, propuseram equações para as taxas das reações FT para catalisadores com os dois metais ativos. Essencialmente, as cinéticas propostas para catalisadores à base de ferro e de cobalto apresentam respectivamente a forma mostrada nas equações 2.18 e 2.19:

$$r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} + bP_{H_2O}} \quad (\text{para catalisadores à base de ferro}) \quad (2.18)$$

$$r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}^2}{1 + bP_{CO} P_{H_2}^2} \quad (\text{para catalisadores à base de cobalto}) \quad (2.19)$$

Dry (2002) e Espinoza *et al.* (1999) observaram similaridades entre as taxas propostas. Para o cobalto, as equações possuem apenas termos dos componentes do gás de síntese, enquanto que se inclui a pressão parcial da água para o ferro. Assim, percebe-se que a água possui um efeito mais crítico no que se refere à diminuição da taxa da reação para os catalisadores à base de ferro. Em algumas cinéticas propostas, há ainda a inclusão de CO₂ (ESPINOZA *et al.*, 1999), o outro produto da reação WGS (equação 2.13), sendo que ambos acabam por diminuir a taxa das reações que utilizam catalisadores à base de ferro.

Como os catalisadores à base de cobalto são normalmente suportados enquanto que os catalisadores à base de ferro são usualmente precipitados, estes últimos possuem uma maior área de metal ativo. Embora o *turnover*, ou número de moléculas reagindo por sítio por segundo nas condições do experimento (FOGLER, 1999) nos sítios ativos dos catalisadores à base de cobalto seja superior, a maior densidade de sítios de Fe⁰ por unidade de área específica resulta em uma maior atividade intrínseca. A vantagem dos catalisadores de Fe precipitados sobre os de Co suportados tende a diminuir e desaparecer à medida que a conversão e, portanto, a pressão parcial da água aumenta (ESPINOZA *et al.*, 1999).

De acordo com Espinoza *et al.* (1999), em termos de condições de operação, os catalisadores à base de ferro são mais produtivos em pressões de operação e velocidades espaciais maiores, sendo o contrário para os catalisadores com o outro metal. Ou seja, para regimes de maior conversão por passe, os catalisadores à base de cobalto apresentam melhores desempenhos.

2.4.3 Suportes

Inicialmente concebido para apenas servir como uma matriz inerte sobre a qual seria disperso o metal ativo ou mesmo apenas para conferir um aumento na resistência mecânica, atualmente o desenvolvimento de suportes que promovam uma interação com as fases metálicas e consequente melhoria no desempenho do catalisador é um desafio para os pesquisadores.

Satterfield (1991) destaca propriedades físicas importantes para a sua utilização. O material deve ser inerte às reações indesejáveis, possuir propriedades mecânicas interessantes, apresentar estabilidade sob as condições de reação e de regeneração, área específica normalmente elevada, possuir alta porosidade (incluindo tamanho médio e distribuição de tamanhos de poros) e baixo custo.

Os suportes mais utilizados para ambos os metais ativos utilizados na Síntese de Fischer-Tropsch são alumina, sílica, titânia e zeólitas (WAN *et al.* 2006; LI *et al.* 2006).

Alumina (Al_2O_3) é amplamente usada como suporte em reações catalíticas heterogêneas por apresentar baixo custo, estabilidade estrutural para um grande número de reações químicas e por poder ser preparada com uma grande variedade de tamanhos de poros nominal e distribuição de tamanhos de poros. A sua acidez confere ainda atividade catalítica (LESAINTE *et al.*, 2008).

A alumina de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a forma mais utilizada para as reações FT, apresentando uma elevada área específica e estabilidade térmica para o range de temperaturas utilizadas (SATTERFIELD, 1991).

O material apresenta baixa estabilidade térmica, limitando sua aplicação em temperaturas elevadas. Em temperaturas entre 600 e 1100°C, ocorre uma gradual sinterização e posterior transformação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultando em menor área específica do suporte e perda de área metálica pela sinterização (CASSINELLI, 2006). No entanto, como a síntese de FT ocorre em temperaturas relativamente baixas, essa limitação não restringe a sua aplicação neste processo.

Interessantes resultados foram obtidos quando γ -alumina foi tratada hidrotermicamente utilizando soluções de amônia, de nitrato de amônia, de ácido acético, de etanol e de água, este último para comparação. O catalisador $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ resultante, tratado com amônia e nitrato de amônio apresentou maior atividade e maior seletividade para hidrocarbonetos com cadeias superiores a 5 átomos de carbono. Acredita-se que esse melhor desempenho é justificado pela maior redução e pela maior ligação química de CO propiciada pelo tratamento com estas soluções (ZHANG *et al.*, 2003).

Sílica é outro material com grande aplicação como suporte. Sob condições ácidas, a sílica apresenta boa estabilidade, enquanto que a alumina pode ter sua estrutura comprometida. Além disso, o caráter de não adsorver produtos ou reagentes na sua estrutura é outra vantagem frente à alumina (SATTERFIELD, 1991).

Titânia é o suporte que propicia uma maior interação com o cobalto quando comparado à sílica e à alumina. No entanto, possui o maior custo. O material possui tamanhos de poros bem definidos, pode apresentar alta porosidade e elevada área específica (AN *et al.*, 2008).

Há estudos envolvendo catalisadores Co/TiO_2 para promover a síntese de FT, muito embora a preferência seja pela utilização de sílica ou alumina (MARTÍNEZ *et al.*, 2003). Li e Coville (2001) estudaram o efeito da adição de Boro 0,1 wt.% visando aumentar a resistência ao envenenamento por enxofre de catalisadores Co/TiO_2 aplicados na FTS. A taxa da reação foi reduzida em 80% para os catalisadores sem o aditivo, enquanto que se observou um decaimento de 35% para os catalisadores modificados.

A força das interações do cobalto com o suporte é na ordem $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$. As maiores interações para catalisadores TiO_2 e Al_2O_3 geram maiores dispersões, mas favorecem a formação de aluminatos e titanatos de cobalto não-redutíveis, resultando em uma menor densidade de sítios de Co^0 na superfície. A menor força das interações de SiO_2 com Co favorece a redução do óxido de Co. Entretanto promove, simultaneamente, a aglomeração de partículas de Co durante a calcinação e ativação, diminuindo a dispersão de Co^0 na superfície da sílica (MARTÍNEZ *et al.*, 2003).

Além destes suportes, há muitos estudos sendo realizados com o emprego de zeólitas. Zeólitas são basicamente aluminossilicatos hidratados com alta cristalinidade, os quais possuem uma estrutura porosa uniforme tendo diâmetros dos canais entre 0,3 e 1,0 nm, lhes conferindo uma elevada área específica. Segundo Satterfield (1991), as zeólitas de maior interesse comercial são aquelas com elevada razão Si/Al e com altos tamanhos de poros, em que se destacam as zeólitas Y e mordenita (sistemas de anéis com 12 átomos de oxigênio) e zeólita ZSM-5 (sistema com 10 átomos de oxigênio).

A utilização de catalisadores à base de ferro com alta seletividade para α -olefinas leves e oxigenados combinados com zeólitas ácidas, como Y e ZSM-5, demonstrou melhorar a seletividade para hidrocarbonetos para aplicação como gasolina (MARTÍNEZ *et al.*, 2008).

Atualmente, as pesquisas de catalisadores de Co suportados se concentram no estudo da melhoria no desempenho quando utilizados suportes de sílica mesoporosa. Já foram investigados suportes tais como MCM-48, MCM-41, HMS e, mais recentemente, SBA-15 (CAI e LI, 2008; XIONG *et al.*, 2008; JALAMA *et al.*, 2007).

Trabalhos atuais também investigam o desempenho de catalisadores dos dois grupos suportados em nanotubos de carbono (MALEK ABBASLOU *et al.*, 2009; ZAMAN, KHODADI e MORTAZAVI, 2009; TAVASOLI *et al.*; 2009; TAVASOLI *et al.*; 2008). Bahome *et al.* (2007) destacaram o bom desempenho obtido aplicando catalisadores bimetálicos Fe-Ru/CNT em testes na reação FT, verificando alta resistência à sinterização pelas boas características de interação que o suporte teria

com os metais. No entanto, apesar de mostrarem resultados interessantes, o alto custo dos nanotubos de carbono inviabilizaria sua aplicação industrial como suporte para os catalisadores (MURADOV e VEZIROGLU, 2008).

2.4.4 Promotores

Promotores são substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades na preparação do catalisador, ocasionam melhorias nas suas propriedades catalíticas. Hagen (2006) divide os promotores em quatro grupos:

- Promotores estruturais: Aumentam a seletividade ao influenciarem a superfície do catalisador de forma que favoreça uma determinada reação.

- Promotores eletrônicos: Afetam o caráter eletrônico da fase ativa ao se dispersarem sobre ela.

- Promotores de textura: Inibem o crescimento das partículas do catalisador para formar estruturas maiores e menos ativas durante a reação. Além disso, previnem a perda de superfície ativa por sinterização e aumentam a estabilidade térmica do catalisador.

- Promotores de resistência contra envenenamento: Protegem a fase ativa contra envenenamento pela ação de impurezas, oriundas tanto do próprio material de origem quanto dos reagentes e subprodutos formados.

Conforme Satterfield (1991), industrialmente são utilizados como promotores estruturais frequentemente álcalis, por propiciarem uma grande variedade de efeitos. O efeito geralmente é mais acentuado com o aumento do peso atômico do álcali e consequente aumento de basicidade e raio iônico.

A redução de catalisadores à base de cobalto pode ser melhorada com a utilização de promotores metálicos ou óxidos metálicos tais como Pt, Re e ZrO₂ (XIONG *et al.*, 2005). Ali, Chen e Goodwin (1995) estudaram o efeito de Zr como promotor de catalisadores Co/SiO₂ preparados por diferentes métodos. Foi

observado um aumento na taxa da reação FT para todos os catalisadores testados, os quais apresentavam diferentes teores de Zr.

Li *et al.* (2002) verificaram o efeito da água na desativação de catalisadores Co/Al₂O₃ promovidos com 0,5 wt.% Pt. As variáveis manipuladas foram a velocidade espacial da alimentação e consequente alteração na pressão parcial da água e o percentual de água na alimentação. O catalisador proporcionou menor conversão de CO para maiores pressões parciais de água, além de apresentar desativação severa para quantidades de água superiores a 28 vol.% na alimentação. Estudos referentes à desativação utilizando catalisadores semelhantes, mas promovidos com Ru, também foram feitos recentemente (TAVASOLI, MALEK ABBASLOU e DALAI, 2008).

Em relação aos promotores de catalisadores à base de ferro, estes normalmente contêm pequenas quantidades de potássio e outros metais tais como manganês, cálcio, zinco, cobre e magnésio para aumento da atividade e da seletividade. Potássio é largamente utilizado por ter uma maior basicidade, influenciando a adsorção dissociativa de CO nos sítios ativos, resultando em produtos com menor formação de metano e favorecendo a formação de hidrocarbonetos com maior peso molecular. Por aumentar a força da ligação Fe-C, o potássio também facilita a deposição de carbono e consequente desativação. Além disso, aumenta a atividade da reação WGS e influencia a atividade da FTS, podendo aumentar até atingir um máximo (função da carga de potássio) a partir do qual passa a não ter mais efeito ou mesmo a prejudica (YANG *et al.*, 2004).

Estudos envolvendo catalisadores à base de ferro com diferentes promotores estruturais mostraram que SiO₂ fornece melhores valores de atividade e de seletividade na reação FT comparado com Al₂O₃ e TiO₂ (YANG *et al.*, 2005; DLAMINI *et al.*, 2002).

Nakhaei Pour *et al.* (2008) avaliaram o efeito de MgO, La₂O₃ e CaO quando utilizados como promotores para o mesmo tipo de catalisador. Os efeitos quanto às propriedades de textura foram negligenciáveis, mas, em termos estruturais, aumentaram a basicidade superficial do catalisador na ordem CaO > MgO > La₂O₃. A maior basicidade acarreta um aumento da conversão de CO e da atividade da

reação WGS, diminui a formação de metano e eleva a seletividade para olefinas e para produtos com maiores pesos moleculares.

A utilização de cobre facilita a redução a baixas temperaturas e melhora a formação da fase ativa da FTS. No entanto, os experimentos encontrados na literatura são controversos no que se refere à melhoria da *performance* do catalisador, em termos de conversão e seletividade, principalmente pela variação das condições operacionais observados entre eles (ZHANG *et al.*, 2006).

Conforme Satterfield (1991) e Pansanga *et al.*(2007), o Cu permite que a temperatura de redução seja abaixada substancialmente, ao facilitar a redução de óxido de ferro a ferro metálico durante a ativação com hidrogênio. Essa diminuição na temperatura de redução diminui a sinterização do ferro metálico que é formado. No entanto, aparentemente, parece não afetar a seletividade da síntese. Pansanga *et al.*(2007) observaram aumento na atividade da reação com a adição de Cu, mas não observaram efeito sobre a seletividade da reação.

Davis (1999) investigou catalisadores precipitados Fe-Si aplicados à FTS. Como promotores, foram testados Cu e K. O valor ótimo de potássio adicionado foi de 4-5 (percentual atômico). A sua adição aumentou a seletividade a compostos mais pesados (ceras) e reduziu a formação de metano, além de aumentar a atividade da reação FT e da reação de deslocamento. A utilização de cobre como promotor diminuiu a temperatura de redução e forneceu uma melhor atividade da síntese, mas também não afetou a seletividade da reação.

Entretanto, Bukur, Mukesh e Patel (1990) relataram que a adição de cobre a catalisadores precipitados à base de ferro resultou no aumento da seletividade para hidrocarbonetos mais pesados.

Estudos recentes feitos por Wan *et al.* (2008) foram realizados com o intuito de verificar esses efeitos individuais e combinados de Cu e K sobre a *performance* de catalisadores co-precipitados Fe-Mn. A combinação Cu e K forneceu uma excelente estabilidade e aumentou a atividade das reações de deslocamento e FTS quando comparados aos catalisadores preparados com apenas um dos promotores.

Já Zhang *et al.* (2006) não observaram aumento na atividade catalítica com a adição de Cu a catalisadores Fe-Mn-K/SiO₂ em testes conduzidos em reator *slurry*, mas relataram aumento na formação de coque e na seletividade para compostos mais pesados.

Adicionalmente, outros metais utilizados como promotores incluem Cr, Pd e Mn (PANSANGA *et al.*, 2007).

Ao invés de fazer uma impregnação com um metal alcalino para diminuir a acidez conferida pelo ferro, este trabalho propõe adicionar magnésio durante a etapa de co-precipitação dos metais, sendo a composição escolhida visando à formação dos óxidos mistos. Além disso, o efeito do cobre sobre a atividade e a seletividade da reação FT dos catalisadores *bulk* de ferro também foi investigado, bem como o desempenho de catalisadores contendo os dois metais ativos (Co e Fe).

2.4.5 Ativação

Após a etapa de calcinação, que tem por principais objetivos eliminar materiais indesejados (voláteis, íons instáveis, etc.) e converter o catalisador metálico ao óxido correspondente, a sua ativação visa reduzir o óxido a estados de oxidação inferiores. A ativação, etapa também conhecida como redução, ocorre geralmente com a admissão de uma corrente rica em hidrogênio a elevadas temperaturas, com o objetivo de também arrastar água que porventura esteja presente (SATTERFIELD, 1991).

Para os catalisadores à base de Co, Ni e Ru, a ativação é feita mediante a admissão de uma corrente contendo H₂ em temperaturas entre 200 e 450°C. No entanto, para catalisadores à base de Fe, a ativação também pode ser conduzida utilizando monóxido de carbono, hidrogênio ou o próprio gás de síntese (HERRANZ *et al.*, 2006). A redução com H₂ resulta em catalisadores mais estáveis, mas com menor atividade para FTS, enquanto que a redução com os outros dois gases

resulta em uma maior atividade inicial e maior seletividade para compostos mais pesados (DING *et al.*, 2008).

Conforme Herranz *et al.* (2006) e Ding *et al.* (2008), ocorrem diversas transformações de fase para os catalisadores à base de Fe durante o processo de redução e de reação, tornando o mecanismo de redução de difícil compreensão. Independentemente do gás de ativação utilizado, o óxido de ferro é inicialmente transformado de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a magnetita (Fe_3O_4). A magnetita pode então ser transformada a ferro metálico se a atmosfera utilizada for H_2 , ou a diferentes tipos de carbetos de ferro para a redução com CO ou com gás de síntese. Outras transformações, relativas à estrutura e à composição das fases, também podem ocorrer conforme as condições de operação (temperatura, pressão, tempo de redução).

2.4.6 Regeneração

Além do material carbonáceo pesado (equação 2.10) formado durante o processo, o carbono sólido originado pela reação de Boudouard (equação 2.9) ocasiona perda de superfície ativa do catalisador ao se depositar sobre os sítios ativos ou ao bloquear os poros das partículas. A perda de atividade por deposição de coque é inevitável, sendo uma das principais formas de desativação de todo processo que envolva reações com hidrocarbonetos.

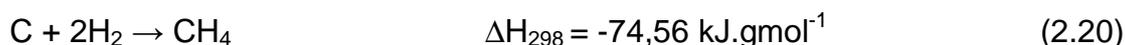
Tavasoli, Malek Abbaslou e Dalai (2008) estudaram este processo de desativação pelo aquecimento a 400°C das amostras reagidas sob fluxo constante de H_2 , monitorando a formação de CH_4 na saída do reator até que sua concentração fosse muito pequena. O perfil de CO_2 formado com a temperatura em um processo oxidativo também pode ser usado para determinar a quantidade de carbono depositada sobre a superfície (MOODLEY *et al.*, 2009).

A oxidação à temperatura programada (TPO-DTA) é válida para determinar a quantidade de espécies reduzidas no catalisador. No entanto, uma importante

aplicação desta técnica consiste na combustão de material carbonáceo presente nas partículas dos catalisadores reagidos, acompanhando as mudanças de massa e a variação térmica ao longo do processo. Essa técnica foi utilizada por Perez-Lopez *et al.* (2006) para estudar o comportamento de catalisadores Ni-Mg-Al desativados aplicados na reforma do metano com CO₂.

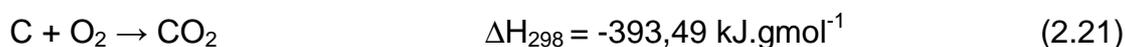
Nos modelos de reatores aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch foi visto que os reatores do tipo *riser* e *slurry* permitem que o catalisador seja substituído durante a operação, enquanto que para os demais é necessário efetuar uma parada. Quando começa a se observar perdas nas conversões, as condições da reação frequentemente são alteradas, expondo o catalisador a condições mais severas que acabam por diminuir o tempo de campanha. Em outras situações, o material carbonáceo é removido periodicamente. Neste caso, pode ser efetuada a troca do catalisador desativado por catalisador fresco ou efetuar a regeneração, removendo o carbono por meio de uma reação química.

Moulijn, Makkee e Van Diepen (2001) citam a hidrogenação do carbono (equação 2.20) como o método empregado industrialmente para a regeneração do catalisador. A mistura gasosa escolhida parece adequada por não reoxidar o catalisador, não exigindo uma nova etapa de ativação após este processo. Nesse caso, há a formação de metano, que pode ser aproveitado na etapa de formação do gás de síntese.



Na indústria, também é utilizado o processo de *Steam out*, em que o catalisador é submetido a uma corrente de vapor d'água que gaseifica o carbono (equação 2.4). A utilização desta reação química é interessante por gerar os dois reagentes da Síntese de Fischer-Tropsch, podendo ser aproveitados na partida da unidade.

Além destes, há a regeneração por oxidação do material mostrada na equação 2.21.



Ao contrário da hidrogenação, esta reação apresenta a desvantagem de reoxidar o catalisador, sendo necessária a ativação após a regeneração. O CO₂ gerado pode ser reaproveitado no processo juntamente com a quantidade formada na reação de Boudouard (equação 2.9) e na reação de deslocamento (equação 2.13). Também pode ser destinado a outro processo que utilize o CO₂ como reagente e que resulte na formação do gás de síntese, tais como a reforma do glicerol (PACHECO, PESSOA e FALCÃO, 2009) e a reforma do metano (LUCRÉDIO, ASSAF e ASSAF, 2009).

Capítulo 3

Metodologia Experimental

O presente capítulo é destinado à apresentação da metodologia empregada, descrevendo os materiais utilizados e fornecendo detalhes do procedimento experimental.

A preparação dos catalisadores e os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (ProCat), contando com o apoio da infraestrutura do Laboratório de Tecnologia em Engenharia Química (LATEQ). As técnicas para caracterização dos catalisadores incluíram a utilização da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (CA/DEQUI) e do Laboratório de Difractometria de Raios-X (LDRX) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores são especificados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

| Reagente | Marca |
|-----------------------------------|-------|
| Carbonato de Potássio Anidro | Vetec |
| Carbonato de Sódio Anidro | Synth |
| Hidróxido de Amônio | Synth |
| Hidróxido de Potássio | Vetec |
| Hidróxido de Sódio | Synth |
| Nitrato de Alumínio Nonahidratado | Synth |
| Nitrato de Cobalto Hexahidratado | Synth |
| Nitrato de Cobre Trihidratado | Synth |
| Nitrato de Magnésio Hexahidratado | Vetec |
| Nitrato Férrico Nonahidratado | Vetec |
| Tetraetilortossilicato (TEOS) | Fluka |

A água utilizada na síntese dos catalisadores foi destilada utilizando um destilador marca Biomatic, sendo posteriormente deionizada com uma coluna de deionização Permuton.

3.2 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados por co-precipitação. A composição dos catalisadores se refere às quantidades dos reagentes dos metais utilizados na sua preparação.

Adotou-se o método da precipitação em razão de estudos prévios feitos no ProCat que apontam melhor desempenho para catalisadores preparados por este método comparado aos preparados por impregnação (PEREIRA *et al.*, 2006; ZARDIN, LANSARIN e PEREZ-LOPEZ, 2007).

A precipitação dos catalisadores do grupo Fe-Si foi realizada a partir da mistura da solução contendo o(s) nitrato(s) do(s) metal(is) na concentração 0,5 M e volume de TEOS correspondente à proporção de silício no catalisador com o agente precipitante 2 M. Como agente precipitante, foram utilizados: a) uma mistura

hidróxido de sódio e carbonato de sódio (50:50 molar); b) uma mistura hidróxido de potássio e carbonato de potássio (50:50 molar); c) hidróxido de amônio.

Os catalisadores do grupo Fe-Al foram co-precipitados mediante o agente precipitante 2 M com a mistura da solução contendo os nitratos dos metais 0,5 M. Como agente precipitante, foi utilizada uma solução equimolar de hidróxido de sódio e carbonato de sódio.

Já os catalisadores do grupo Mg-Fe foram preparados pela co-precipitação da solução contendo os nitratos dos metais 1 M com uma solução de carbonato de sódio 2 M.

A relação completa das amostras preparadas é mostrada no Apêndice B.

O desenho esquemático do sistema de precipitação usado é mostrado na Figura 3.1.

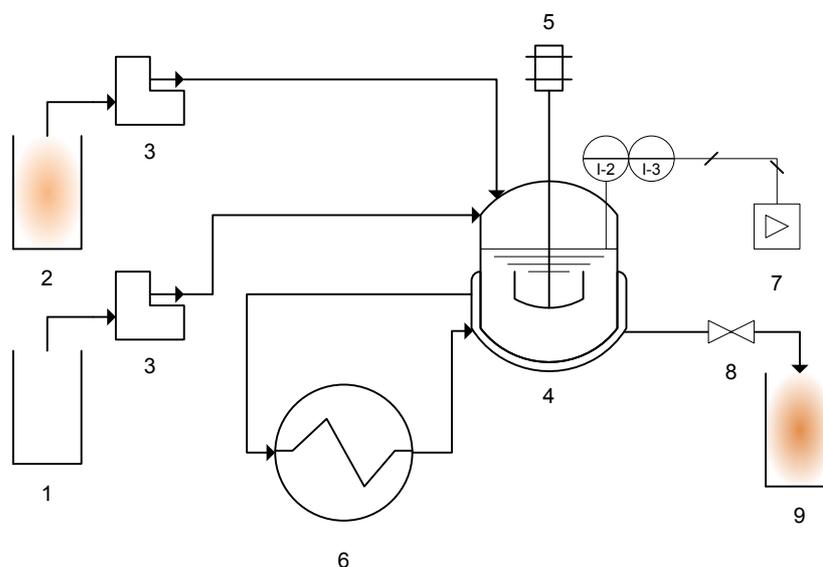


Figura 3.1: Representação do sistema de co-precipitação utilizado em etapa da síntese dos catalisadores. (1) Solução contendo o agente precipitante; (2) Solução contendo a mistura de nitrato(s) e TEOS; (3) Bombas peristálticas; (4) Reator CSTR encamisado; (5) Agitador mecânico; (6) Banho termostaticado; (7) pHmetro; (8) Válvula de saída e (9) Coleta do precipitado.

A co-precipitação foi realizada em reator CSTR de vidro à temperatura de 60°C mantida constante pelo emprego de um banho termostaticado (Lauda, tipo E-100), sob agitação contínua (agitador mecânico Fisatom, modelo 710) e com pH no valor de $9,0 \pm 0,1$ para os catalisadores Fe-Si e Fe-Al e no valor de $8,0 \pm 0,1$ para os

catalisadores Mg-Fe (pHmetro Digimed , tipo DM 20). Após ser adicionada água deionizada ao reator CSTR, foi iniciada a alimentação das duas soluções mediante a utilização de duas bombas peristálticas (Flex Flo, modelo A-1830-4N). O processo contínuo ocorreu fixando-se a vazão de alimentação da solução contendo os nitratos dos metais, sendo alterada a vazão do agente precipitante de forma a manter o pH no valor desejado. Após o pH permanecer constante, o precipitado passou a ser recolhido.

Após a precipitação, ocorreu a cristalização do produto à mesma temperatura, usando um agitador magnético com aquecimento (Fisatom, modelo 752A). A cristalização ocorreu por 1 hora. Esta etapa foi estendida por 40 horas para um dos catalisadores do grupo Fe-Si, com o intuito de verificar a influência do tempo de cristalização sobre o seu desempenho.

A filtração à vácuo e a lavagem sucederam a cristalização, sendo utilizado um volume de água deionizada de forma a garantir uma condutividade da água residual inferior a $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (condutímetro Digimed, tipo DM 31).

Após secagem a 80°C por 24 horas em estufa (DeLéo, controlador TTL057N), o catalisador foi moído e peneirado, sendo utilizada a faixa granulométrica $0,355 \text{ mm} < dp < 0,500 \text{ mm}$ nas caracterizações e nos testes de atividade.

O material foi então submetido ao tratamento térmico (calcinação). Nesta etapa, o catalisador foi disposto em um reator tubular de vidro conectado a um forno elétrico com controle digital de temperatura. Após estabelecer-se um fluxo contínuo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar sintético, a temperatura do forno foi elevada a 400°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo mantida nesta temperatura por 12 horas.

Para o tratamento térmico em atmosfera estagnada de um dos catalisadores do grupo Fe-Si, foram mantidas a taxa de aquecimento, a temperatura e o tempo da calcinação feita sob fluxo contínuo de ar, sendo, entretanto, utilizado um forno mufla (Quimis).

3.3 Caracterização dos Catalisadores

A caracterização consiste na determinação de propriedades físicas e químicas da estrutura do catalisador. Algumas dessas características incluem a área específica, o caráter ácido ou alcalino da partícula e as fases cristalinas presentes.

3.3.1 Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TGA-DTA)

Na análise termogravimétrica (TGA), a variação de massa devido a uma transformação física ou química é medida em função do tempo ou da temperatura. Para o estudo do comportamento térmico em atmosferas controladas, utilizam-se principalmente os seguintes métodos (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002):

- Dinâmico: a temperatura é elevada a uma taxa constante;
- Isotérmico: a temperatura é mantida constante.

As análises feitas neste trabalho foram desenvolvidas em uma termobalança modelo SDT Q600 da TA Instruments. A massa de catalisador fresco usada nos testes foi de 10 mg. Após ser estabelecida uma vazão constante de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético, a temperatura foi elevada até 850°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, ou seja, o método aplicado foi o dinâmico.

O equipamento utilizado permite avaliar a natureza dos efeitos térmicos associados às perdas de massa e aos fenômenos físicos paralelamente à TGA. Essa análise conjunta TGA-DTA auxilia na interpretação dos eventos, fornecendo informações relevantes para determinar as condições do tratamento térmico ao qual o catalisador será submetido antes dos testes de atividade.

Machado (2007) apresenta maiores informações sobre o funcionamento da termobalança utilizada neste trabalho.

3.3.2 Área Específica (Método de B.E.T.)

A área específica (m^2/g) de um catalisador ou de um suporte pode ser obtida pela utilização do método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). Neste método, a quantidade total de um gás (normalmente N_2) fisissorvida é medida, permitindo que a monocamada seja estimada.

A área específica dos catalisadores utilizados neste trabalho foi medida utilizando o método dinâmico de B.E.T. por adsorção de N_2 a -196°C em um equipamento multipropósito. As medições foram precedidas por tratamento térmico a 250°C por 1 hora para eliminar umidade e outros componentes das amostras previamente calcinadas. Após o pré-tratamento de 100 mg de amostra, foi ajustada uma vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma mistura contendo 30% (v/v) de N_2 em He e uma vazão de referência de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He.

3.3.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

A caracterização da natureza dos sítios dos catalisadores estudados foi feita por dessorção por temperatura programada utilizando CO_2 (TPD- CO_2). Por ser um ácido de Brönsted-Lowry, picos em temperaturas baixas se relacionam à dessorção de sítios com baixa alcalinidade ou com elevada acidez, com os quais o gás utilizado possui uma fraca interação. Picos em temperaturas maiores associam-se a sítios alcalinos ou com baixa acidez.

As medições foram igualmente realizadas em equipamento multipropósito. Após a etapa de pré-tratamento a 250°C , as partículas do catalisador na forma óxida foram saturadas com CO_2 mediante fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a 100°C , mantido por 30 minutos. Após a etapa de adsorção de CO_2 , a temperatura foi elevada a 650°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 .

3.3.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Na redução à temperatura programada (TPR), o catalisador é reduzido pela admissão de uma mistura gasosa formada por um gás inerte e uma pequena quantidade de H₂. Os ensaios de TPR foram conduzidos em termobalança modelo SDT Q600 (TA Instruments), sendo a massa de amostra usada nos testes de 20 mg. Após ser estabelecida uma vazão de 20 mL.min⁻¹ de H₂ e 80 mL.min⁻¹ de N₂, a temperatura foi elevada a 900°C a uma taxa constante de 10°C.min⁻¹. O perfil de redução foi obtido a partir da variação de massa das amostras.

Para estimar a quantidade de H₂ consumida na redução das amostras do grupo Fe-Al contendo cobre, a mesma técnica foi conduzida no equipamento multipropósito, sendo o consumo de H₂ medido com um detector TCD.

3.3.5 Oxidação à Temperatura Programada (TPO-DTA)

Para investigar a formação de material carbonáceo sobre as partículas do catalisador e conseqüentemente a tendência à desativação por deposição de coque, foram feitos ensaios de TPO-DTA em termobalança modelo SDT Q600 da TA Instruments. A massa de catalisador desativado usada nos testes foi de 20 mg. Após ser estabelecida uma vazão constante de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético, a temperatura foi elevada até 750°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

3.3.6 Difração de Raios-X (XRD)

Para obter informações sobre estrutura e composição do material cristalino, foi utilizada a técnica de difração de raios-X (XRD).

Os difratogramas para identificar as fases cristalinas dos catalisadores calcinados, reduzidos e desativados foram obtidos no difratômetro Siemens D5000, com radiação Cu/K_{α} para o intervalo de 2θ de 20 a 65°. Nas análises das amostras reduzidas, os catalisadores foram ativados nas mesmas condições dos testes FTS, ou seja, com fluxo contínuo de mistura gasosa contendo H_2 a 400°C por 4 horas ou com a própria mistura reacional, mantida em 300°C por 2h. As amostras desativadas foram analisadas após as 6 horas dos testes auto-ativados. Após o tratamento, as amostras foram imediatamente conduzidas para análise XRD *offline*.

3.4 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram feitos em unidade representada na Figura 3.2.

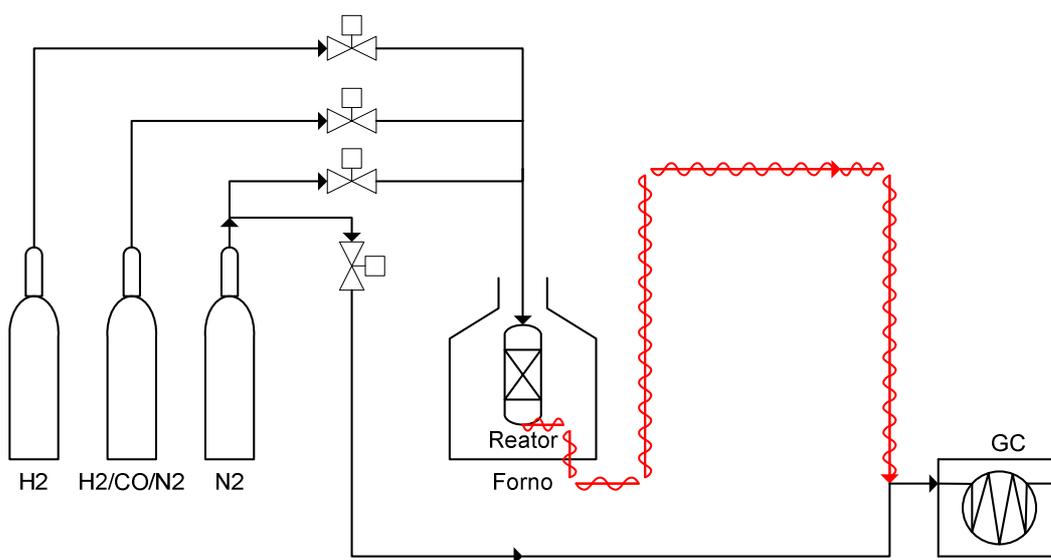


Figura 3.2: Representação da unidade utilizada nos testes catalíticos.

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator tubular de vidro, com 370 mm de comprimento e 9 mm de diâmetro interno. A temperatura do leito era medida por um termopar tipo K inserido na altura correspondente ao centro do leito, sendo controlada por um controlador digital de temperatura (Therma, modelo TH90 DP201-300). A vazão dos gases era estabelecida por controladores digitais de fluxo mássico (Sierra Instruments Inc., modelo C100-L). A pressão era regulada por uma válvula localizada à jusante do reator e lida em um manômetro.

Os testes com etapa prévia de ativação *in situ* iniciavam-se após ter sido estabelecido um fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura redutora $10\% \text{H}_2/\text{N}_2$ (v/v) a pressão ambiente. A amostra era aquecida a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 400°C , sendo mantida nesta temperatura por 4 horas. Após esta etapa, a pressão era elevada e a amostra era resfriada a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de reação, sendo cessada a vazão da mistura redutora e admitida a mistura reacional. Os testes sem a etapa de ativação com H_2 foram auto-ativados com a própria mistura reacional até a temperatura de reação sob pressão ambiente. A taxa de aquecimento foi de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e a pressão foi ajustada às condições reacionais quando a temperatura da reação foi atingida.

A massa de catalisador usada nos testes foi de 500 mg, sendo a mistura de alimentação composta por uma vazão de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ (60:30:10 molar) diluída em $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . A pressão empregada nos testes era de $0,18 \text{ MPa} \pm 0,01 \text{ MPa}$.

3.5 Metodologia Analítica

A linha que fazia a comunicação entre o forno e o equipamento de análise era mantida aquecida por meio de um resistor flexível (Pan Electric), a fim de evitar a condensação de produtos na tubulação. Os produtos e o reagente não convertido eram analisados em linha em um cromatógrafo GC Varian, modelo 3600CX, com coluna empacotada Porapak T (1,8 m, D.I. 0,53 mm), usando N_2 como gás de arraste. O equipamento utilizado dispunha de detector de condutividade térmica

(TCD) e de ionização de chama (FID) em série, cujas condições de operação são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições de Operação do GC Varian 3600CX.

| Condições | Valores |
|-------------------------|---------------------------|
| Temperatura da Coluna | 60 – 140°C |
| Temperatura de Detecção | 180°C (TCD) e 280°C (FID) |
| Temperatura de Injeção | 140°C (FID) |
| Volume de Injeção | 500 µL |

Os cromatogramas eram obtidos pela comunicação entre o cromatógrafo e computador, com os dados fornecidos sendo processados por software adequado. Os produtos obtidos eram identificados com base nos tempos de retenção na coluna, sendo as respectivas quantidades proporcionais à área integrada a partir dos cromatogramas.

3.6 Regeneração do catalisador

As regenerações do catalisador foram feitas na mesma unidade em que foram realizados os testes de atividade. Para a oxidação do carbono depositado sobre o catalisador após a reação FTS, foi admitida uma vazão de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético. A unidade foi operada na mesma pressão dos testes FTS, sendo empregada a mesma massa de catalisador.

Após serem estabelecidas as condições da regeneração, a temperatura do forno foi elevada a 400°C a uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹. Os produtos provenientes da regeneração foram acompanhados em linha por cromatografia gasosa durante a rampa de aquecimento, sendo utilizado o mesmo equipamento usado na análise da fase gasosa dos testes FTS. Após atingir 400°C, a temperatura foi mantida por 30 minutos.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização dos catalisadores e dos testes de atividade na síntese de Fischer-Tropsch, descritos no Capítulo 3.

O capítulo foi dividido em quatro subseções. Nas três subseções iniciais, são apresentados e discutidos individualmente os resultados de caracterização e dos testes de atividade na reação FT dos três grupos de catalisadores estudados. A primeira subseção trata dos catalisadores Fe-Si. Na segunda subseção são apresentados e discutidos os catalisadores à base de Fe-Al, enquanto que os resultados dos catalisadores à base de Mg-Fe são discutidos na terceira subseção. A quarta subseção encerra o Capítulo 4 mostrando testes de estabilidade térmica para os catalisadores contendo os menores teores de cobre de cada grupo. Adicionalmente, foram realizados ciclos de reação-regeneração consecutivos para o catalisador Fe-Al contendo menor teor de cobre.

4.1 Estudo de catalisadores do grupo Fe-Si

O estudo inicial consistiu em investigar catalisadores Fe-Si. A composição deste grupo de catalisadores foi escolhida baseada em referências bibliográficas (LUO, O'BRIEN e DAVIS, 2004; DAVIS, 1999; O'BRIEN *et al.*, 1997) e em estudo prévio feito no ProCat (MASIERO, MARCÍLIO e PEREZ-LOPEZ, 2006).

Assim, foi sintetizado o catalisador Fe-Si pelo método de co-precipitação contínua usando a mistura equimolar carbonato de sódio e hidróxido de sódio como agente precipitante. Também foi preparado o catalisador Cu-Fe-Si pelo mesmo método e nas mesmas condições, o qual permitiu melhor avaliar o efeito do cobre nas diferentes condições das reações FT empregadas.

A composição nominal molar e os resultados das medidas de área específica pelo método B.E.T. são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição nominal e área específica dos catalisadores.

| Amostra | Composição nominal molar | | | S _{BET} (m ² /g) |
|---------|--------------------------|-----|----|--------------------------------------|
| | Cu | Fe | Si | |
| FS | 0 | 100 | 5 | 105 |
| CFS | 10 | 90 | 5 | 158 |

As medidas permitem constatar um aumento na área específica com a adição de cobre o qual pode ser atribuído à formação de menores partículas (WAN *et al.*, 2008). A combinação dos metais Cu²⁺ e Fe³⁺ também possivelmente permitiria a formação de estruturas do tipo óxidos mistos, as quais possuem propriedades desejadas tais como elevada área específica e alta estabilidade térmica (VACCARI, 1998; PINO, PEREZ-LOPEZ e MARCÍLIO, 2005).

As análises termogravimétricas (TGA), termogravimétrica diferencial (DTG) e térmica diferencial (DTA) são mostradas na Figura 4.1 e na Figura 4.2, respectivamente.

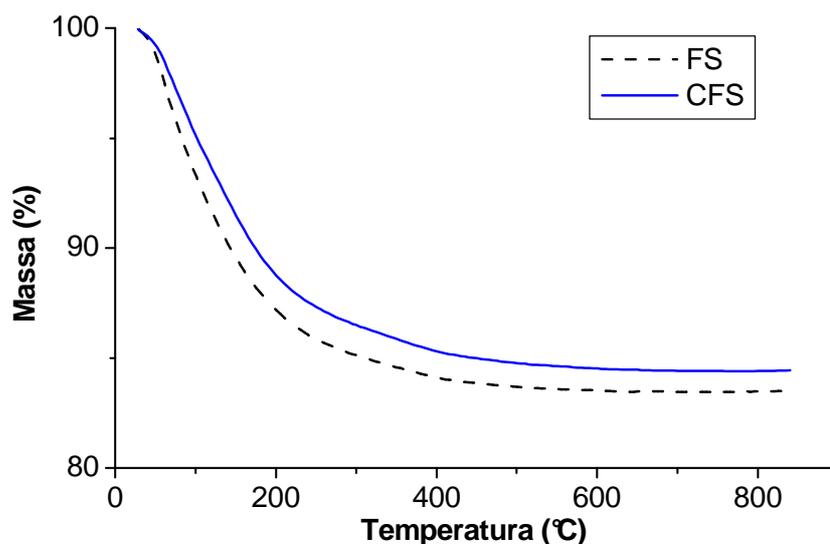


Figura 4.1: Curvas termogravimétricas (TGA) dos catalisadores FS e CFS.

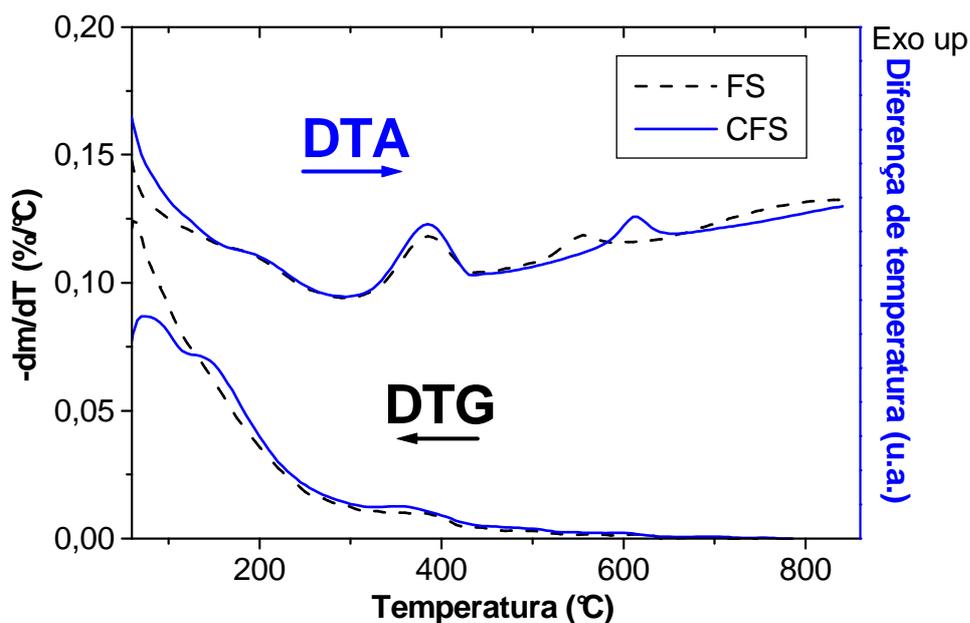


Figura 4.2: Derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores FS e CFS.

A análise conjunta da Figura 4.1 e da Figura 4.2 possibilita observar que a decomposição térmica acontece em três diferentes etapas. A primeira perda de massa para ambas as amostras ocorre até aproximadamente 180°C e está relacionada à perda de umidade. No intervalo de temperatura entre 180 e 300°C, a perda de massa e correspondente variação endotérmica podem ser associadas à

decomposição dos compostos hidroxilados e dos íons CO_3^{2-} da estrutura. Apesar de não ser facilmente identificável pela análise TGA-DTG, o perfil DTA da Figura 4.2 indica eventos térmicos acompanhados por variação de massa em temperaturas mais elevadas. A amostra FS apresenta picos exotérmicos adicionais nas temperaturas de 386°C e 556°C, enquanto que a amostra CFS apresenta os mesmos picos nas temperaturas de 386°C e 615°C. Estes eventos provavelmente decorrem da ocorrência de cristalização ou de alguma transição de fase destas amostras.

A partir dos resultados dos ensaios de TGA-DTA, as condições do tratamento térmico foram determinadas. As condições da calcinação podem ser modificadas quanto à temperatura e ao tempo do processo e são dependentes da temperatura em que serão conduzidos os testes de atividade. Como as temperaturas empregadas nos testes FT são moderadas, a temperatura adotada para o tratamento térmico foi de 400°C mantida por um período mais longo (12 h), conforme descrito no Capítulo 3.

Os perfis de TPR- H_2 de ambos os catalisadores são mostrados na Figura 4.3.

A amostra FS apresenta três picos de redução. O primeiro pico de redução da amostra FS localiza-se no intervalo de temperatura entre 250 e 400°C e se relaciona à redução de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . O segundo pico ou mais especificamente o “ombro” inicia-se em 400°C e representa a redução de Fe_3O_4 a FeO . O pico de consumo de H_2 em temperaturas mais elevadas se sobrepõe ao pico anterior e se estende até 750°C, atingindo o valor máximo na temperatura de 648°C. Este último pico é atribuído à transformação de FeO a Fe metálico. O perfil obtido é muito próximo do comportamento observado por Hayakawa, Tanaka e Fujimoto (2006) para catalisador Fe100, sendo atribuídas as mesmas transformações correspondentes aos picos de redução observados.

O perfil de TPR da amostra CFS mostra um consumo elevado de H_2 em temperaturas baixas (150 – 215°C) que corresponde à redução CuO a Cu metálico e possivelmente à redução parcial do óxido de ferro. Ao contrário do obtido para a amostra FS, aparentemente há apenas um pico largo na faixa de temperatura entre 300 e 700°C, que se relaciona às demais transições do estado de oxidação do ferro

e possivelmente à redução dos óxidos mistos de cobre, embora também possa ser percebido um “ombro” em temperaturas baixas. A redução do ferro à forma metálica se completa em temperaturas 50°C inferiores a da amostra FS. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de o óxido de cobre reduzir em temperaturas baixas, proporcionando sítios de dissociação de H₂ capazes de reduzir os óxidos de ferro em temperaturas mais baixas (WAN *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2006).

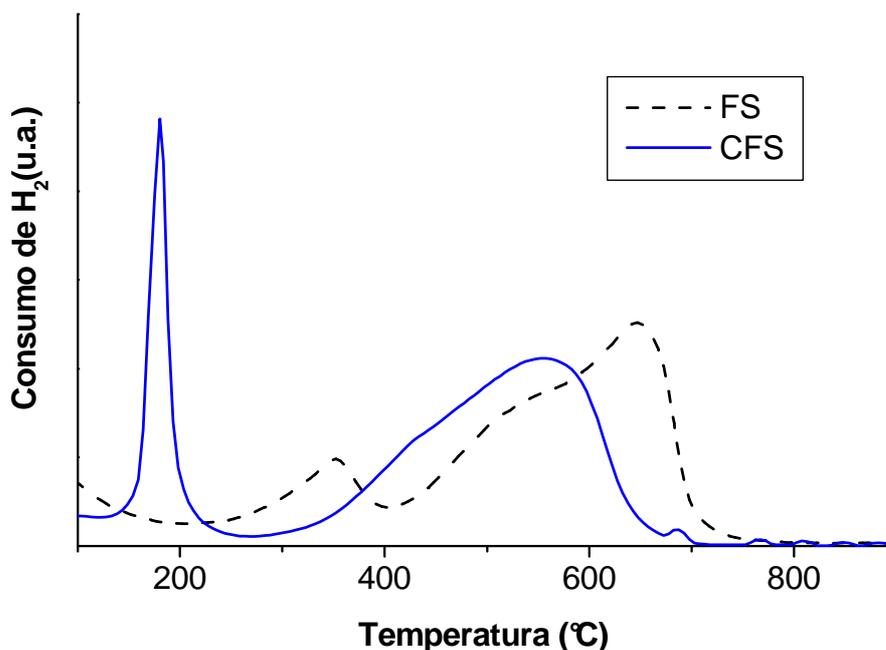


Figura 4.3: Perfis de TPR-H₂ dos catalisadores FS e CFS.

As condições de ativação foram definidas a partir dos resultados dos ensaios de TPR. Assim, o catalisador FS foi reduzido com H₂ a 400°C por 4 h, enquanto que o catalisador CFS foi ativado com a própria mistura reacional (auto-ativação) até a temperatura de reação ao invés de ser submetido à redução com H₂. A auto-ativação foi feita para evitar a sinterização do cobre, visto este reduzir a Cu⁰ em temperaturas baixas, conforme mostrado pelos perfis de TPR.

Os ensaios de TPD-CO₂ apresentados na Figura 4.4 mostram a influência da adição de cobre na acidez dos sítios dos catalisadores Fe-Si. Observa-se a presença de dois picos de dessorção para ambas as amostras. O primeiro representa sítios alcalinos fracos e o segundo, sítios fortes.

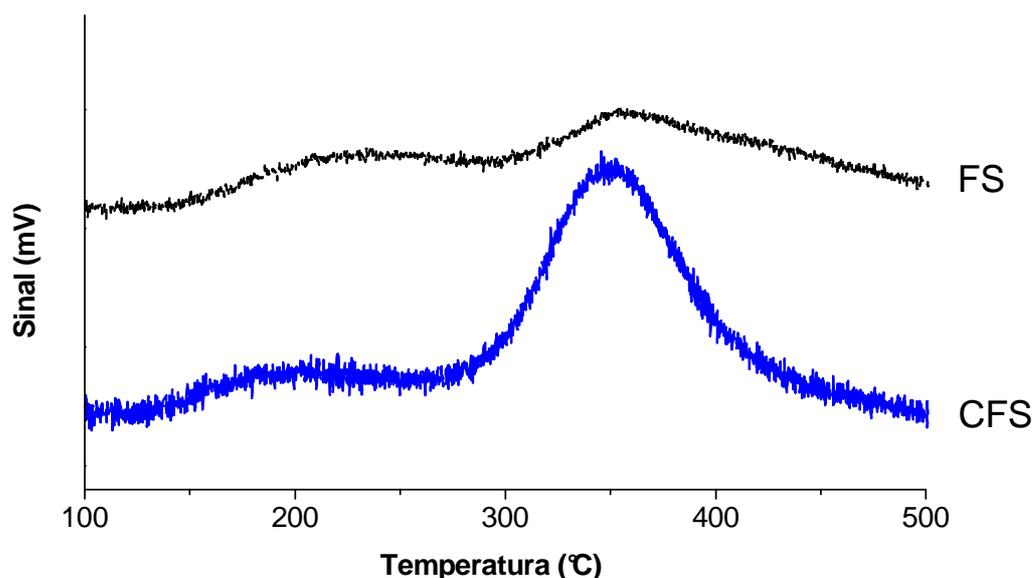


Figura 4.4: Perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores FS e CFS.

O perfil de TPD da amostra FS mostra picos de desorção pouco intensos, mostrando uma pequena interação do CO₂ com os sítios do catalisador. A pouca interação revela uma baixa alcalinidade ou elevada acidez desta amostra, o que é esperado pelo elevado teor de ferro presente.

Com a adição de cobre, observa-se na Figura 4.4 que, para a amostra CFS, o segundo pico de desorção apresenta uma maior intensidade comparado ao da amostra FS. O resultado indica um aumento da interação do CO₂ com os sítios mais fortemente alcalinos ou com moderada acidez, ou seja, a presença do cobre aumentou a alcalinidade, diminuindo a acidez da amostra, favorecendo a adsorção do dióxido de carbono nos sítios do catalisador CFS.

Conforme descrito acima, os catalisadores FS foram inicialmente reduzidos com fluxo de H₂ por 4 h, enquanto que os catalisadores CFS foram auto-ativados até a temperatura de reação. Após a ativação, os testes de atividade na reação FT dos catalisadores FS e CFS foram realizados nas temperaturas de 280, 300 e 320 °C por 6 horas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Seletividade, conversão de CO e razão eteno para eteno + etano total após 6 h de reação e perda de massa associada à combustão de coque (TPO-DTA) das amostras FS e CFS.

| Amostra | T _R (°C) | Seletividade HC (%) | | | | X _{CO} (%) | C ₂ ⁼ /C ₂ | S _{CO₂} (%) | (-Δm _C) (%) | T _C (°C) |
|---------|------------------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------------|---|------------------------------------|----------------------------|------------------------|
| | | CH ₄ | C ₂ | C ₃ | C ₄₊ | | | | | |
| FS | 280 | 26,1 | 32,9 | 23,9 | 17,1 | 5,2 | 0,82 | 47 | 0,6 | 385 |
| FS | 300 | 32,5 | 33,4 | 21,4 | 12,7 | 9,4 | 0,86 | 55 | 1,7 | 375 |
| FS | 320 | 44,6 | 31,3 | 16,7 | 7,4 | 16,3 | 0,87 | 57 | 4,4 | 376 |
| CFS | 280 | 35,0 | 31,4 | 21,3 | 12,3 | 12,5 | 0,56 | 39 | 7,3 | 354 |
| CFS | 300 | 39,6 | 32,1 | 19,6 | 8,7 | 16,8 | 0,64 | 42 | 8,3 | 366 |
| CFS | 320 | 55,9 | 25,8 | 13,4 | 4,9 | 18,1 | 0,75 | 45 | 10,4 | 362 |

A variável S_{CO₂} refere-se à seletividade para CO₂. É desejável obter uma baixa seletividade para CO₂, a fim de obter uma maior seletividade para os produtos orgânicos da reação. Os resultados de TPO-DTA revelam a variação de massa correspondente à combustão de coque (-Δm_C), responsável por desativar as amostras ao se depositar sobre a superfície (interna e externa), e a temperatura em que ocorre a sua queima (T_C).

Comparando os resultados das amostras reagidas nas três temperaturas apresentados na Tabela 4.2, percebe-se que há um aumento na conversão de CO com o aumento da temperatura. Entretanto, o aumento de atividade é acompanhado pela diminuição na tendência à formação de compostos com cadeias carbônicas iguais ou superiores a C₄ (C₄₊). Além disso, a seletividade para CO₂ também aumenta, assim como a tendência à desativação por deposição de coque (-Δm_C). Para ambas as amostras, a distribuição dos produtos desfavorável, a alta seletividade para CO₂ e a elevada formação de coque indicam que a reação na temperatura de 320°C é inadequada.

Os valores típicos para seletividade para CO₂ obtidos em testes FTS conduzidos com catalisadores à base de ferro em pressões elevadas e em temperaturas entre 260 e 270°C ficam entre 34 e 47 (MALEK ABBASLOU *et al.*, 2009; DING *et al.*, 2008; WAN *et al.*, 2008).

A Tabela 4.2 também mostra que a razão eteno para C₂ total (eteno e etano) aumenta com o aumento da temperatura. Esse resultado indica que a maior

seletividade para compostos insaturados aumenta com a operação em temperaturas mais elevadas. Para a Síntese de Fischer-Tropsch conduzida em temperaturas entre 260 e 300°C e pressões entre 1,0 e 1,5 MPa com catalisadores à base de ferro, os valores da razão olefina para olefina e parafina total na faixa de hidrocarbonetos entre C₂ e C₄ variam entre 0,66 e 0,81 (BAE *et al.*, 2009; DING *et al.*, 2009; WAN *et al.*, 2008). Pansanga *et al.* (2007) obteve valores entre 0,54 e 0,67 para catalisadores à base de Cu e Fe testados a 280°C e 0,18 MPa. A razão eteno para C₂ total apresentada pela amostra CFS testada nas mesmas condições ficou neste intervalo.

Nas condições dos testes, a adição de cobre prejudica a distribuição dos produtos da síntese, diminuindo a seletividade para C₄₊, bem como o grau de insaturação dos produtos, não permitindo que sejam oligomerizados para compostos maiores. Entretanto, a comparação da seletividade é dificultada por haver sensível diferença nos valores de conversão de CO entre as duas amostras nos três níveis de temperatura, não permitindo a comparação em condição de isoconversão. A adição de cobre provoca um aumento significativo na conversão de CO e uma diminuição da seletividade para CO₂. A menor seletividade para CO₂ obtida com a adição de Cu aos catalisadores à base de ferro também foi observada por Wan *et al.* (2008). O aumento na atividade do catalisador com a adição de cobre é consistente com os dados de TPR (Figura 4.3), uma vez que o cobre diminui a temperatura de redução do ferro, proporcionando uma maior quantidade de sítios do metal ativo no catalisador e um aumento na área específica, nas condições de ativação. O aumento de conversão de CO acompanhado pela diminuição da razão olefina/parafina observado está de acordo com o que é tipicamente reportado na literatura (BAHOME *et al.*, 2005).

A Tabela 4.2 também mostra a tendência à desativação por deposição de coque revelada pelos ensaios de TPO-DTA. Observa-se que a amostra CFS, a presença de cobre aumenta a taxa de deposição de coque sobre as partículas dos catalisadores, isto é, a maior atividade desta amostra relaciona-se em parte à formação de coque. Entretanto, apesar da amostra FS possuir uma menor taxa de formação deste material, a temperatura em que ocorre a combustão do coque é maior, indicando que estas amostras formam um coque mais pesado. Esta

informação é consistente com a maior acidez apresentada pela amostra FS, conforme revelado pelos ensaios de TPD-CO₂ (Figura 4.4).

A Tabela 4.2 mostra apenas os resultados obtidos após 6 horas de reação. Os produtos analisados continuamente ao longo da reação em intervalos de 30 minutos entre as análises são apresentados na Figura 4.5.

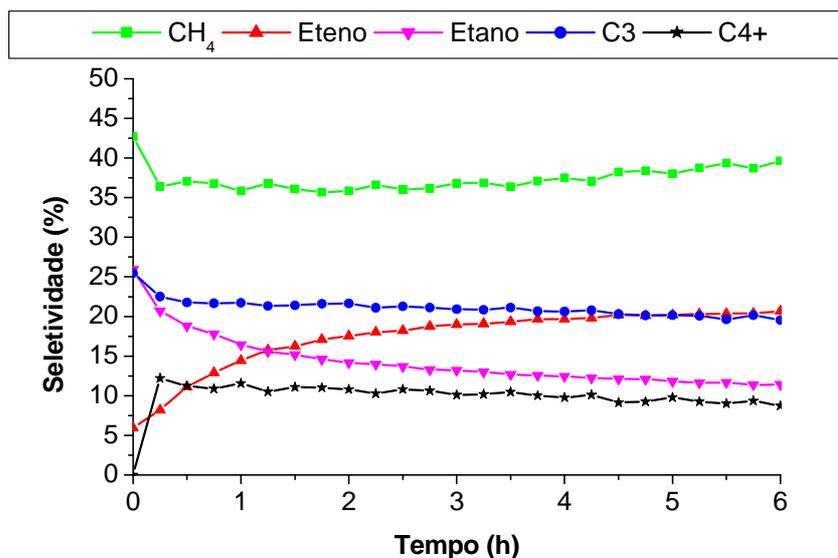


Figura 4.5: Evolução dos produtos formados no teste da amostra CFS a 300°C.

Desprezando o primeiro ponto analisado, percebe-se que a seletividade para metano aumenta no decorrer da reação, enquanto que a seletividade para os produtos com maiores cadeias (C₄₊) diminui. Além disso, a seletividade para os compostos eteno e etano sugere que a tendência à formação de compostos insaturados também aumenta durante a reação, indicando uma modificação da superfície ao longo do teste. Neste teste, a seletividade para eteno supera a de etano transcorrida 1,5 h de reação. Adicionalmente, o comportamento dos produtos formados aponta para uma tendência bem definida, com os valores variando pouco entre 4 e 6 horas.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram a variação da seletividade para os produtos C₃₊ durante a reação conduzida nos três níveis de temperatura respectivamente para as amostras FS e CFS. Observa-se que, em todos os testes, desprezando os pontos iniciais, a seletividade para metano e para C₂ aumenta no decorrer da reação.

Outrossim, após 4 horas, corroborando o observado na Figura 4.5, o valor da seletividade para C_{3+} pouco varia.

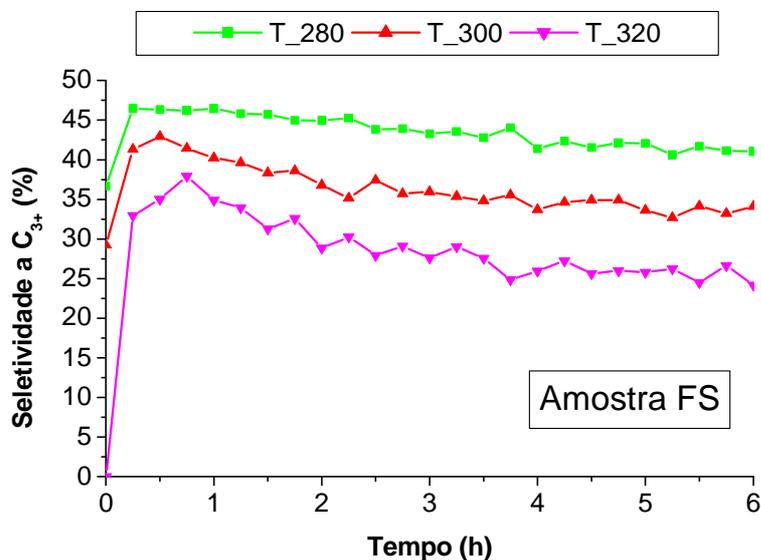


Figura 4.6: Variação da seletividade para C_{3+} nos testes da amostra FS a 280, 300 e 320°C.

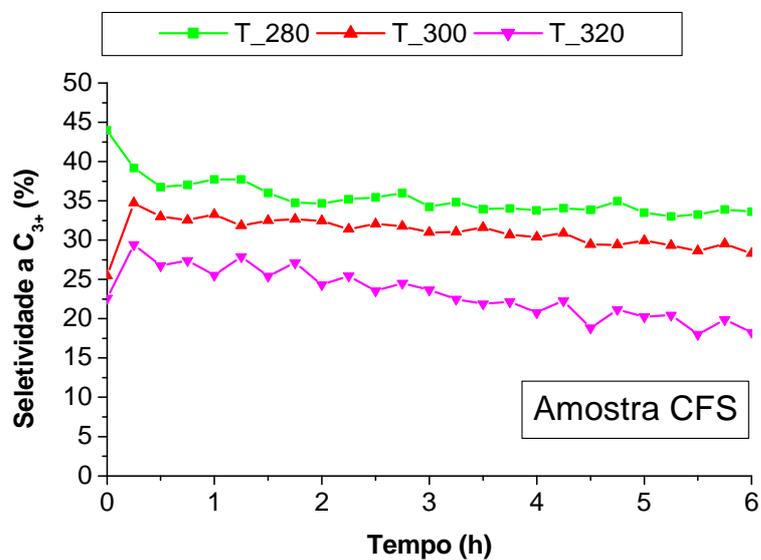


Figura 4.7: Variação da seletividade para C_{3+} nos testes da amostra CFS a 280, 300 e 320°C.

4.1.1 Influência dos parâmetros de síntese sobre o desempenho do catalisador Cu-Fe-Si

Ao contrário do método de impregnação, a co-precipitação é formada por diversas etapas. Apesar de implicar em maiores custos, a co-precipitação possibilita modificar parâmetros da síntese visando à melhoria do desempenho do catalisador.

Na literatura, é comum encontrar catalisadores co-precipitados e suportados em que são adicionados, por impregnação, metais alcalinos e alcalinos terrosos para diminuir a sua acidez (NAKHAEI POUR *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2006; TREPANIER *et al.*, 2009). No entanto, os catalisadores co-precipitados já utilizam em sua síntese um composto alcalino (agente precipitante). Mesmo após a etapa de lavagem, é possível que permaneçam na estrutura compostos residuais oriundos do agente precipitante usado (AN *et al.*, 2007). Assim, através da variação do agente precipitante, poderiam ser modificadas as propriedades do catalisador e o seu desempenho na Síntese de Fischer-Tropsch.

Para este fim, foi feito um estudo modificando o agente precipitante da etapa de co-precipitação, o tempo da cristalização e a atmosfera do tratamento térmico dos catalisadores CFS. Foram preparadas amostras usando como agente precipitante: a) uma mistura de carbonato de sódio e hidróxido de sódio (equimolar), b) uma mistura carbonato de potássio e hidróxido de potássio (equimolar) e c) hidróxido de amônio. Uma fração da amostra precipitada com a mistura contendo potássio foi calcinada em forno elétrico bipartido com fluxo contínuo de ar sintético, enquanto a outra fração foi calcinada em forno mufla com atmosfera estagnada. Adicionalmente, uma das amostras, precipitada com a mistura contendo sódio, foi cristalizada por 40 horas.

O agente precipitante usado na co-precipitação, o tempo de cristalização, o método do tratamento térmico e os resultados das medições de área específica pelo método B.E.T. são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros de síntese e área específica dos catalisadores CFS.

| Catalisador | Agente precipitante | Tempo de cristalização | Atmosfera da calcinação | S _{BET} (m ² /g) |
|-------------|--|------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CFS_Na1 | Na ₂ CO ₃ e NaOH | 1h | Fluxo de ar | 158 |
| CFS_Na40 | Na ₂ CO ₃ e NaOH | 40h | Fluxo de ar | 161 |
| CFS_Km | K ₂ CO ₃ e KOH | 1h | Estagnada | 149 |
| CFS_Kf | K ₂ CO ₃ e KOH | 1h | Fluxo de ar | 173 |
| CFS_A | NH ₄ OH | 1h | Fluxo de ar | 192 |

Os resultados de área específica mostram que o tempo de cristalização pouco modifica o valor da área da superfície das partículas das amostras precipitadas com a mistura Na₂CO₃ e NaOH. Esse resultado sugere que há pouca modificação na estrutura das partículas após 1 hora de cristalização do precipitado obtido. Esta verificação está de acordo com o observado em testes de atividade na reação do etanol para catalisadores à base de ferro obtidos por Masiero, Marcílio e Perez-Lopez (2006), os quais mostraram que a cristalização conduzida por maior tempo não influencia o desempenho catalítico da amostra.

Comparando os valores de área obtidos para os catalisadores CFS_K calcinados em diferentes atmosferas, o tratamento térmico feito em forno mufla, com atmosfera estagnada de ar, resulta em uma menor área específica. Como não há a convecção forçada, a remoção dos compostos ocorre apenas por difusão, devido aos gradientes de concentração, conduzindo à formação de partículas com diferente porosidade.

Avaliando os valores de S_{BET} das amostras cristalizadas por 1 hora e calcinadas com fluxo contínuo de ar sintético, observa-se que a área específica aumenta na ordem CFS_Na1 < CFS_Kf < CFS_A. Masiero e Perez-Lopez (2006) observaram resultados similares na síntese do catalisador Fe-Si utilizando hidróxido de amônio e a mistura sódica (Na₂CO₃ e NaOH) como precipitante. Os difratogramas de raios-X obtidos pelos autores, mostrados no Apêndice C, revelaram que a amostra precipitada com NH₄OH apresentou uma estrutura pobremente cristalina e maior valor de área específica, enquanto que a estrutura da amostra precipitada com a solução sódica apresentou maior cristalinidade.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam respectivamente as análises termogravimétricas (TGA) e a análise combinada com a análise térmica diferencial (DTG-DTA) para as amostras preparadas com os diferentes agentes precipitantes. A perda de massa total das amostras é diferente por terem sido usados agentes precipitantes distintos na sua síntese.

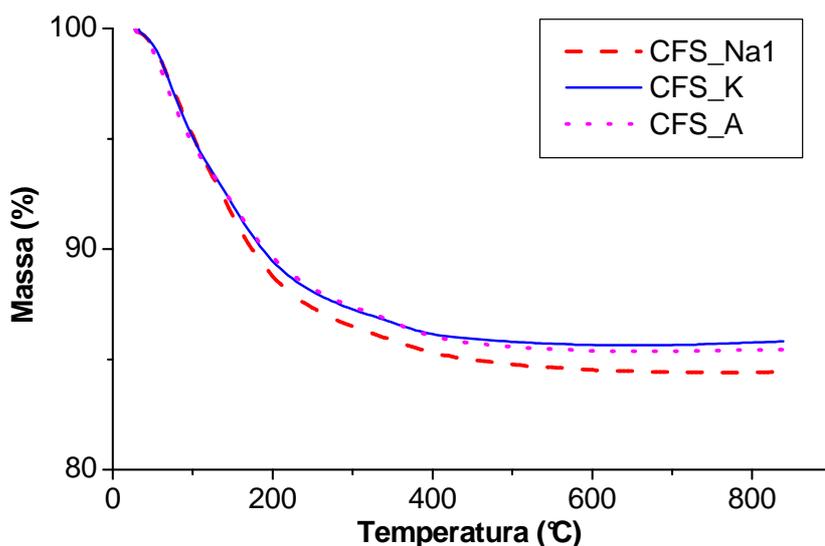


Figura 4.8: Curvas termogravimétricas (TGA) dos diferentes catalisadores CFS.

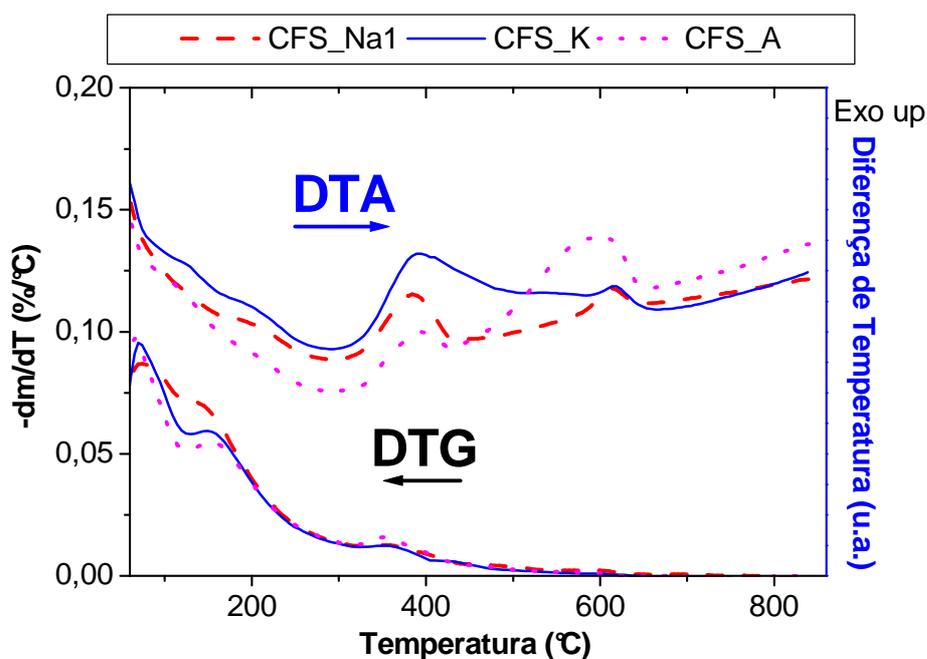


Figura 4.9: Derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos diferentes catalisadores CFS.

As amostras CFS_Na1 e CFS_K utilizaram como agente precipitante uma mistura muito semelhante, em que há apenas a substituição de um metal alcalino por outro. Por conseguinte, quanto às variações térmicas que sofrem, a Figura 4.9 mostra que a decomposição térmica de ambas apresenta um perfil similar. Entretanto, observa-se pela curva DTG que a amostra CFS_Na1 apresenta uma maior taxa de perda de massa no intervalo entre 100 e 200°C. Após o primeiro pico, associado à remoção de umidade, o pico endotérmico que ocorre na faixa entre 180 e 300°C relacionado à decomposição dos compostos hidroxicarbonatos é mais intenso do que os picos que acontecem em temperaturas superiores. Já para a amostra CFS_A, que não utiliza carbonato como agente precipitante, o perfil DTA apresenta variações térmicas com maior intensidade, principalmente as variações endotérmicas e o pico exotérmico que ocorre em temperaturas entre 450 a 650°C.

Os perfis de TPR-H₂ dos catalisadores CFS são mostrados na Figura 4.10. Os intervalos de temperatura em que acontecem as reduções do óxido de cobre e as transformações envolvendo os óxidos de ferro permanecem os mesmos, ou seja, não há influência significativa do agente precipitante e da atmosfera do tratamento térmico sobre a redução dos metais do catalisador CFS. No entanto, observa-se uma ligeira alteração na temperatura de redução do cobre. A amostra CFS_A apresenta uma menor temperatura para a redução do primeiro pico.

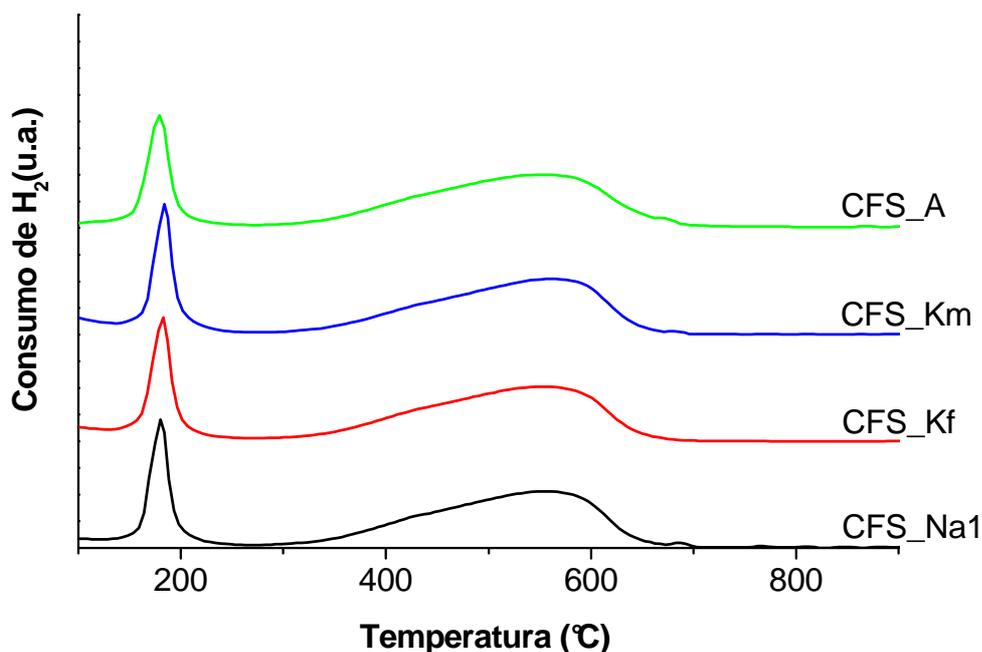


Figura 4.10: Perfis de TPR-H₂ dos diferentes catalisadores CFS.

Os resultados dos testes de atividade na FTS dos diferentes catalisadores CFS são apresentados na Tabela 4.4. Os testes foram auto-ativados e conduzidos na temperatura de 280°C.

Tabela 4.4: Seletividade e conversão de CO após 6 h de reação e perda de massa associada à combustão de coque (TPO-DTA) das diferentes amostras CFS a T = 280°C.

| Catalisador | Seletividade HC (%) | | | | X _{CO} (%) | S _{CO₂} (%) | (-Δm _C) (%) | T _C (°C) |
|-------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------|
| | CH ₄ | C ₂ | C ₃ | C ₄₊ | | | | |
| CFS_Na1 | 35,0 | 31,4 | 21,3 | 12,3 | 12,5 | 39 | 7,3 | 354 |
| CFS_Kf | 33,1 | 31,3 | 22,0 | 13,6 | 12,9 | 41 | 7,2 | 359 |
| CFS_Km | 34,2 | 32,3 | 21,4 | 12,1 | 11,6 | 43 | 6,8 | 358 |
| CFS_A | 36,1 | 31,8 | 21,3 | 10,8 | 13,5 | 40 | 8,1 | 360 |

A comparação dos resultados obtidos pelos catalisadores CFS_Kf e CFS_Km aponta para uma queda no desempenho do catalisador quando o tratamento térmico é feito em atmosfera estagnada. A amostra CFS_Km apresenta menor atividade, maior seletividade para CO₂, menor seletividade para C₄₊ e menor quantidade de coque formado comparada à amostra CFS_Kf. Os resultados revelam uma alteração do caráter ácido/base com a atmosfera de calcinação. A atmosfera rica em O₂

possibilita uma formação diferenciada quanto à fase oxidada dos metais, resultando em um catalisador com melhores propriedades catalíticas.

A Tabela 4.4 também permite avaliar a influência do agente precipitante sobre o desempenho dos catalisadores CFS nos testes de atividade. A atividade parece estar relacionada com a área específica das amostras (Tabela 4.3), ou seja, a área específica e a conversão de CO aumentam na mesma ordem: CFS_Na1 < CFS_Kf < CFS_A. As amostras CFS_Na1 e CFS_Kf apresentaram resultados similares. Esse resultado coincide com o obtido por Ngantsoue-Hoc *et al.* (2002) para catalisadores à base de ferro modificados com diferentes metais alcalinos. Os resultados dos autores revelaram que, a baixas conversões de CO (inferiores a 40%), o metal alcalino impregnado pouco influencia o desempenho do catalisador.

Apesar de a atividade de ambas serem praticamente iguais, a amostra CFS_Na1 apresentou uma seletividade para metano ligeiramente maior do que a amostra CFS_Kf. Segundo Dry e Oosthuizen (1968, *apud* AN *et al.*, 2007), a basicidade dos catalisadores aumenta na ordem Ba, Li, Ca, Na e K, e a quantidade de metano na FTS diminui com o aumento da basicidade do catalisador, dando consistência aos resultados obtidos.

A amostra CFS_A apresentou maior conversão de CO, a qual se associa à maior área específica desta amostra. No entanto, houve uma maior seletividade para metano e uma maior formação de coque na superfície deste catalisador quando comparado às outras duas amostras preparadas nas mesmas condições, indicando a presença de sítios mais ácidos.

Os resultados das análises TPO-DTA das amostras relacionadas na Tabela 4.4 são mostrados na Figura 4.11.

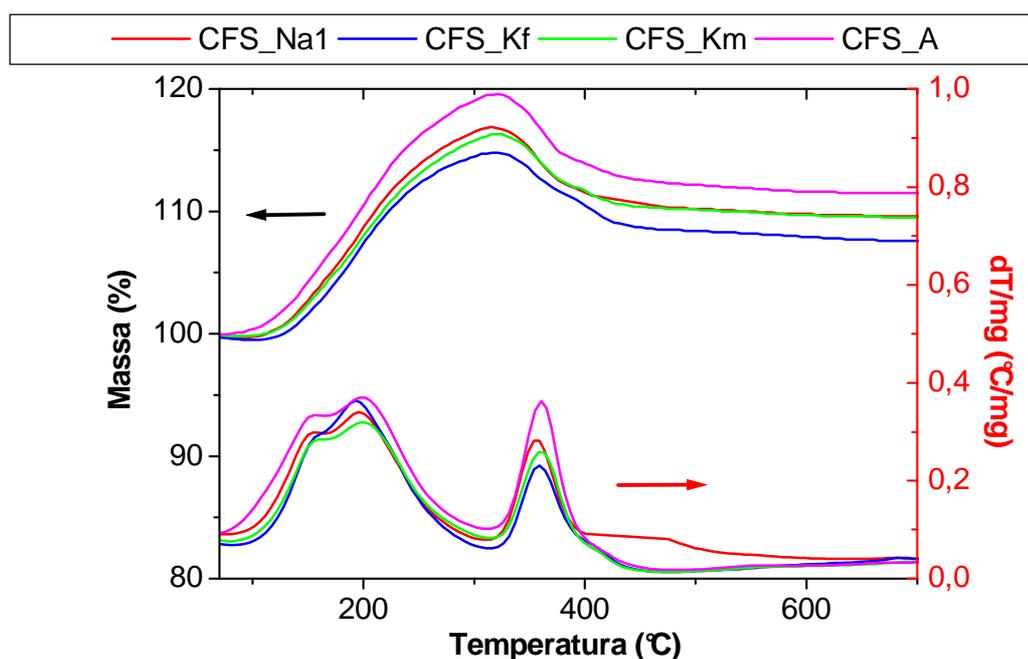


Figura 4.11: Perfis de TPO-DTA dos diferentes catalisadores CFS.

No intervalo de temperatura entre 100 e 300°C ocorre um aumento de massa acompanhado por uma variação térmica em que há liberação de calor. Esse aumento de massa é atribuído à reoxidação da fase metálica das amostras e fornecem uma ideia da quantidade de sítios ativos que ainda permanecem após a reação. A amostra CFS_A apresenta o maior ganho de massa, indicando haver uma maior disponibilidade dos sítios na forma metálica após a reação. Observando atentamente a diferença de temperatura (dT/mg) correspondente à reoxidação, identifica-se a presença de dois picos. Como há, além do ferro, a presença do cobre, é provável que o primeiro pico de reoxidação corresponda à reoxidação do cobre metálico, uma vez que a redução deste metal ocorre em temperaturas mais baixas, conforme mostrado nos resultados de TPR (Figura 4.10).

Acima de 300°C, percebe-se uma perda percentual de massa significativa acompanhada por variações térmicas que se estendem até temperaturas em torno de 450°C. Este evento está associado à combustão do coque formado na reação e que permaneceu depositado sobre as partículas. Os resultados quantitativos apresentados na Tabela 4.4 indicam que parte da maior conversão de monóxido de carbono verificado para a amostra CFS_A está relacionada à maior taxa da deposição de coque em sua superfície.

4.2 Estudo de catalisadores do grupo Fe-Al

Os catalisadores estudados até agora já estão bem estabelecidos e, embora existam diferenças quanto à síntese e quantidades relativas dos metais, já foram investigados por diferentes autores.

Com o objetivo de dar uma maior contribuição, foi proposto o desenvolvimento de catalisadores do tipo óxidos mistos que ainda não foram abordados na literatura ou que ainda não tenham sido investigados no processo em estudo. A composição dos catalisadores foi definida a partir de estudos prévios desenvolvidos no ProCat.

Os catalisadores Fe-Al co-precipitados apresentaram resultados promissores nas reações de decomposição catalítica do metano (ZARDIN, LANSARIN e PEREZ-LOPEZ, 2007) e na reação modelo do etanol (KRUSE e PEREZ-LOPEZ, 2008; AZAMBUJA e PEREZ-LOPEZ, 2007), mas a sua aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch não foi estudada. Assim, foram sintetizados, caracterizados e avaliados catalisadores Fe-Al na síntese de Fischer-Tropsch.

A composição nominal molar e os resultados das medições de área específica pelo método B.E.T. dos catalisadores Fe-Al são mostradas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Composição nominal e área específica dos catalisadores do grupo Fe-Al.

| Amostra | Composição nominal molar | | | | S_{BET} (m^2/g) |
|---------|--------------------------|----|----|----|---|
| | Al | Co | Cu | Fe | |
| FA | 33 | 0 | 0 | 66 | 34 |
| CoFA | 33 | 11 | 0 | 55 | 143 |
| Cu1FA | 33 | 0 | 11 | 55 | 109 |
| Cu2FA | 33 | 0 | 22 | 44 | 170 |
| Cu3FA | 33 | 0 | 33 | 33 | 197 |

Conforme mostra a Tabela 4.5, há um significativo aumento na área específica com a substituição parcial do Fe por um terceiro metal bivalente. A

combinação dos dois cátions trivalentes (Fe^{3+} e Al^{3+}) não possibilita a formação de estruturas de óxidos mistos destes metais, resultando em uma baixa área específica. A presença de metais bivalentes (Cu^{2+} e Co^{2+}) resulta na formação de óxidos mistos, propiciando a formação de uma estrutura com maior porosidade, aumentando sensivelmente a área específica dos catalisadores do grupo. Assim, a adição de maiores quantidades de Cu favorece ainda mais a formação desse tipo de estrutura, resultando em uma área específica de $197 \text{ m}^2/\text{g}$ para o catalisador com maior teor de metal bivalente (Cu_3FA). Além disso, a formação de partículas menores proporcionada pela adição de cobre (WAN *et al.*, 2008) também influencia no aumento da área específica das amostras contendo este metal.

Os perfis obtidos por termogravimetria das diferentes amostras do grupo Fe-Al são apresentados na Figura 4.12. O perfil de decomposição térmica apresenta uma perda de massa que ocorre em temperaturas até 190°C associada à perda de água ligada, enquanto que os picos presentes na faixa de temperaturas entre 190 e 300°C se relacionam à decomposição dos compostos hidroxicarbonatos. A variação percentual total de massa para as amostras do grupo Fe-Al variaram entre 24,7 e 27,9%, com o valor mínimo obtido para a amostra CoFA e máximo para FA.

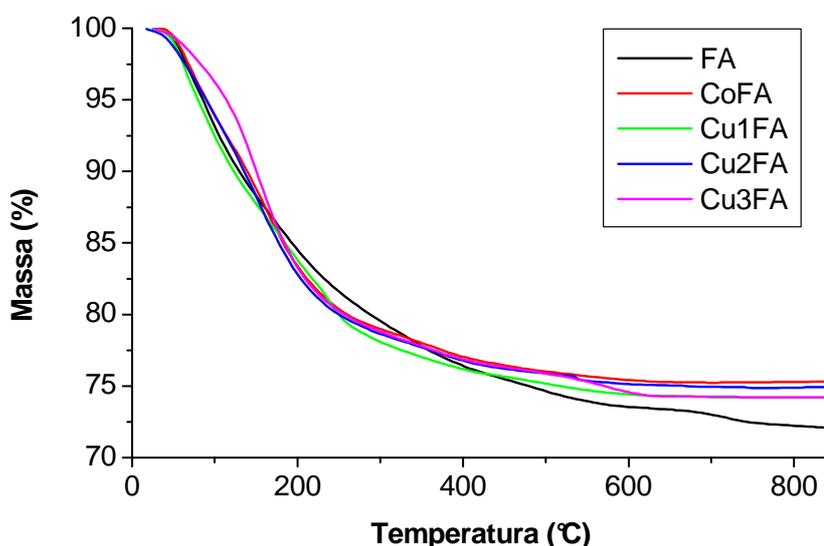


Figura 4.12: Curvas TGA das amostras do grupo Fe-Al.

As variações térmicas ocorridas durante as análises termogravimétricas são mostradas na Figura 4.13. As perdas de massa explicitadas pela derivada da perda de massa (DTG) das amostras são acompanhadas por variações térmicas reveladas

pelo perfil DTA. Dessa forma, as variações endotérmicas que ocorrem em temperaturas até 300°C se relacionam com a decomposição térmica de compostos presentes na estrutura dos catalisadores. Observam-se picos exotérmicos em temperaturas em torno de 385°C, bem como picos exotérmicos de menor intensidade em temperaturas elevadas. Nessa faixa de temperatura (385 – 850°C), é provável que estes picos relacionem-se com alguma mudança de geometria ou com recristalização, os quais apresentam caráter exotérmico (COELHO, 1994). Os perfis das diferentes amostras Fe-Al são similares, mas não idênticos por possuírem composições distintas, uma vez que as transições dependem qualitativa e quantitativamente de muitos fatores tais como a natureza e a abundância relativa dos cátions e a cristalinidade (VACCARI, 1998).

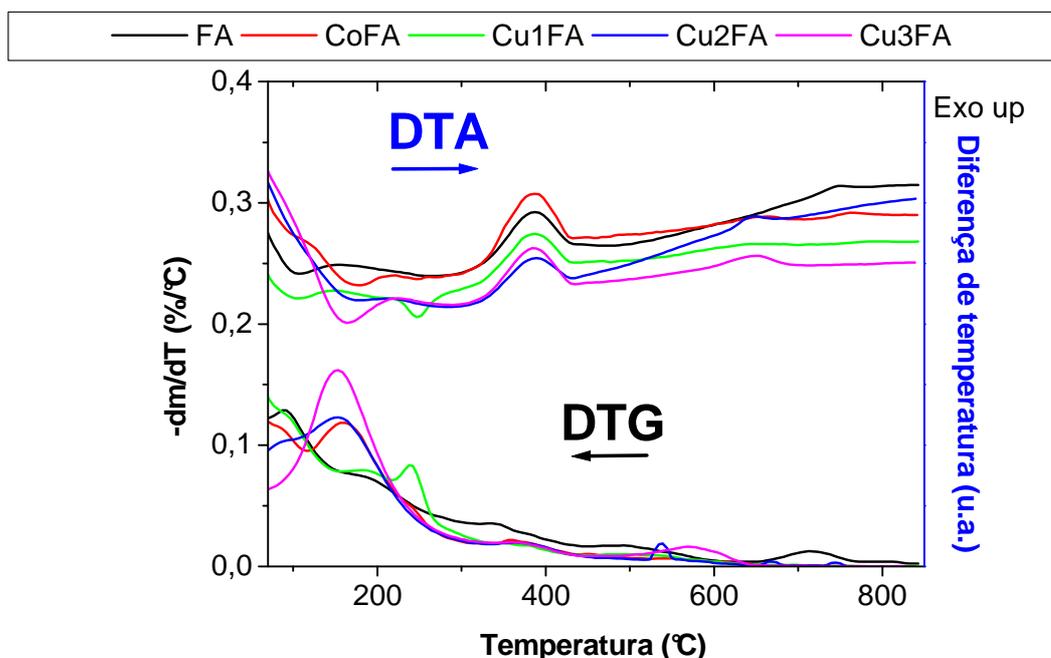


Figura 4.13: Derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras do grupo Fe-Al.

Os perfis de TPR-H₂ das amostras Fe-Al são mostrados na Figura 4.14. A amostra FA apresenta um pico na faixa entre 300 e 425°C referente à redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄. Os dois picos que ocorrem em temperaturas superiores a 550°C podem ser atribuídos a outras transformações envolvendo os óxidos de Fe, possivelmente havendo a redução Fe₃O₄ a FeO e, posteriormente, a formação de Fe⁰.

O primeiro pico de redução da amostra CoFA ocorre na faixa de temperatura 350 – 425°C e sugere a redução de CoO e de Fe₂O₃. O consumo de H₂ que ocorre em temperaturas superiores a 700°C possivelmente se relaciona à redução envolvendo os óxidos mistos de Co e Al (CoAl₂O₄). A sua redução ocorre em temperaturas elevadas por ser uma fase mais estável e, portanto, mais difícil de ser reduzida (RESHETENKO *et al.*, 2004).

As amostras Cu-FA apresentam dois picos de redução bem definidos. O primeiro, localizado em temperaturas inferiores (150 - 215°C), está relacionado à redução CuO → Cu⁰. Este pico apresenta maior intensidade com o aumento da quantidade de cobre das amostras. Observa-se também que ocorre uma ligeira diminuição na temperatura de redução do primeiro pico conforme aumenta o teor de Cu. Além da redução do cobre, este pico se relaciona à redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄, como sugerem Bae *et al.* (2009) e as medições de consumo de H₂ mostradas na Tabela 4.6. Na faixa 300 - 550°C há apenas um pico que está relacionado às transições do estado de oxidação do ferro e possivelmente à redução dos óxidos mistos de cobre. Com o aumento do teor de cobre das amostras, este segundo pico inicia em temperaturas mais baixas, ou seja, facilita a redução destas fases. Esse efeito se associa ao efeito já mencionado do óxido de cobre que, ao se reduzir em temperaturas mais baixas, facilita a redução do óxido de ferro (WAN *et al.*, 2008). A Tabela 4.6 também revela que a formação dos óxidos mistos não é completa, porém ocorre um maior percentual de redução dos óxidos com o aumento de cobre na amostra.

Tabela 4.6: Consumo de H₂ nas análises TPR dos catalisadores Cu-FA.

| Amostra | % de redução total | Razão de consumo de H ₂ entre os 1º e o 2º pico |
|---------|--------------------|--|
| Cu1FA | 54 | 1,4 |
| Cu2FA | 60 | 2,1 |
| Cu3FA | 69 | 2,4 |

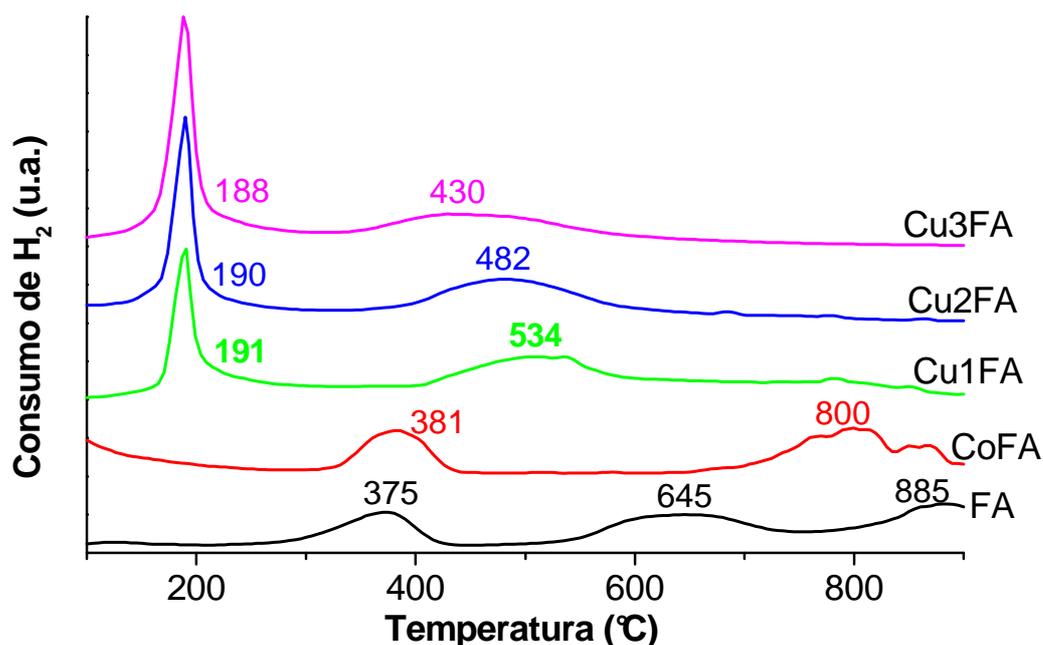


Figura 4.14: Perfis de TPR- H_2 das amostras do grupo Fe-Al.

Para avaliar a acidez e o efeito da adição de um terceiro metal sobre o caráter das amostras, foram feitas análises de TPD- CO_2 . Os resultados dos ensaios de TPD dos catalisadores FA, CoFA e Cu1FA podem ser observados na Figura 4.15. Há 3 picos de dessorção. No entanto, os ensaios de TGA-DTA (Figura 4.13) mostraram que o pico em temperaturas maiores que $400^\circ C$ – temperatura em que foi feito o tratamento térmico - está relacionado à decomposição térmica de compostos que não deixaram a estrutura durante a calcinação. Portanto, o sinal após a temperatura de $400^\circ C$ não será considerado na análise.

No intervalo entre 100 e $400^\circ C$, observam-se 2 picos de dessorção. O primeiro pico está localizado em torno de $200^\circ C$ e representa sítios básicos fracos. O segundo pico, localizado em aproximadamente $350^\circ C$, representa sítios com moderada alcalinidade.

A amostra CoFA apresenta um menor pico em temperaturas inferiores e um aumento significativo na dessorção de CO_2 em temperaturas moderadas quando comparada à amostra FA. Este comportamento mostra que o forte caráter ácido da amostra FA é diminuído com a substituição parcial do ferro por cobalto, revelando um aumento da interação do CO_2 com os sítios moderadamente ácidos.

Em relação ao perfil da amostra Cu1FA, a Figura 4.15 mostra que há um aumento na intensidade dos sítios fracos e intermediários. O resultado revela que há um sensível incremento nas interações do CO₂ com ambos os sítios básicos fracos e moderadamente básicos com a substituição de um percentual de ferro por cobre.

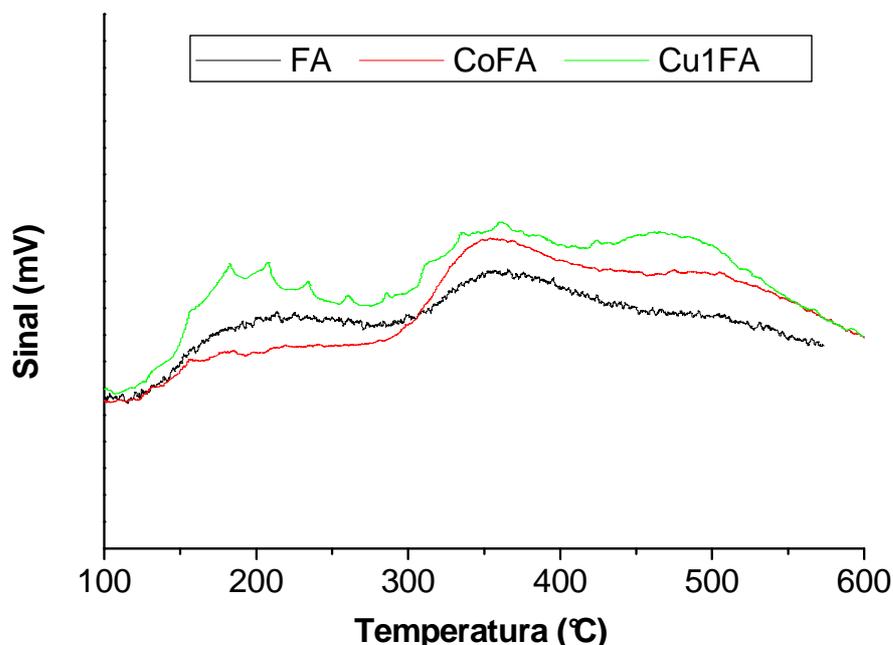


Figura 4.15: Perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores FA, CoFA e Cu1FA.

Testes de atividade das amostras do grupo Fe-Al na reação do etanol foram feitos por Kruse e Perez-Lopez (2008). Os resultados obtidos pelos autores e a sua discussão são apresentados no Apêndice C. O trabalho mostra elevada atividade para as amostras contendo cobre na temperatura de 300°C, mas baixa estabilidade térmica para estas amostras, principalmente para os catalisadores com maiores teores de cobre. Os resultados também mostram que o caráter ácido dos catalisadores Cu-FA diminui com o incremento no teor de cobre.

Os difratogramas de raios-X (XRD) da amostra Cu1FA calcinada, ativada (com fluxo de H₂ e auto-ativada) e desativada são mostrados na Figura 4.16. A amostra possui picos com fraca intensidade, sendo difícil a identificação das fases presentes.

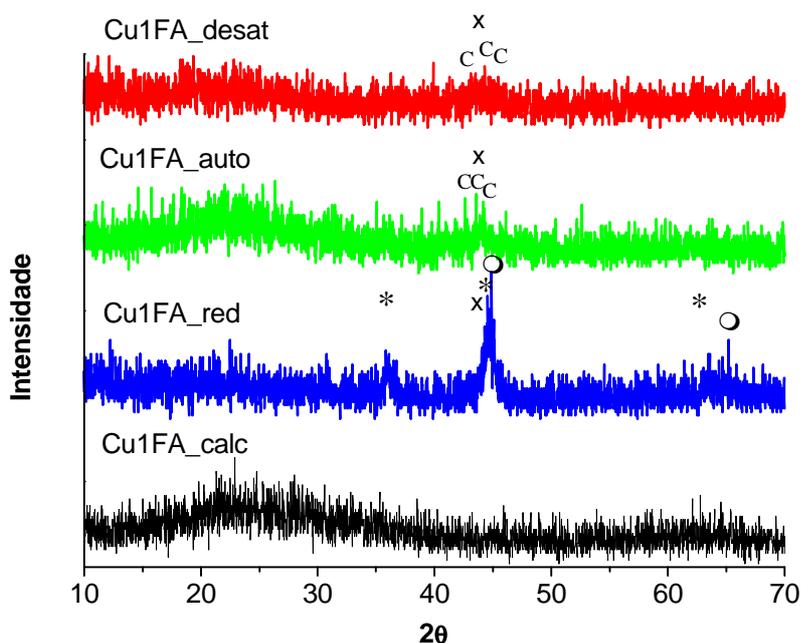


Figura 4.16: Difratogramas de raios-X (XRD) da amostra Cu1FA calcinada, ativada e desativada.

As fases cristalinas identificadas são: *, Fe₂O₃; O, Fe⁰; x, Cu⁰; C, Fe_xC).

A Figura 4.16 revela que a amostra Cu1FA calcinada possui uma estrutura praticamente amorfa, sendo compatível com a sua elevada área específica (Tabela 4.5). A redução mediante fluxo de H₂ origina cobre metálico, além de ferro na forma metálica e na forma óxida (hematita), revelando que nem todo o ferro passa à fase metálica nas condições de ativação empregadas. Já o difratograma da amostra auto-ativada com a própria mistura reacional revela a formação de carbeto de ferro. Esta fase tipicamente é identificada por diversos picos de média intensidade em regiões de 2θ entre 40 e 50°, variando conforme o tipo de carbet o de ferro formado (BAE *et al.*, 2009; HERRANZ *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2005). A amostra desativada apresenta difratograma muito próximo da amostra auto-ativada.

Os resultados dos testes de atividade dos catalisadores Fe-Al na Síntese de Fischer-Tropsch são apresentados na Tabela 4.7. Os catalisadores foram previamente ativados com H₂ a 400°C por 4 h, uma vez que a redução dos estados de oxidação dos óxidos mistos acontece nestas temperaturas. Por outro lado, os catalisadores contendo diferentes quantidades de cobre foram auto-ativados com a própria mistura reacional até a temperatura de reação (5°C.min⁻¹). Dessa forma, a

amostra Cu1FA foi testada tanto com a etapa de ativação em H₂ (Cu1FA_r) quanto sem redução (auto-ativada).

Tabela 4.7: Conversão de CO e seletividade da reação após 6 h de reação para os catalisadores Fe-Al a T = 300°C.

| Catalisador | Método de Ativação | Seletividade HC (%) | | | | X _{CO} (%) | S _{CO2} (%) |
|-------------|-------------------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------------|-------------------------|
| | | CH ₄ | C ₂ | C ₃ | C ₄₊ | | |
| FA | Fluxo de H ₂ | 65,5 | 24,4 | 10,1 | 0,0 | 3,7 | 75 |
| CoFA_r | Fluxo de H ₂ | 55,0 | 24,5 | 14,6 | 5,9 | 7,8 | 59 |
| Cu1FA_r | Fluxo de H ₂ | 49,4 | 26,2 | 15,9 | 8,5 | 6,6 | 54 |
| Cu1FA | Auto-ativada | 40,0 | 27,5 | 19,7 | 12,8 | 21,7 | 45 |
| Cu2FA | Auto-ativada | 41,4 | 27,7 | 19,5 | 11,4 | 17,8 | 43 |
| Cu3FA | Auto-ativada | 45,0 | 26,4 | 17,9 | 10,7 | 18,2 | 43 |

A Tabela 4.7 mostra que a adição dos metais Co ou Cu às amostras Fe-Al provoca um aumento significativo na conversão de CO e favorece a seletividade para formação de compostos com cadeias carbônicas mais longas. A maior atividade dos catalisadores contendo Co e Cu está de acordo com o reportado por Kruse e Perez-Lopez (2008). Além disso, mostra que há diminuição na seletividade para CO₂, indicando que há uma maior conversão de CO aos hidrocarbonetos, diminuindo a taxa da reação de deslocamento (equação 2.13).

Comparando os resultados dos catalisadores CoFA_r e Cu1FA_r, observa-se que a primeira, pela elevada atividade própria dos sítios do metal Co, atinge maiores conversões de CO, embora a diferença seja pequena. No entanto, a adição de Cu proporciona uma melhoria na atividade - efeito similar ao observado para catalisadores Cu-Fe/Al₂O₃ (PANSANGA *et al.*, 2007) - além de um sensível deslocamento nos produtos para cadeias mais longas. A seletividade para CO₂ também é menor para o catalisador Cu1FA_r, mostrando que a sua conversão de CO é mais seletiva para os hidrocarbonetos.

A variação da seletividade com o tempo para produtos com cadeias maiores que C₃ (C₃₊) durante os ensaios de atividade dos catalisadores ativados com H₂ é mostrada na Figura 4.17. Observa-se que há uma variação e uma diminuição muito

grande na seletividade para produtos C_{3+} formados pela amostra FA. A adição do terceiro metal diminui essa variação dos produtos C_{3+} ao longo do tempo, sendo que a amostra CoFA apresentou a menor faixa de variação, porém o catalisador Cu1FA_r apresentou a maior seletividade durante todo o teste.

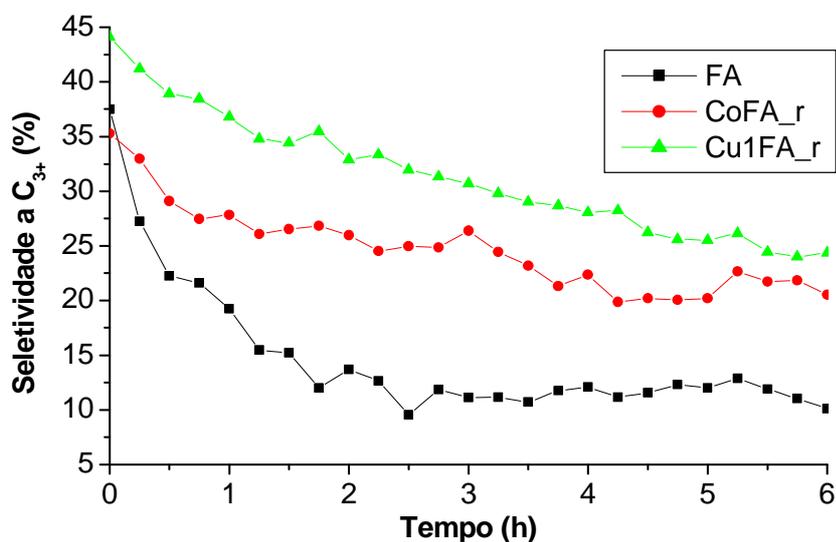


Figura 4.17: Variação da seletividade para C_{3+} com o tempo nos testes FTS dos catalisadores do grupo Fe-Al ativados com H_2 .

A Tabela 4.7 também permite avaliar o efeito da ativação no desempenho dos catalisadores. A conversão de monóxido de carbono dos catalisadores Cu1FA_r e Cu1FA aponta para uma conversão de CO muito maior para a amostra auto-ativada. O espectro dos produtos formados pelo catalisador auto-ativado também é mais interessante. Maior atividade e maior seletividade para produtos mais pesados são esperadas para amostras ativadas com a própria mistura reacional, principalmente por propiciar a formação de carbeto de ferro, enquanto que o tratamento com H_2 puro origina apenas a fase metálica, como mostra a análise XRD (Figura 4.16). Outra possibilidade seria a de que a auto-ativação proporcionaria a formação de partículas de Cu^0 menores. No entanto, a significativa diferença nos resultados sugere que a ativação a $400^\circ C$ com H_2 compromete a *performance* dos catalisadores que contém Cu devido à sinterização do cobre, uma vez que a sua redução à forma metálica ocorre a temperaturas em torno de $200^\circ C$, conforme mostra o perfil de TPR- H_2 da amostra (Figura 4.14). A Figura 4.18 mostra como o intervalo de variação da seletividade para os produtos mais pesados diminui com a

auto-ativação para as amostras Fe-Al contendo cobre. Após 1 h de reação, a seletividade para C_{3+} obtida pelo catalisador Cu1FA passa a ser superior a obtida pelo catalisador reduzido Cu1FA_r.

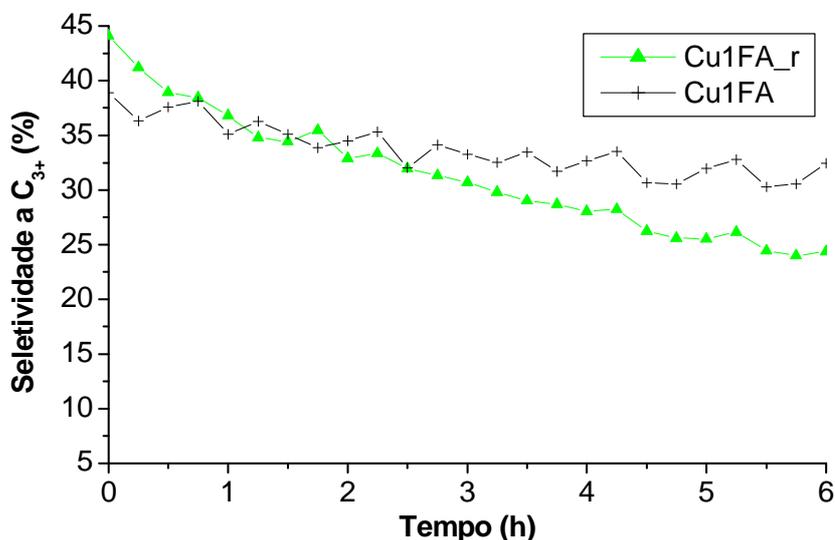


Figura 4.18: Efeito da ativação sobre a seletividade da reação FTS dos catalisadores Cu1FA.

Apesar de haver uma pequena diminuição na seletividade para CO_2 , a avaliação dos resultados das amostras auto-ativadas com diferentes quantidades de cobre permite inferir que o aumento do teor de cobre diminui a formação de produtos com cadeias maiores pela diminuição da seletividade a C_{4+} e pelo aumento da seletividade para metano. Os resultados de atividade vistos na Tabela 4.7 também mostram uma tendência de queda na conversão de CO para amostras com maiores teores de cobre. O pior desempenho das amostras contendo altos teores de cobre é consistente com os resultados de estabilidade térmica obtidos por Kruse e Perez-Lopez (2008) mostrados no Apêndice C, que indicam que estas amostras são pouco estáveis termicamente.

O perfil de produtos C_{3+} formados pelos catalisadores auto-ativados é mostrado na Figura 4.19.

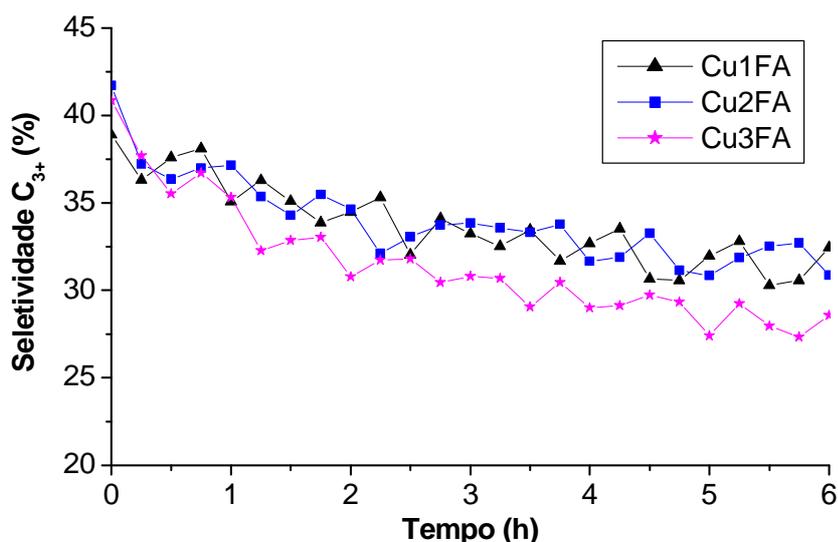


Figura 4.19: Variação da seletividade para C_{3+} com o tempo nos testes FTS dos catalisadores do grupo Fe-Al auto-ativados contendo diferentes teores de cobre.

A análise da Figura 4.19 permite observar que os produtos C_{3+} das amostras auto-ativadas contendo cobre variam em uma faixa mais estreita de seletividade quando comparadas ao catalisador ativado em H_2 (Cu1FA_r). Observa-se também que o aumento do teor de cobre aumenta a faixa de variação da seletividade a C_{3+} .

Não há referências sobre estes catalisadores aplicados à FTS nas mesmas condições de reação. Pansanga *et al.* (2007) obtiveram espectros de produtos similares utilizando catalisadores Cu-Fe/ Al_2O_3 com pressão similar, mas em temperaturas menores ($280^\circ C$). No entanto, a seletividade para produtos C_{4+} obtida pelo autor após 6 h de reação foi inferior (9%) comparado às amostras auto-ativadas, mesmo tendo utilizado temperaturas menores. Essa comparação mostra o bom desempenho deste grupo de catalisadores.

Após a reação FTS, os catalisadores desativados foram caracterizados por TPO com o objetivo de avaliar a tendência à desativação por deposição de coque. Os perfis obtidos nos ensaios de TPO-DTA são apresentados na Figura 4.20.

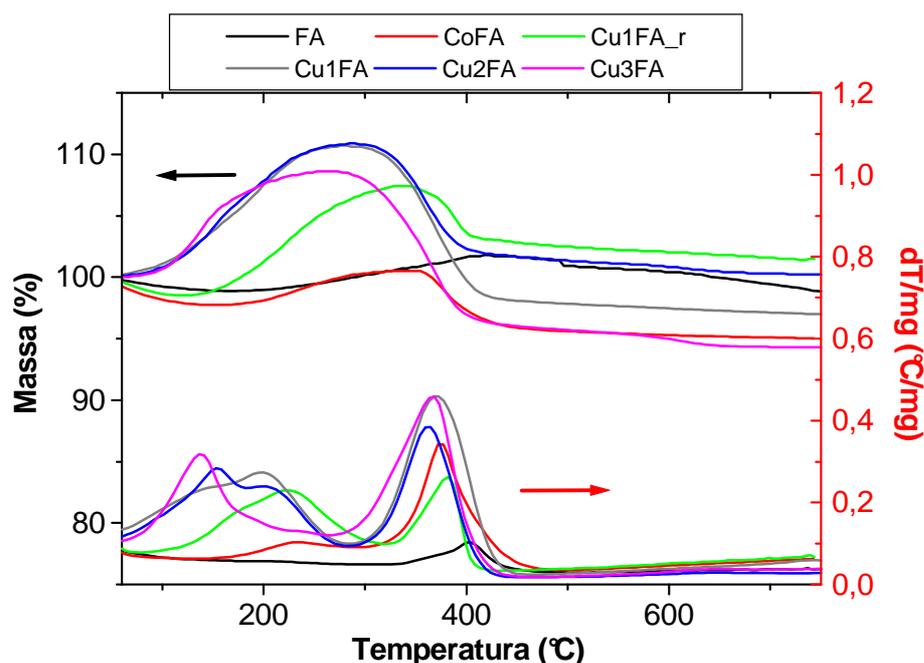


Figura 4.20: Perfis de TPO-DTA dos catalisadores do grupo Fe-Al.

Os perfis de TPO-DTA obtidos apresentam comportamento similar ao encontrado para catalisadores Ni-Mg-Al aplicados à reforma do metano com CO_2 (PEREZ-LOPEZ *et al.*, 2006). Observa-se o ganho de massa e correspondente variação térmica atribuídos à reoxidação da fase metálica dos catalisadores e, posteriormente, uma perda de massa relacionada à combustão de material carbonáceo depositado sobre a superfície das partículas.

Os picos de reoxidação mostrados na Figura 4.20 trazem informações relevantes. O pico de reoxidação do catalisador CoFA_r inicia-se em temperaturas maiores comparado aos catalisadores contendo cobre, decorrente do fato de o pico de redução do óxido de cobalto e de ferro ocorrer em temperaturas maiores do que o do óxido de cobre, como foi visto nos perfis de TPR (Figura 4.14). Os catalisadores contendo cobre, ao contrário, apresentam dois picos de reoxidação sobrepostos. O primeiro se refere à reoxidação do cobre, cujo óxido reduz em temperaturas inferiores ao do óxido de ferro, ao qual se refere o segundo pico de reoxidação. Com o aumento do teor de cobre e conseqüente diminuição do teor de ferro, observa-se que o pico de reoxidação referente ao cobre aumenta, enquanto que o pico referente ao ferro diminui.

A Tabela 4.8 resume em termos quantitativos os resultados da TPO-DTA.

Tabela 4.8: Resultados quantitativos obtidos nos ensaios de TPO-DTA associados à reoxidação (Δm_R) e à combustão de coque ($-\Delta m_C$ e T_C) dos catalisadores Fe-Al.

| Catalisador | Δm_R^a (%) | $(-\Delta m_C)^a$ (%) | T_C^b (°C) |
|-------------|-----------------------|--------------------------|-----------------|
| FA | 2,9 | 3,3 | 403 |
| CoFA_r | 2,8 | 5,4 | 372 |
| Cu1FA_r | 8,9 | 6,0 | 382 |
| Cu1FA | 10,7 | 13,7 | 368 |
| Cu2FA | 10,9 | 10,7 | 365 |
| Cu3FA | 8,6 | 14,3 | 368 |

^a Variação percentual de massa devido à reoxidação (Δm_R) e à combustão de coque ($-\Delta m_C$).

^b Temperatura em que há o máximo do pico de variação térmica associada à combustão de coque.

Os resultados da Tabela 4.8 indicam que as amostras contendo cobre possuem uma maior quantidade de sítios ativos que permanecem após a reação FTS. A amostra contendo o maior teor de cobre (Cu3FA) possui menor quantidade de sítios ativos quando comparada aos catalisadores com menores teores (Cu1FA e Cu2FA). Esse resultado aponta para a possibilidade de a sinterização do cobre durante a reação afetar a disponibilidade dos sítios ativos, seja por bloqueio de poros e consequente perda de área ativa, seja por aglomeração dos sítios.

As perdas de massa associadas à combustão de coque evidenciam que parte da maior atividade obtida com a adição de um terceiro metal está associada ao aumento da taxa de formação de coque. No entanto, o coque depositado é mais leve, em torno de 370°C, sendo mais fácil a sua oxidação no caso de regeneração do catalisador. Analogamente, a comparação da forma de ativação (catalisadores Cu1FA_r e Cu1FA) mostra que a auto-ativação aumenta sensivelmente a tendência à desativação por deposição de coque. Neste caso, o coque formado pelo catalisador Cu1FA também é constituído por material mais leve comparado ao catalisador Cu1FA_r, sendo oxidado em temperatura 14°C inferior.

Comparando o efeito do cobre sobre os catalisadores do grupo Fe-Al com os do grupo Fe-Si, observa-se que, em ambos, houve um aumento da atividade com a adição do cobre. No entanto, houve diferença quanto à sua influência sobre a seletividade. Os resultados controversos descritos na literatura (WAN *et al.*, 2008; DAVIS, 1999; BUKUR, MUKESH e PATEL, 1990) e os observados para os dois

grupos sugerem que o seu efeito é dependente da síntese e da composição do catalisador ao qual está sendo adicionado, além do tipo de reator (PFR ou CSTR) empregado nos testes.

4.3 Estudo de catalisadores do grupo Mg-Fe

Trabalho anterior realizado no ProCat/DEQUI (KRUSE e PEREZ-LOPEZ, 2008) mostrou que baixa acidez e elevadas áreas superficiais são obtidos pela coprecipitação de catalisadores Mg-Fe. No entanto, não há referências de testes com catalisadores semelhantes na síntese de Fischer-Tropsch, o que motivou a sua investigação neste trabalho.

A composição nominal molar e os resultados das medições de área específica pelo método B.E.T. das amostras Mg-Fe são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Composição nominal e área específica dos catalisadores do grupo Mg-Fe.

| Amostra | Composição nominal molar | | | | S_{BET} (m^2/g) |
|---------|--------------------------|----|----|----|--------------------------|
| | Co | Cu | Fe | Mg | |
| MF | 0 | 0 | 33 | 66 | 78 |
| CoMF | 11 | 0 | 33 | 55 | 111 |
| Cu1MF | 0 | 11 | 33 | 55 | 140 |
| Cu2MF | 0 | 22 | 33 | 44 | 135 |
| Cu3MF | 0 | 33 | 33 | 33 | 121 |

Ao contrário da amostra FA do grupo Fe-Al (Tabela 4.5), o catalisador MF possui uma combinação de metais bivalentes e trivalentes (Mg^{2+} e Fe^{3+}). Além disso, a presença do Mg, um metal alcalino terroso, diminui a acidez do material conferida pelo Fe, formando uma estrutura do tipo hidrotalcita, com maior área específica do que a obtida para a amostra FA. O valor de área específica medido para a amostra MF é muito próximo do verificado para catalisadores Mg75Fe25 (mol. %), calcinados em temperaturas próximas (CHOUDHARY, JHA e CHOUDHARI, 2005).

Como são formados óxidos mistos na estrutura da amostra MF, observa-se que a adição de outros metais bivalentes não modifica essa estrutura da mesma forma como ocorre nas amostras do grupo Fe-Al, proporcionando um aumento moderado na área específica. Por outro lado, a adição de maiores quantidades de cobre resulta na diminuição da área específica das amostras do grupo Mg-Fe, como revelam os valores das amostras Cu2MF e Cu3MF.

Os resultados de termogravimetria das amostras do grupo Mg-Fe são apresentadas na Figura 4.21. A perda de massa que ocorre em temperaturas até 190°C está associada à eliminação de água da intercamaçada, enquanto que os picos presentes na faixa de temperaturas entre 190 e 400°C se relacionam à decomposição dos compostos hidroxicarbonatos. Estes eventos são característicos de uma estrutura do tipo hidrotalcita (HT), que pode ser representada pela fórmula $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2](CO_3)_{x/2}.mH_2O$ (LOPEZ-SALINAS *et al.*, 1996). Assim, há o colapso da estrutura multicamadas da hidrotalcita em temperaturas até 400°C, resultando na formação dos óxidos mistos, coincidindo com o descrito por LOPEZ-SALINAS *et al.* (1996).

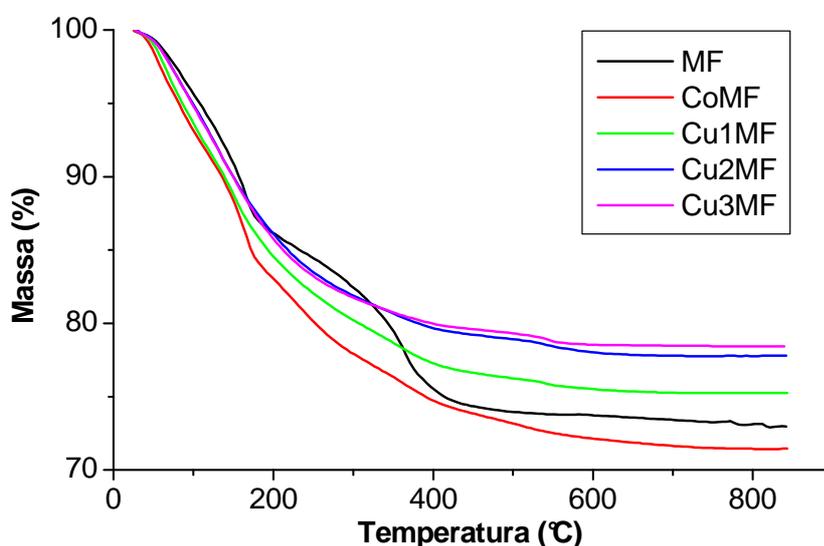


Figura 4.21: Curvas TGA das amostras do grupo Mg-Fe.

A variação percentual total de massa para as amostras do grupo Mg-Fe, as perdas percentuais de massa oscilaram entre 21,6% (Cu3MF) e 28,6% (CoMF).

As variações térmicas ocorridas durante as análises termogravimétricas para as amostras Mg-Fe são apresentadas na Figura 4.22.

A derivada da perda de massa (DTG) das amostras dos dois grupos é acompanhada por variações térmicas (DTA). A Figura 4.22 mostra que a amostra MF apresenta perdas de massa e variações endotérmicas mais facilmente perceptíveis quando comparada às demais amostras do grupo Mg-Fe. Para esta amostra, destaca-se um pico mais acentuado entre 150 e 200°C no perfil DTG acompanhado por um pico endotérmico no perfil DTA, relacionado à remoção da água da intercamada. Na faixa entre 250 e 400°C, há outro pico no perfil DTG e correspondente pico endotérmico no perfil DTA, associado à remoção dos hidróxidos e dos ânions (CO_3^{2-}) da estrutura. As transições endotérmicas observadas estão de acordo com o esperado para decomposição térmica de argilas aniônicas (VACCARI, 1998).

Entre 385 e 600°C, há dois picos exotérmicos possivelmente relacionados à cristalização ou a mudanças de fase. Por serem picos exotérmicos, não podem ser associados à decomposição de carbonatos residuais. O pico exotérmico em temperaturas mais altas apresentado pelas amostras contendo cobre é mais intenso. Uma possível hipótese para esta perda de massa seria a incorporação do cobre dentro da estrutura tipo hidrotalcita, promovendo uma maior interação dos íons carbonato com a estrutura óxida formada, sendo necessárias maiores temperaturas para sua decomposição (COELHO, 1994).

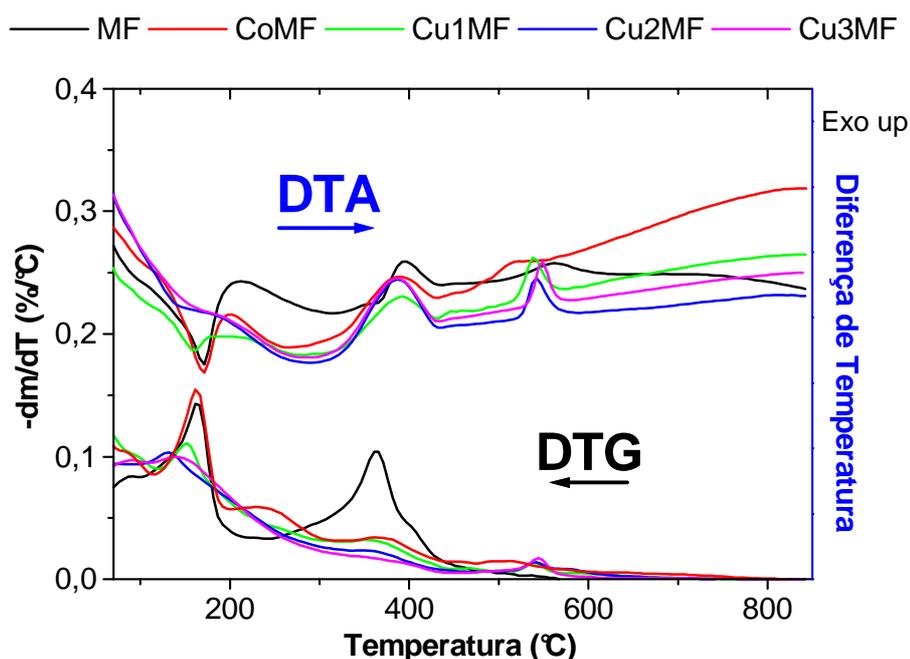


Figura 4.22: Derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras do grupo Mg-Fe.

A Figura 4.23 apresenta os picos de redução para as amostras Mg-Fe. Para a amostra MF, o consumo de H_2 na região entre 350 e 450°C provavelmente está relacionado à redução de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Acima de 450°C e até 700°C ocorre a passagem para estados de oxidação inferiores, mas não há evidência de passagem para a fase metálica (Fe^0).

A amostra CoMF apresenta perfil com o segundo pico mais definido. O primeiro é similar ao apresentado pela amostra MF na faixa 350 – 450°C, também relacionado à redução do óxido de ferro e do óxido de cobalto. Outras transformações envolvendo a redução do óxido de ferro e dos óxidos mistos de cobalto estão representadas no segundo pico, localizado entre 450 e 600°C.

Similarmente ao perfil observado para as amostras Cu-FA (Figura 4.14), as amostras Cu-MF apresentam um pico na faixa 150-215°C associado à redução de óxido de cobre e à redução Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , e outro entre 350 e 550°C relacionado às demais transformações envolvendo os óxidos de ferro e à redução dos óxidos mistos de cobre. A intensidade do primeiro pico de redução aumenta com o aumento do teor de cobre, comprovando que se relaciona à redução $CuO \rightarrow Cu^0$. Além disso, a temperatura em que ocorre a redução dos óxidos de ferro e dos óxidos mistos

diminui com o aumento do teor de cobre, relacionado ao fato do cobre facilitar a redução dos óxidos de ferro em temperaturas menores. Observa-se também que o pico de redução do óxido misto de Co (CoMF) ocorre em temperaturas maiores do que o pico de redução do óxido misto de Cu (Cu1MF).

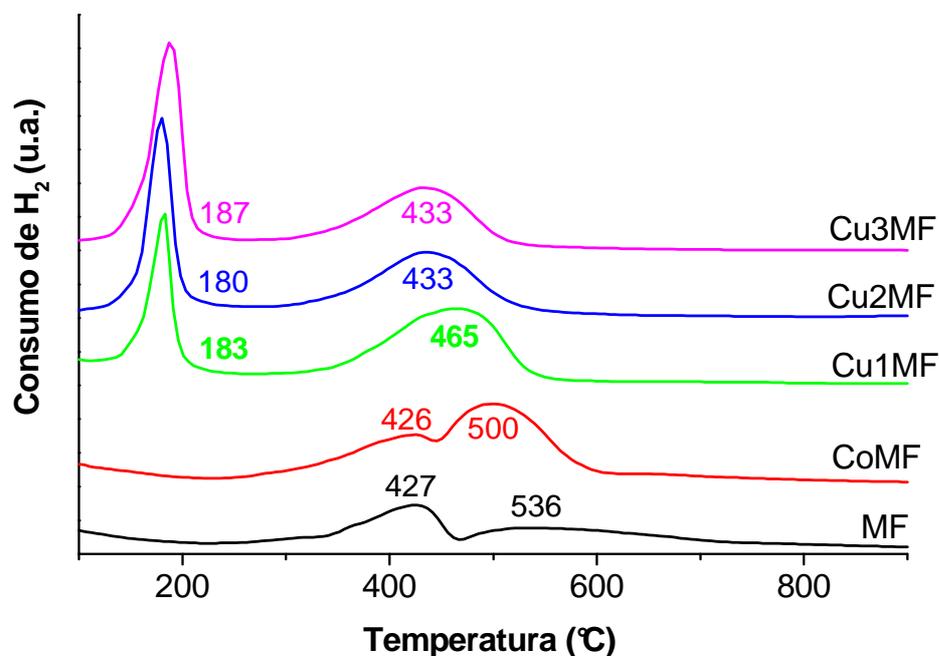


Figura 4.23: Perfis de TPR-H₂ das amostras do grupo Mg-Fe.

A Figura 4.24 apresenta os perfis de TPD dos catalisadores Mg-Fe. A amostra MF apresenta dois picos de maior intensidade, o que está de acordo com a alcalinidade conferida pela presença de Mg. A substituição parcial de Mg pelo terceiro metal diminui a intensidade dos picos, revelando que há diminuição do caráter básico das amostras.

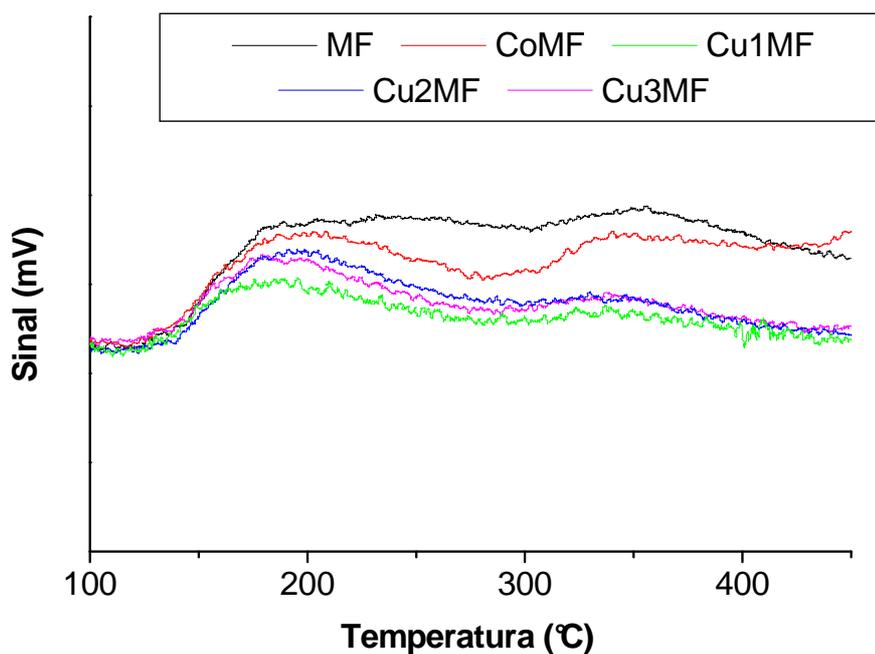


Figura 4.24: Perfis de TPD-CO₂ das amostras do grupo Mg-Fe.

Os difratogramas de amostras calcinadas e reduzidas são mostrados na Figura 4.25. O espectro XRD dos catalisadores confirma a estrutura pobremente cristalina (praticamente amorfa) e a alta dispersão das partículas sugeridas pelas medidas de área específica (Tabela 4.9). Por conseguinte, é difícil de identificar com precisão as diferentes fases cristalinas presentes devido à baixa intensidade dos picos.

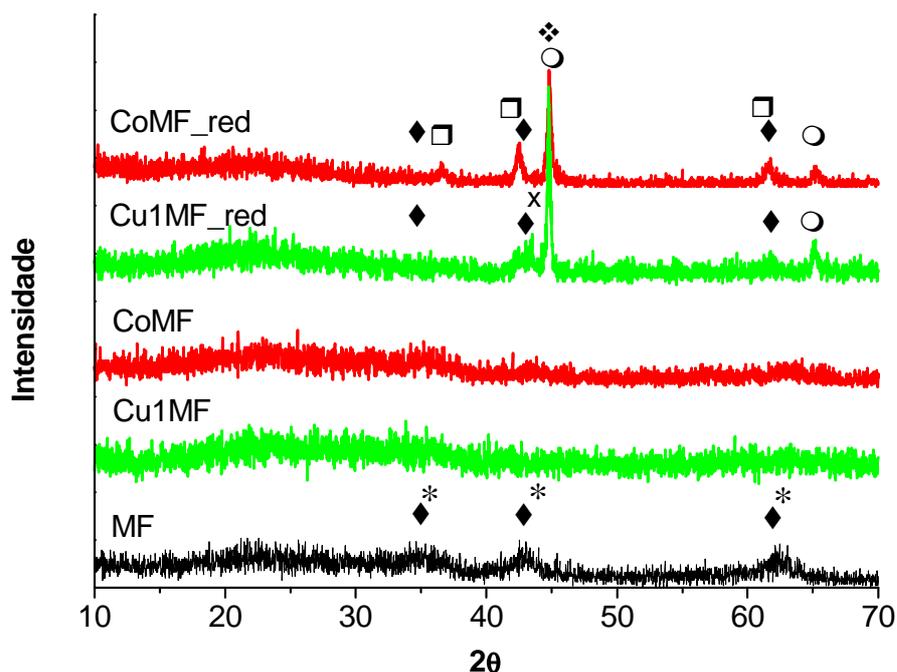


Figura 4.25: Difratogramas de raios-X (XRD) de amostras calcinadas (MF, Cu1MF e CoMF) e ativadas (Cu1MF e CoMF) do grupo Mg-Fe. As fases cristalinas identificadas são: ▼, MgFe_2O_4 e MgO ; *, Fe_2O_3 ; ○, Fe^0 ; x, Cu^0 ; □, Co_3O_4 ; ❖ Co^0 .

Nos difratogramas de XRD para o catalisador MF calcinado, foram detectados sinais atribuídos à fase hematita (Fe_2O_3). Sinais característicos de MgO e óxidos mistos de Mg-Fe também foram identificados, sugerindo alta dispersão destas fases no catalisador. Este difratograma é similar ao reportado para catalisadores Mg-Fe (CHOUDHARY, JHA e CHOUDHARI, 2005).

Os difratogramas das amostras CoMF e Cu1MF reduzidas apresentam um pico de maior intensidade no valor de 2θ de $44,8^\circ$ e outro menor em 65° , correspondentes à fase metálica do ferro (Fe^0). O catalisador Cu1MF reduzido apresenta um pico adicional no valor 2θ de $43,3^\circ$, correspondendo a Cu^0 . No espectro XRD da amostra CoMF reduzida, os picos em 2θ de $36,6^\circ$, $42,5^\circ$ e $61,7^\circ$ podem ser atribuídos ao óxido de cobalto Co_3O_4 . Também foi observada a presença de pico característico da fase metálica do cobalto (Co^0) no valor de 2θ de $44,6^\circ$, valor que coincide com o reportado por Li *et al.* (2009). A presença da fase metálica do cobalto sustenta a discussão dos resultados de TPR desta amostra (Figura 4.23), em que se atribuiu o pico de redução na faixa entre $350 - 450^\circ\text{C}$ à redução do óxido de cobalto e às transformações iniciais envolvendo óxidos de ferro. Picos de difração

característicos de MgO e MgFe_2O_4 também foram observados nos catalisadores reduzidos.

Assim como foi feito para a amostra Cu1FA, a amostra Cu1MF ativada com a própria mistura (auto-ativada) e após desativação em teste FTS auto-ativado também foi analisada por XRD, para investigar as fases formadas. Os diferentes difratogramas desta amostra são mostrados na Figura 4.26.

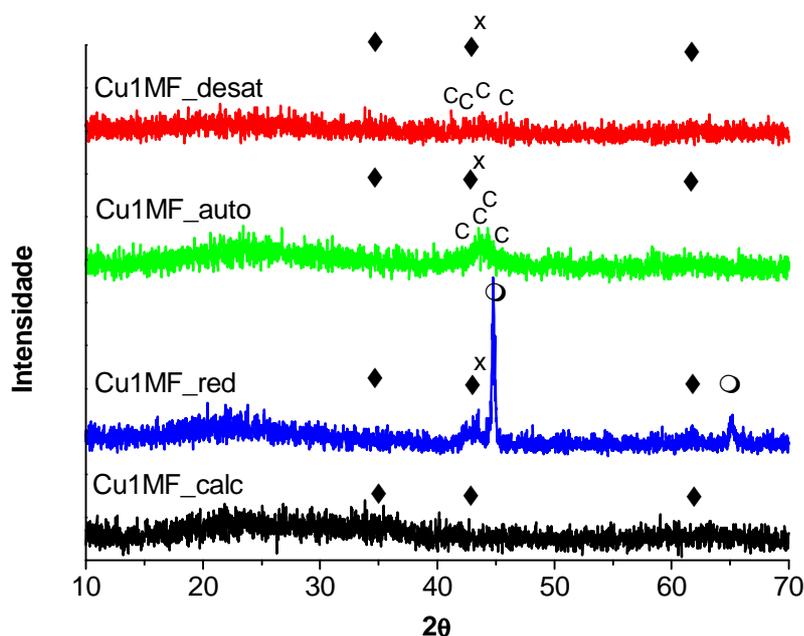


Figura 4.26: Difratogramas de raios-X (XRD) da amostra Cu1MF calcinada, ativada e desativada. As fases cristalinas identificadas são: ▼, MgFe_2O_4 e MgO ; *, Fe_2O_3 ; ○, Fe^0 ; x, Cu^0 ; C, Fe_xC .

A Figura 4.26 mostra que a redução mediante fluxo de H_2 origina a fase metálica do ferro na amostra Cu1MF, enquanto que a auto-ativação conduz à formação dos carbetos de ferro, da mesma forma que foi observada na amostra com alumínio Cu1FA (Figura 4.16). A amostra desativada apresenta difratograma muito próximo da amostra auto-ativada. Os picos atribuídos ao óxido de magnésio e ao óxido misto estão presentes em todos os difratogramas.

A Tabela 4.10 mostra os resultados de conversão e seletividade dos testes FTS para os catalisadores Mg-Fe.

Tabela 4.10: Conversão de CO e seletividade da reação após 6 h de reação dos catalisadores Mg-Fe a T = 300°C.

| Catalisador | Método de Ativação | Seletividade HC (%) | | | | X _{CO} (%) | S _{CO₂} (%) |
|-------------|-------------------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------|---------------------|---------------------------------|
| | | CH ₄ | C ₂ | C ₃ | C ₄₊ | | |
| MF | Fluxo de H ₂ | 67,4 | 21,9 | 10,7 | 0,0 | 5,4 | 59 |
| CoMF_r | Fluxo de H ₂ | 53,8 | 24,2 | 16,0 | 6,0 | 7,9 | 46 |
| Cu1MF_r | Fluxo de H ₂ | 59,3 | 22,6 | 12,8 | 5,3 | 7,0 | 41 |
| CoMF | Auto-ativada | 47,3 | 25,0 | 16,8 | 10,9 | 19,2 | 54 |
| Cu1MF | Auto-ativada | 60,3 | 20,8 | 12,1 | 6,8 | 17,8 | 43 |
| Cu2MF | Auto-ativada | 61,3 | 20,0 | 11,9 | 6,8 | 11,4 | 43 |
| Cu3MF | Auto-ativada | 70,7 | 15,7 | 7,7 | 5,9 | 8,6 | 45 |

Como mostram os resultados da Tabela 4.10, foi observado o efeito de melhoria de *performance* quando adicionados Cu e Co às amostras do grupo Mg-Fe, de forma similar ao observado para as amostras do grupo Fe-Al. No entanto, o catalisador CoMF_r, além da maior atividade, apresenta maior tendência à formação de cadeias mais longas do que o catalisador Cu1MF_r, mas maior seletividade para CO₂.

O percentual de produtos C₃₊ formados no decorrer da reação para as amostras Mg-Fe ativadas com H₂ é mostrado na Figura 4.27. A variabilidade dos produtos C₃₊ ao longo do tempo é próxima, não havendo estreitamento da faixa quando adicionados Cu e Co. No entanto, fica evidente a maior seletividade para C₃₊ para as amostras que contêm Cu e Co.

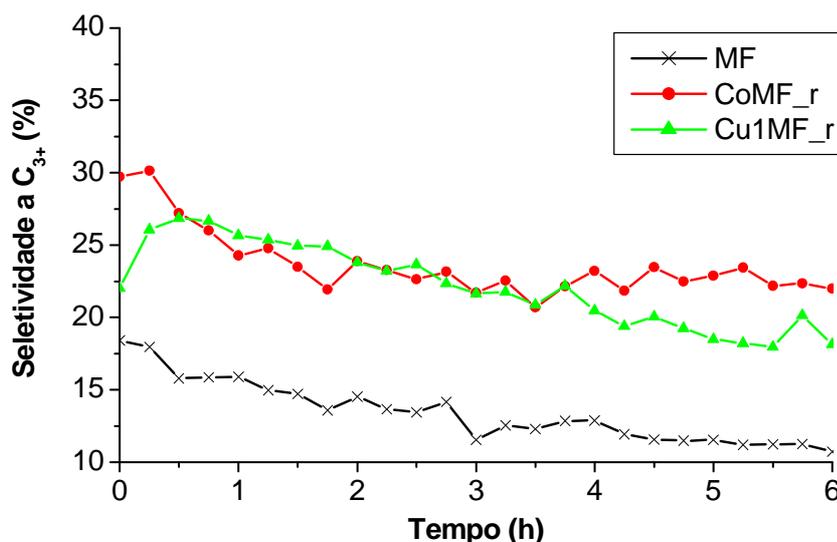


Figura 4.27: Variação da seletividade para C_{3+} com o tempo nos testes FTS dos catalisadores do grupo Mg-Fe ativados com H_2 .

O efeito da ativação com H_2 sobre os catalisadores Mg-Fe contendo Cu é verificado comparando os resultados dos catalisadores Cu1MF_r e Cu1MF. A Tabela 4.10 mostra que, apesar de o espectro dos produtos permanecer inalterado, a conversão de CO aumenta com a auto-ativação, a qual pode ser atribuída à formação dos carbetos de ferro (Figura 4.26). No entanto, há um aumento da conversão de CO a CO_2 com a auto-ativação. A faixa de variação da seletividade para C_{3+} também é maior para o catalisador Cu1MF, como pode ser visto na Figura 4.28.

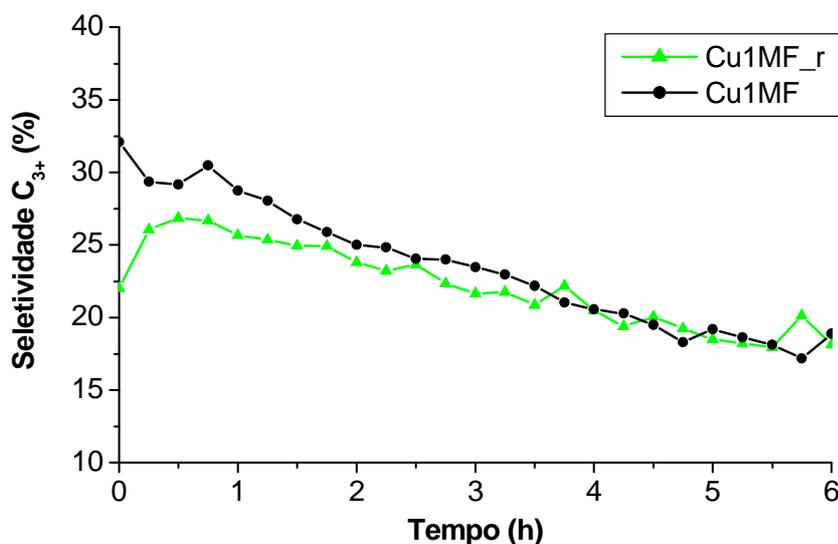


Figura 4.28: Efeito da ativação sobre a seletividade da reação FTS dos catalisadores Cu1MF.

O mesmo efeito de aumento da conversão de CO e um significativo aumento da seletividade para CO₂ é observado comparando os resultados dos catalisadores CoMF e CoMF_r. Adicionalmente, a auto-ativação aumentou a seletividade para os produtos com cadeias mais longas, diferindo do comportamento apresentado pela amostra Cu1MF no que se refere à seletividade para hidrocarbonetos.

Os resultados das reações auto-ativadas envolvendo os catalisadores Mg-Fe com diferentes quantidades de cobre revelam que o aumento do teor de Cu prejudica tanto a conversão de CO quanto a seletividade da reação para C₃ e para C₄₊, havendo a formação de cadeias menores (Tabela 4.10). Neste grupo, a seletividade para CO₂ é aumentada, significando uma menor seletividade para os hidrocarbonetos associada a uma elevação no teor de cobre. A baixa estabilidade térmica de amostras à base de ferro com elevados teores de cobre, verificada por Kruse e Perez-Lopez (2008) e mostrada no Apêndice C, justificam o pior desempenho das amostras Cu2MF e Cu3MF. Esse resultado provavelmente relaciona-se à formação de maiores agregados com a adição de altos teores de cobre e à sinterização do cobre, cuja redução ocorre em baixas temperaturas (Figura 4.23).

A variação da seletividade para os produtos C₃₊ durante os ensaios de atividade catalítica das amostras auto-ativadas do grupo Mg-Fe contendo cobre é mostrada na Figura 4.29. O gráfico mostra que, apesar de as amostras Mg-Fe com diferentes teores de cobre inicialmente possuírem seletividade para C₃₊ semelhante, a seletividade da amostra Cu3MF é prejudicada sensivelmente após 2 h de reação. Dessa forma, o intervalo de variação da seletividade para esta amostra é elevado, sugerindo que o desempenho das amostras com maior teor de cobre é comprometido em períodos iniciais dos testes.

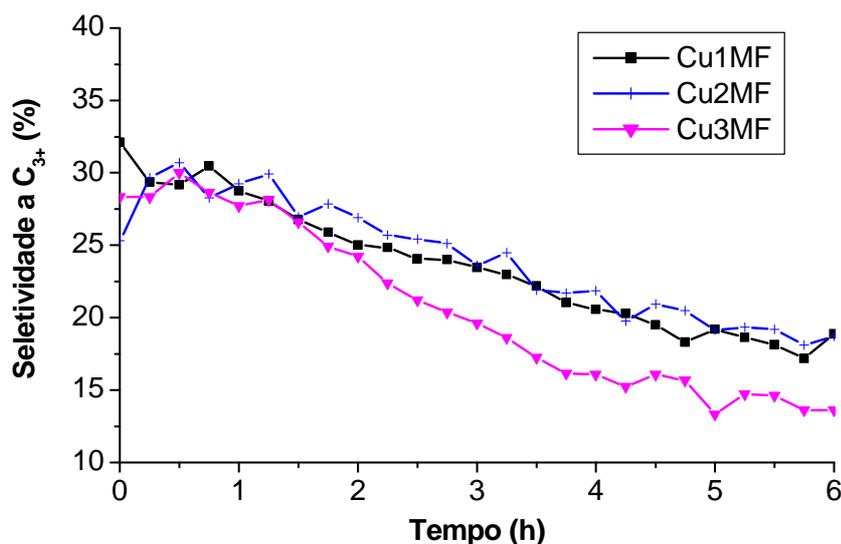


Figura 4.29: Variação da seletividade para C_{3+} com o tempo nos testes FTS dos catalisadores do grupo Mg-Fe auto-ativados contendo diferentes teores de cobre.

Após os testes, os catalisadores desativados foram analisados por TPO-DTA. O resumo dos resultados quantitativos obtidos nos ensaios de TPO-DTA é apresentado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultados quantitativos obtidos nos ensaios de TPO-DTA associados à reoxidação (Δm_R) e à combustão de coque ($-\Delta m_C$ e T_C) dos catalisadores Mg-Fe.

| Catalisador | Δm_R^a (%) | $(-\Delta m_C)^a$ (%) | T_C^b ($^{\circ}C$) |
|-------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|
| MF | 3,1 | 1,5 | 405 |
| CoMF_r | 9,3 | 2,4 | 405 |
| Cu1MF_r | 15,9 | 0,1 | 387 |
| CoMF | 5,5 | 8,3 | 370 |
| Cu1MF | 17,2 | 10,3 | 363 |
| Cu2MF | 14,5 | 4,6 | 391 |
| Cu3MF | 7,9 | 1,4 | 403 |

^a Variação percentual de massa devido à reoxidação (Δm_R) e à combustão de coque ($-\Delta m_C$).

^b Temperatura em que há o máximo do pico de variação térmica associada à combustão de coque.

Quanto aos resultados de reoxidação, a Tabela 4.11 mostra um aumento na disponibilidade de sítios ativos na ordem MF < CoMF_r < Cu1MF_r para os catalisadores reduzidos e CoMF < Cu3MF < Cu2MF < Cu1MF para os catalisadores auto-ativados. Os valores de ganho percentual de massa também revelam que há

um decréscimo na disponibilidade dos sítios ativos após a reação quando a amostra CoMF é auto-ativada, enquanto se verifica o contrário para a amostra Cu1MF.

A Tabela 4.11 também mostra resultados relativos à combustão de coque. Analisando o comportamento dos catalisadores reduzidos em H₂, observa-se que, associada à maior conversão de CO do catalisador CoMF_r, há uma maior formação de coque sobre a superfície. O catalisador Cu1MF_r, o qual também tinha apresentado melhor desempenho que o catalisador MF, formou uma quantidade muito pequena de coque, além de o material depositado ser mais facilmente oxidado (menor T_c).

Nota-se também que, para as amostras CoMF e Cu1MF, a auto-ativação faz aumentar a tendência à desativação por deposição de coque, mas o coque formado é oxidado em temperaturas mais baixas. Para as amostras contendo cobre, o aumento do teor de cobre diminui a formação de coque, o que está associado à menor atividade, embora a queima do coque ocorra em temperaturas maiores.

4.3.1 Efeito da temperatura da reação sobre o desempenho catalítico

Sabe-se que a operação em baixas temperaturas desloca a seletividade para produtos com maior cadeia carbônica, uma vez que a etapa de propagação é favorecida nesta condição. Para avaliar o efeito da temperatura sobre a FTS, foi realizado um teste adicional a 280°C com o catalisador Cu1MF auto-ativado, sendo mantidas as demais condições reacionais. A Figura 4.30 reproduz os resultados dos testes deste catalisador nas diferentes temperaturas.

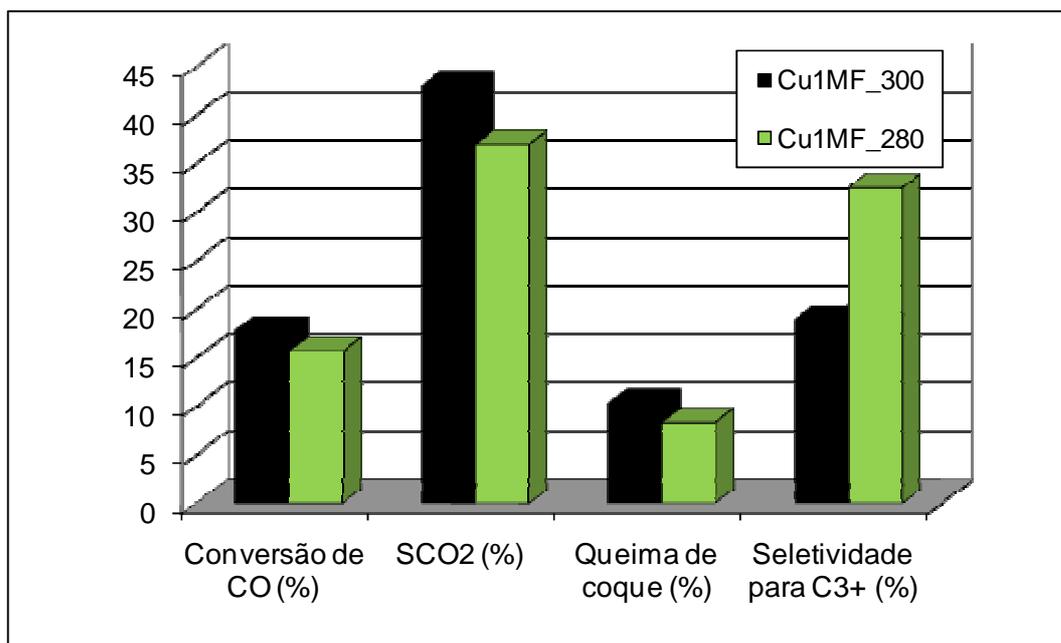


Figura 4.30: Conversão de CO (%), seletividade para CO₂ (%), queima de coque (- Δm_C) (%) e seletividade para C₃₊ (%) dos catalisadores auto-ativados Cu1MF testados em T = 300°C e em T = 280°C (P = 0.18 MPa e H₂/CO = 2.0).

Apesar de apresentar menor valor de conversão de CO, a amostra Cu1MF testada a 280°C apresentou menor seletividade para CO₂, menor formação de coque, melhor distribuição dos produtos formados e, portanto, resultados mais interessantes. O fenômeno de sinterização discutido anteriormente e reportado por Kruse e Perez-Lopez (2008), além da baixa formação de coque devido à menor temperatura diminuem o bloqueio dos sítios ativos, o que provavelmente explica a melhor *performance* do catalisador testado a 280°C.

O perfil obtido nos ensaios de TPO-DTA para estes últimos testes é apresentado na Figura 4.31. A quantidade de sítios ativos que permanece após o teste do catalisador Cu1MF a 280°C é inferior ao do catalisador testado em temperatura maior. Também se observa que o ponto de máximo do pico de variação térmica associado à combustão é deslocado para temperaturas maiores quando a amostra Cu1MF é testada a 280°C, implicando na formação de um coque mais pesado.

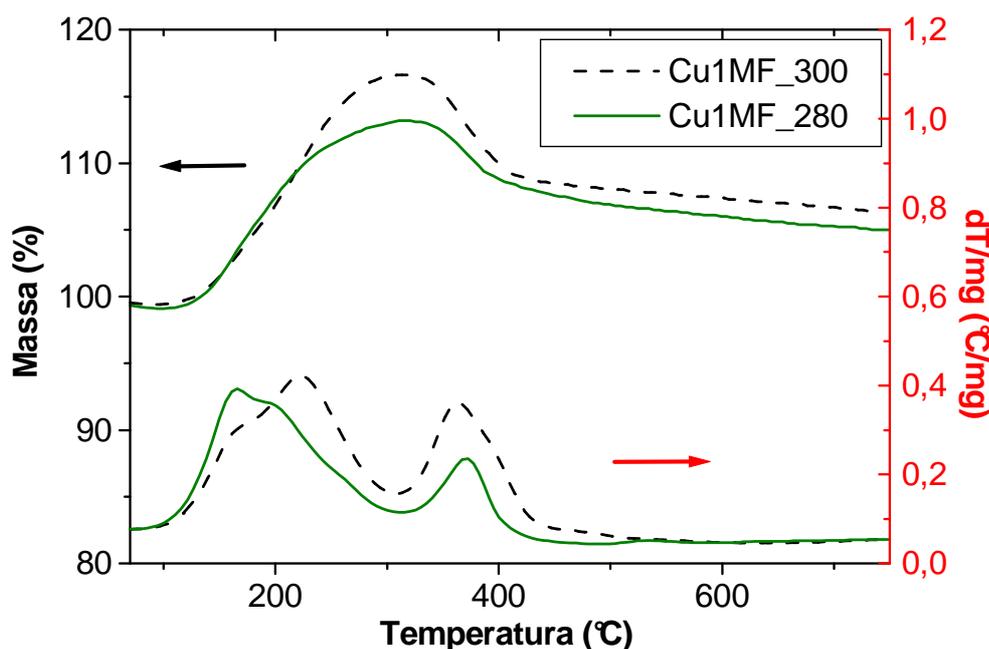


Figura 4.31: Perfis de TPO-DTA dos catalisadores Cu1MF auto-ativados testados em $T = 300^{\circ}\text{C}$ e em $T = 280^{\circ}\text{C}$.

4.3.2 Comparação dos catalisadores Fe-Al e Mg-Fe

Ambos os grupos apresentam um aumento na área específica quando há a adição de um terceiro metal. Este aumento é mais significativo para as amostras do grupo Fe-Al, pois a adição do metal bivalente possibilita a formação de óxidos mistos, modificando consideravelmente a sua estrutura. A sua adição às amostras Mg-Fe não ocasiona a mesma mudança por já existir, em sua composição, a combinação de metais M^{II} e M^{III} .

Os perfis de TPD- CO_2 revelam um aumento na alcalinidade dos catalisadores Fe-Al com a adição do terceiro metal, enquanto que observa-se uma diminuição no caráter alcalino dos catalisadores Mg-Fe.

Comparando os resultados de seletividade dos catalisadores dos grupos Fe-Al e Mg-Fe, o grupo Fe-Al apresenta uma maior tendência à formação de cadeias carbônicas mais longas.

Em relação à atividade, o grupo Fe-Al apresenta conversões de CO próximas das obtidas pelo grupo Mg-Fe, à exceção das amostras auto-ativadas contendo Cu. Neste último conjunto de amostras, as do grupo Fe-Al apresentam conversões de CO maiores. No entanto, parte desta maior atividade está associada à indesejada formação de maior quantidade de material carbonáceo em sua superfície. Assim, os dados de TPO-DTA também sugerem uma maior tendência à desativação por deposição de coque para as amostras Fe-Al, justificada pela maior acidez que apresentam.

A ativação com H₂ das amostras dos dois grupos contendo Cu resulta na sinterização deste metal, comprometendo seu desempenho. O Cu é o metal mais afetado pela sinterização por reduzir em faixa de temperatura inferior à própria temperatura da reação, conforme mostrado pelos perfis de TPR-H₂. No entanto, o melhor desempenho dos catalisadores auto-ativados com a própria mistura também pode ser atribuído à diferente ativação dos precursores catalíticos, havendo possivelmente a formação de outras fases ativas envolvendo o ferro.

O aumento do teor de cobre prejudica a seletividade da reação para os dois grupos e também compromete a sua atividade. O aumento do teor de cobre fornece piores resultados catalíticos para os catalisadores Mg-Fe, resultando inclusive na diminuição da área específica.

Os resultados de conversão e seletividade da reação conduzida a pressões moderadas no presente trabalho não podem ser comparados aos obtidos para testes efetuados a elevadas pressões. Com efeito, a literatura mostra que testes realizados em maiores pressões aumentam a conversão de CO, a taxa da reação FT e diminuem a taxa de formação de coque. Além disso, provocam um aumento na probabilidade de crescimento de cadeias (α), deslocando sensivelmente o espectro de produtos para a formação de compostos mais pesados (DRY, 2002). No entanto, os testes feitos neste trabalho fornecem valores qualitativos, cuja comparação permite apontar tendências extrapoláveis às demais condições.

Assim como reportado por Pansanga *et al.* (2007) para testes FTS conduzidos em condições similares, não foi observada a formação de produtos

oxigenados pelo fato de estes compostos não serem os principais produtos obtidos por esta técnica e devido às baixas conversões obtidas.

4.4 Estabilidade e regeneração de catalisadores contendo cobre

Os testes de estabilidade térmica tipicamente consistem no acompanhamento da atividade do catalisador ao longo do tempo. Amostras contendo cobre dos três grupos de catalisadores estudados (Cu1FA, Cu1MF e CFS_Na1) foram submetidas a testes de estabilidade auto-ativados feitos nas mesmas condições adotadas anteriormente, com reação a 300°C por 10 horas. Os resultados são mostrados na Figura 4.32.

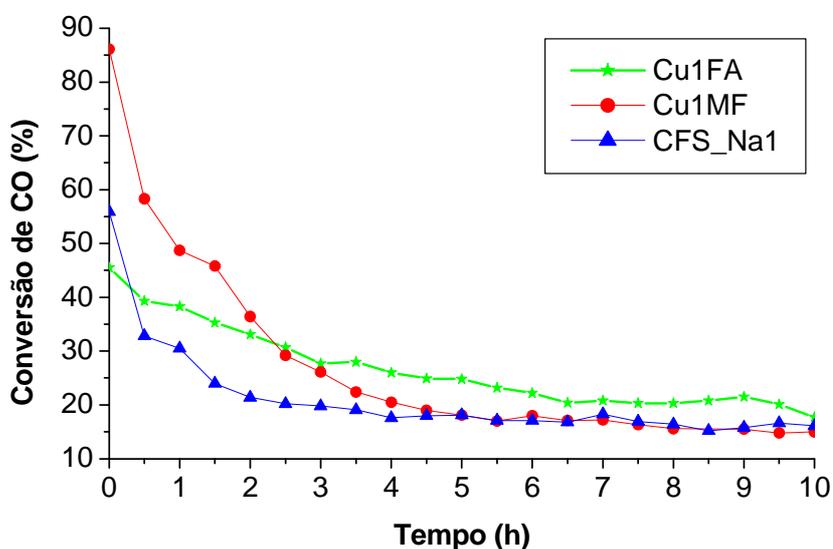


Figura 4.32: Variação da conversão de CO a 300°C ao longo do tempo para os catalisadores auto-ativados CFS_Na1, Cu1FA e Cu1MF.

O catalisador Cu1MF apresenta uma elevada atividade inicial. No entanto, há uma queda acentuada na atividade nas primeiras horas de reação de tal forma que, após 2,5 h de teste, a conversão de CO passa a ser inferior a apresentada pelo catalisador Cu1FA. Assim como observado para a amostra CFS_Na1, a atividade do

catalisador Cu1MF pouco se altera após 5 horas de teste, apresentando uma tendência bem definida. Os valores de conversão de CO destes dois catalisadores são muito próximos (15-16%).

O comportamento do catalisador Cu1FA mostrado na Figura 4.32 difere dos demais. Apesar de possuir uma atividade inicial inferior, esta amostra passa a apresentar conversões de CO maiores do que as demais transcorridas 2,5 horas de teste. A comparação dos perfis de TPR das amostras mostra que este comportamento pode ser atribuído à maior temperatura de redução requerida pela amostra Cu1FA, indicando que a ativação continua durante a reação. O valor de conversão de monóxido de carbono aponta para um valor constante após 6 horas de reação.

Na sequência, o catalisador Cu1FA foi submetido a ciclos de reação-regeneração consecutivos. A temperatura da regeneração (400°C) foi adotada a partir dos resultados de TPO-DTA já discutidos neste capítulo (Figura 4.20). Os resultados dos testes de atividade são apresentados na Figura 4.33.

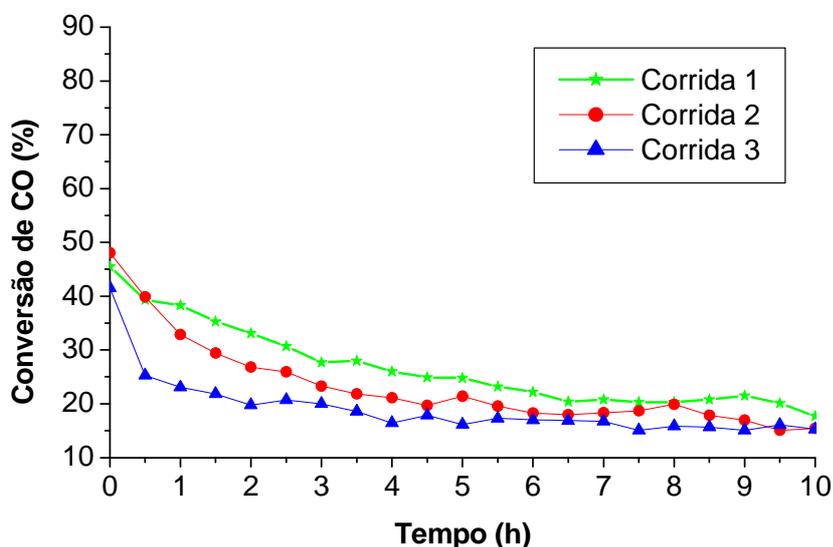


Figura 4.33: Variação da conversão de CO a 300°C ao longo do tempo para o catalisador auto-ativado Cu1FA após 3 ciclos de regeneração.

Os resultados mostram que há uma queda na atividade após cada ciclo de regeneração. Essa diminuição da atividade é relacionada à deposição de coque e à ocorrência da sinterização, a qual é mais severa conforme a maior exposição às

altas temperaturas, conforme mostram os resultados de Kruse e Perez-Lopez (2008) (Figura C.3). Outro fator importante a ser considerado é o de que nem todo o coque é oxidado na temperatura em que foi feita a regeneração, conforme mostram os resultados de TPO-DTA mostrados na Figura 4.20. Para a combustão de maior percentual do material depositado na superfície, seriam necessárias temperaturas mais elevadas, o que acarretaria a maior reoxidação da fase metálica, prejudicando em muito a sua atividade. Dessa forma, há um compromisso entre estes dois fatores para determinar a melhor condição do tratamento regenerativo. Como alternativa, seria possível conduzir o tratamento com menores temperaturas em um tempo maior, podendo ser diminuída a taxa de aquecimento ou mantida por maior tempo no valor final de temperatura.

A Tabela 4.12 mostra as faixas de temperatura em que ocorrem picos de consumo de O_2 durante os ciclos de regeneração do catalisador Cu1FA auto-ativado. As temperaturas em que ocorrem os picos não coincidem necessariamente com os resultados de TPO-DTA devido à taxa de aquecimento adotada ser de apenas $2^{\circ}C.min^{-1}$, bastante inferior aos $10^{\circ}C.min^{-1}$ usados na caracterização do carbono por TPO.

Tabela 4.12: Faixas de temperatura em que ocorrem os picos de consumo de O_2 durante os 3 ciclos de regeneração para a amostra Cu1FA auto-ativada.

| Ciclo | Faixa de temperatura do primeiro pico ($^{\circ}C$) | Faixa de temperatura do segundo pico ($^{\circ}C$) |
|----------------------------|---|--|
| 1 ^o Regeneração | 219 - 311 | 311 - 400 |
| 2 ^o Regeneração | 256 - 316 | 316 - 400 |
| 3 ^o Regeneração | 277 - 340 | 340 - 400 |

Dois picos de consumo de O_2 são observados na Tabela 4.12. O pico que ocorre em temperaturas mais baixas é atribuído à reoxidação da fase metálica do catalisador. Logo após a reoxidação, ocorre um pico em faixa de temperatura maior, o qual se estende até a temperatura final da regeneração ($400^{\circ}C$), correspondente à combustão do coque. As faixas de temperatura e os fenômenos a elas atribuídos estão de acordo com o observado na TPO-DTA deste catalisador desativado testado por 6h (Figura 4.20).

Outrossim, a faixa de temperatura em que ocorre a combustão do coque se desloca na direção de temperaturas maiores à medida que aumentam os ciclos de regeneração. Esse resultado mostra que as últimas corridas do catalisador Cu1FA formam coques mais pesados, dificultando cada vez mais a regeneração.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Este capítulo resume os principais resultados obtidos empregando a metodologia experimental descrita no Capítulo 3. Também são sugeridos trabalhos futuros que podem ser conduzidos explorando e complementando o que foi apresentado nesta dissertação.

5.1 Conclusões

O presente trabalho teve por objetivo a investigação de diferentes catalisadores à base de ferro, desde a sua preparação, caracterização até o seu desempenho na Síntese de Fischer-Tropsch. A abordagem incluiu o estudo da influência da temperatura, de parâmetros de síntese e do efeito da adição de cobalto e cobre a diferentes grupos de catalisadores co-precipitados sobre o desempenho catalítico.

Além do aumento da atividade, a elevação da temperatura da reação dos catalisadores Fe-Si ocasiona maior seletividade para CO₂, maior razão

olefina/parafina, maior formação de coque e menor tendência à formação de produtos mais pesados.

A adição de cobre às amostras Fe-Si aumenta a área específica, a atividade da reação FTS e diminui a seletividade para CO₂. Entretanto, é observada uma menor razão olefina/parafina e um aumento na tendência à desativação por deposição de coque, bem como a distribuição dos produtos é prejudicada.

Nas condições empregadas, não foi possível observar efeitos acentuados do tempo de cristalização e do agente precipitante sobre o desempenho catalítico das amostras Fe-Si contendo cobre. A área específica e a atividade dos catalisadores aumenta na ordem CFS_Na1 < CFS_Kf < CFS_A. O tratamento térmico realizado em atmosfera estagnada compromete o catalisador.

Para os catalisadores Fe-Al foi verificado um aumento significativo em sua área específica quando há adição de um terceiro metal (cobre e cobalto). Os perfis de TPD-CO₂ revelam que há um aumento do caráter alcalino do catalisador quando adicionado o terceiro metal.

Nos testes de atividade, verifica-se um sensível deslocamento para formação de produtos com cadeias carbônicas mais longas e uma diminuição da seletividade para CO₂ quando há a substituição parcial de ferro pelo terceiro metal (Cu e Co).

A ativação feita com a própria mistura reacional propicia melhor desempenho catalítico, devido à formação da fase carbeta de ferro, como mostra a análise XRD. Além disso, observa-se que a ativação com H₂ da amostra contendo Cu resulta na sinterização deste metal, pelo fato deste metal reduzir em baixas temperaturas, conforme mostrado pelos perfis de TPR.

O aumento do teor de cobre prejudica a seletividade e a atividade da reação FTS das amostras Fe-Al, embora aumente a área específica.

O catalisador MF apresenta maior área específica comparado à amostra FA. No entanto, observa-se apenas um moderado aumento em sua área específica com a adição do terceiro metal às amostras Mg-Fe. Além disso, o caráter alcalino do catalisador Mg-Fe diminui com a substituição parcial de Mg por Cu ou Co, conforme revelam os perfis TPD-CO₂.

Nos testes de atividade na FTS, similarmente ao observado para os catalisadores do grupo Fe-Al, há um sensível deslocamento do espectro de produtos para cadeias maiores e uma diminuição da seletividade para CO₂ com a adição do terceiro metal às amostras Mg-Fe.

A auto-ativação também propicia a formação de carbetos de ferro, fornecendo melhores resultados nos testes catalíticos das amostras Mg-Fe comparada à ativação feita em H₂.

O aumento do teor de cobre prejudica sensivelmente a seletividade e a atividade das amostras Mg-Fe. A área específica diminui com o aumento do teor de cobre para este grupo de catalisadores.

As amostras do grupo Fe-Al apresentam seletividade para produtos com maiores cadeias quando comparada às amostras do grupo Mg-Fe. Em relação à atividade, apresentam valores próximos, excetuando as amostras auto-ativadas contendo Cu. Nestas, as amostras do grupo Fe-Al apresentaram valores mais elevados.

Comparando os resultados dos testes FTS dos catalisadores Fe-Si com Fe-Al e Mg-Fe, o primeiro apresenta melhor resultado da amostra base. Entretanto, os últimos apresentam o melhor desempenho quando adicionado o terceiro metal.

Os resultados de TPO-DTA indicam que as amostras do grupo Fe-Al, devido à maior acidez que apresentam, formam maior quantidade de material carbonáceo em sua superfície, sugerindo uma maior tendência à desativação por deposição de coque.

Testes de estabilidade térmica mostram que os catalisadores auto-ativados contendo moderados teores de cobre atingem uma conversão estável passadas 6 horas de reação FTS, sendo que o catalisador Cu1FA apresenta os maiores valores de conversão de CO.

Há uma contínua perda de atividade observada para o catalisador Cu1FA após cada ciclo de regeneração com ar sintético, associada à sinterização e à remoção apenas parcial do coque. Os ensaios de regeneração mostram que

material carbonáceo mais pesado é formado após cada ciclo de regeneração-reação, tornando as regenerações posteriores mais críticas.

5.2 Sugestões para futuros trabalhos

Para dar continuidade a este trabalho, são sugeridas as propostas enumeradas abaixo:

1. Realizar testes FTS com pressões elevadas para poder comparar quantitativamente os resultados com os obtidos na literatura para outros catalisadores.
2. Utilizar outras técnicas para caracterização dos catalisadores desenvolvidos. A aplicação de ensaios complementares pode fornecer informações adicionais que ajudem na elucidação dos fenômenos associados à *performance* das amostras nos testes de atividade.
3. Investigação do impacto de outras variáveis do processo de síntese dos catalisadores co-precipitados sobre as suas características e sobre seu desempenho na reação estudada. O método de síntese adotado é bastante flexível, permite modificar variáveis na busca por um material mais interessante. Variáveis tais como pH e temperatura da precipitação destes materiais não foram estudadas.

Referências Bibliográficas

ALI, S.; CHEN, B.; GOODWIN JR., J.G. **Zr promotion of Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch Synthesis.** Journal of Catalysis, v. 157, p. 35-41, 1995.

AN, T.; LIU, J.; LI, G.; ZHANG, S.; ZHAO, H.; ZENG, X.; SHENG, G.; FU, J. **Structural and photocatalytic degradation characteristics of hydrothermally treated mesoporous TiO₂.** Applied Catalysis A: General, v. 350, p. 237-243, 2008.

AN, X.; WU, B.; HOU, W.; WAN, H.; TAO, Z.; LI, T.; ZHANG, Z.; XIANG, H.; LI, Y.; XU, B.; YI, F. **The negative effect of residual sodium on iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 263, p. 266-272, 2007.

ARMOR, J.N. **The multiple roles for catalysis in the production of H₂.** Applied Catalysis A: General, v. 176, p. 159-176, 1999.

AZAMBUJA, C.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Preparação e caracterização de catalisadores à base de Fe-Al e Co-Al.** In: 14° Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, 2007, **Anais.**

BAE, J.W.; PARK, S.-J.; KANG, S.-H.; LEE, Y.-J.; JUN, K.-W.; RHEE, Y.-W. **Effect of Cu content on the bifunctional Fischer-Tropsch Fe-Cu-K/ZSM5 catalyst.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 15, p. 798-802, 2009.

BAHOME, M.C.; JEWELL, L.L.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; COVILLE, N.J. **Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes**. Applied Catalysis A: General, v. 287, p. 60-67, 2005.

BAHOME, M.C.; JEWELL, L.L.; PADAYACHY, K.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; DATYE, A.K.; COVILLE, N.J. **Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer–Tropsch synthesis**. Applied Catalysis A: General, v. 328, p. 243-251, 2007.

BOTES, F.G. **Water–gas-shift kinetics in the iron-based low-temperature Fischer–Tropsch synthesis**. Applied Catalysis A: General, v. 328, p. 237-242, 2007.

BUKUR, D.B.; MUKESH, D.; PATEL, S.A. **Promoter effects on precipitated iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 29, p. 194-204, 1990.

CAI, Q.; LI, J. **Catalytic properties of the Ru promoted Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis**. Catalysis Communications, v. 9, p. 2003-2006, 2008.

CASSINELLI, W.H. **Catalisadores de Pd Suportados em La₂O₃-Al₂O₃ para a Reforma do Metano: Influência do La na Estrutura Superficial, Atividade e Seletividade**. São Carlos: UFSCar, 2006. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2006.

CHO, K.M.; PARK, S.; SEO, J.G.; YOUN, M.H.; NAM, I.; BAECK, S.-H.; CHUNG, J.S.; JUN, K.-W.; SONG, I.K. **Effect of calcination temperature of alumina supports on the wax hydrocracking performance of Pd-loaded mesoporous alumina xerogel catalysts for the production of middle distillate**. Chemical Engineering Journal, v. 146, p. 307-314, 2009.

CHOUDHARY, V.R., JHA, R., CHOUDHARI, P.A. **Highly active and reusable catalyst from Fe-Mg-hydrotalcite anionic clay for Friedel–Crafts type benzylation reactions**. Journal of Chemical Sciences, v. 117, n^o 6, p. 635-639, 2005.

COELHO, M.G. **Influência do íon trivalente nas propriedades catalíticas do sistema Cu/Zn/M (M = Al ou Cr) para as reações de hidrogenação do monóxido**

de carbono e transformação do etanol. São Carlos: UFSCar, 1994. Tese, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 1994.

DALAI, A.K.; DAVIS, B.H. **Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 348, p. 1-15, 2008.

DAVIS, B.H. **Fischer–Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts.** Catalysis Today, v. 141, p. 25-33, 2009.

DAVIS, B.H. **Technology development for iron Fischer-Tropsch catalysis - Contract No. DE-AC22-94PC94055,** Final Report, 1999.

DE HAAN, R.; JOORST, G.; MOKOENA, E.; NIKOLAIDES, C.P. **Non-sulfided nickel supported on silicated alumina as catalyst for the hydrocracking of n-hexadecane and of iron-based Fischer-Tropsch wax.** Applied Catalysis A: General, v. 327, p. 247-254, 2007.

DE KLERK, A. **Hydroprocessing peculiarities of Fischer–Tropsch syncrude.** Catalysis Today, v. 130, p. 439-445, 2008.

DING, M.; YANG, Y.; WU, B.; XU, J.; ZHANG, C.; XIANG, H.; LI, Y. **Study of phase transformation and catalytic performance on precipitated iron-based catalyst for Fischer–Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 303, p. 65-71, 2009.

DING, M.; YANG, Y.; XU, J.; TAO, Z.; WANG, H.; WANG, H.; XIANG, H.; LI, Y. **Effect of reduction pressure on precipitated potassium promoted iron–manganese catalyst for Fischer–Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 345, p. 176-184, 2008.

DLAMINI, H.; MOTJOPE, T.; JOORST, G.; TER STEGE, G.; MDLELENI, M. **Changes in physico-chemical properties of iron-based Fischer–Tropsch catalyst induced by SiO₂ addition.** Catalysis Letters, v. 78, p. 201-207, 2002.

DRY, M. E. **The Fischer–Tropsch process: 1950–2000.** *Catalysis Today*, v. 71, p. 227–241, 2002.

DRY, M. E.; OOSTHUIZEN, G.J. **The correlation between catalyst surface basicity and hydrocarbon selectivity in the Fischer-Tropsch synthesis.** *Journal of Catalysis*, v. 11, p. 18-24, 1968.

DUPAIN, X.; KRUL, R.A.; SCHAUVERIEN, C.J.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J.A. **Production of clean transportation fuels and lower olefins from Fischer-Tropsch Synthesis waxes under fluid catalytic cracking conditions The potential of highly paraffinic feedstocks for FCC.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 277-295, 2006.

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

FEIO, L.S.F.; HORI, C.E.; MATTOS, L.V.; ZANCHET, D.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C. **Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂–Al₂O₃ catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 348, p. 183-192, 2008.

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

GASNET. **O Gás: a matéria prima.** Disponível em <http://www.gasnet.com.br/novo_gasnatural/materia_completa.asp> Acesso em: 10 out. 2008.

GEERLINGS, J.J.C.; WILSON, J.H.; KRAMER, G.J.; KUIPERS, H.P.C.E.; HOEK, A.; HUISMAN, H.M. **Fischer–Tropsch technology—from active site to commercial process.** *Applied Catalysis A: General*, v. 186, p. 27-40, 1999.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach.** 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

HAYAKAWA, H.; TANAKA, H.; FUJIMOTO, K. **Studies on catalytic performance of precipitated iron/silica catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 328, p. 117-123, 2007.

HAYAKAWA, H.; TANAKA, H.; FUJIMOTO, K. **Studies on precipitated iron catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 310, p. 24-30, 2006.

HERRANZ, T.; ROJAS, S.; PÉREZ-ALONSO, F.J.; OJEDA, M.; TERREROS, P.; FIERRO, J.L.G. **Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas.** Journal of Catalysis, v. 236, p. 199-211, 2006.

HOLGADO, M.J.; RIVES, V.; SAN ROMÁN, M.S. **Characterization of Ni–Mg–Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene.** Applied Catalysis A: General, v. 214, p. 219-228, 2001.

JALAMA, K.; COVILLE, N.J.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; JEWELL, L.L. **Effect of cobalt carboxylate precursor chain length on Fischer-Tropsch cobalt/alumina catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 326, p. 164-172, 2007.

KHASSIN, A.A.; YURIEVA, T.M.; KUSTOVA, G.N.; ITENBERG, I.Sh.; DEMESHKINA, M.P.; KRIEGER, T.A.; PLYASOVA, L.M.; CHERMASHENTSEVA, G.K.; PARMON, V.N. **Cobalt–aluminum co-precipitated catalysts and their performance in the Fischer–Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 168, p. 193-207, 2001.

KRUSE, A.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Desidrogenação do etilbenzeno sobre catalisadores tipo óxidos mistos.** In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife, 2008, **Anais.**

KRUSE, A.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Influência do cobre em catalisadores Fe-Al e Co-Al.** In: XX Salão de Iniciação Científica, Porto Alegre, 2008, **Anais.**

KUSMIYATI, N.A.S.A. **Production of gasoline range hydrocarbons from catalytic reaction of methane in the presence of ethylene over W/HZSM-5.** Catalysis Today, v. 106, p. 271-274, 2005.

LESAIN, C.; GLOMM, W.R.; BORG, O.; ERI, S.; RYTTER, E.; OYE, G. **Synthesis and characterization of mesoporous alumina with large pore size and their performance in Fischer–Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 351, p. 131-135, 2008.

LEE, H.H. **Heterogeneous Reactor Design.** 1. Ed. Stoneham: Butterworth Publishers, 1985.

LI, H.; WANG, S.; LING, F.; LI, J. **Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 244, p. 33-40, 2006.

LI, J.; COVILLE, N.J. **Effect of boron on the sulfur poisoning of Co/TiO₂ Fischer–Tropsch catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 208, p. 177-184, 2001.

LI, J.; ZHAN, X.; ZHANG, Y.; JACOBS, G.; DAS, T.; DAVIS, B.H. **Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the deactivation of Pt promoted Co/Al₂O₃ catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 228, p. 203-212, 2002.

LI, T.-P.; WANG, T.-J.; WU, C.-Z.; QIN, X.-X.; TSUBAKI, N. **Effect of Ru addition to Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts on Fischer–Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons.** Catalysis Communications, v. 10, p. 1868-1874, 2009.

LIRA, E; LÓPEZ, C.M.; OROPEZA, F.; BARTOLINI, M.; ALVAREZ, J.; GOLDWASSER, M.; LINARES, F.L.; LAMONIER, J.F.; ZURITA, M.J.P. **HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 281, p. 146-153, 2008.

LIU, Y.; TENG, B.-T.; GUO, X.-H.; LI, Y.; CHANG, J.; TIAN, L.; HAO, X.; WANG, Y.; XIANG, H.-W.; XU, Y.-Y.; LI, Y.-W. **Effect of reaction conditions on the catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 272, p. 182-190, 2007.

LOPEZ-SALINAS, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, M.; RAMÓN-GARCÍA, M.L.; SCHIFTER, I. **New Gallium-Substituted Hydrotalcites: [Mg_{1-x}Ga_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}.mH₂O.** Journal of Porous Materials, v. 3, p. 169-174, 1996.

LUCRÉDIO, A.F.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. **Catalisadores de Ni promovidos com Ce e La aplicados na Reforma do metano com CO₂**. In: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Fortaleza, 2009, **Anais**.

LUO, M.; O'BRIEN, R.; DAVIS, B.H. Effect of palladium on iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Letters*, v. 98, p. 17-22, 2004.

MACHADO, T.E. **Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e regeneração do catalisador**. Porto Alegre: UFRGS, 2007. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

MALEK ABBASLOU, R.M.; TAVASOLI, A.; SOLTAN, J.; DALAI, A.K. **Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalytic site position**. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 47-52, 2009.

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

MARTÍNEZ, A.; ROLLÁN, J.; ARRIBAS, M.A.; CERQUEIRA, H.S.; COSTA, A.F.; AGUIAR, E.F.S. **A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer–Tropsch catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 249, p. 162-173, 2007.

MARTÍNEZ, A.; VALENCIA, S.; MURCIANO, R.; CERQUEIRA, H.S.; COSTA, A.F.; AGUIAR, E.F.S. **Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline**. *Applied Catalysis A: General*, v. 346, p. 117-125, 2008.

MASIERO, S.S.; MARCÍLIO, N.R.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Influência dos parâmetros de preparação em catalisadores à base de ferro**. In: XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado, 2006, **Anais**.

MASIERO, S.S.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Estudos preliminares para a conversão de gás em hidrocarbonetos líquidos (Processo GTL)**. In: XVIII Salão de Iniciação Científica, Porto Alegre, 2006, **Anais**.

MOODLEY, J.; VAN DE LOOSDRECHT, J.; SAIB, A.M.; OVERETT, M.J.; DATYE, A.K.; NIEMANTSVERDIET, J.W. **Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions**, Applied Catalysis A: General, v. 354, p. 102-110, 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

MOULIJN, J.A.; MAKKEE, M.; VAN DIEPEN, A.E. **Chemical Process Technology**. Chichester: John Wiley & Sons, 2001.

MURADOV, N.Z.; VEZIROGLU, T.N. **“Green” path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6804-6839, 2008.

NAKHAEI POUR, A.; SHAHRI, S.M.K.; BOZORGZADEH, H.R.; ZAMANI, Y.; TAVASOLI, A.; MARVAST, M.A. **Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis**. Applied Catalysis A: General, v. 348, p. 201-208, 2008.

NGANTSOUE-HOC, W.; ZHANG, Y.; O'BRIEN, R.J.; LUO, M.; DAVIS, B.H. **Fischer–Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 236, p. 77-89, 2002.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; SPICER, R.L.; BAO, S.; MILBURN, D.R.; DAVIS, B.H. **Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts**. Catalysis Today, v. 36, p. 325-334, 1997.

OUKACI, R.; SINGLETON, A.H.; GOODWIN JR., J.G. **Comparison of patented Co F-T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors**. Applied Catalysis A: General, v. 186, p. 129-144, 1999.

PACHECO, L.C.; PESSOA, F.L.P.; FALCÃO, P.W.C. **Utilização do CO₂ na reforma do glicerol para a obtenção de hidrogênio e gás de síntese.** In: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Fortaleza, 2009, **Anais.**

PANSANGA, K.; LOHITHARN, N.; CHIEN, A.C.Y.; LOTERO, E.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P.; GOODWIN JR, J.G. **Copper-modified alumina as a support for iron Fischer–Tropsch synthesis catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 332, p. 130-137, 2007.

PEREIRA, F.; LAUXEN, F.; LANSARIN, M.A.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Decomposição catalítica do metano para a produção de hidrogênio: comparação entre o desempenho de catalisadores coprecipitados e suportados.** In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, 2006, **Anais.**

PEREZ-LOPEZ, O.W.; SENGER, A.; MARCÍLIO, N.R.; LANSARIN, M.A. **Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO₂ reforming of methane.** Applied Catalysis A: General, v. 303, p. 234-244, 2006.

PINO, C.V.; PEREZ-LOPEZ, O.W.; MARCÍLIO, N.R. **Estudo das condições operacionais nas reações do etanol sobre catalisador Zn-Mg-Fe.** In: 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, 2005, **Anais.**

RESHETENKO, T.V.; AVDEEVA, L.B.; KHASSIN, A.A.; KUSTOVA, G.N.; USHAKOV, V.A.; MOROZ, E.M.; SHMAKOV, A.N.; KRIVENTSOV, V.V.; KOCHUBEV, D.I.; PAVLYUKHIN, Yu.T.; CHUVILIN, A.L.; ISMAGILOV, Z.R. **Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures I. Genesis of calcined and reduced catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 268, p. 127-138, 2004.

SATTERFIELD, C.N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice.** 2. ed. Nova York: McGraw-Hill, Inc., 1991.

STEYNBERG, A.P.; ESPINOZA, R.L.; JAGER, B.; VOSLOO, A.C. **High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice.** Applied Catalysis A: General, v. 186, p. 41-54, 1999.

TAVASOLI, A.; MALEK ABBASLOU, R.M.; DALAI, A.K. **Deactivation behavior of ruthenium promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts in Fischer–Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 346, p. 58-64, 2008.

TAVASOLI, A.; SADAGIANI, K.; KHORASHE, F.; SEIFKORDI, A.A.; ROHANI, A.A.; NAKHAEIPOUR, A. **Cobalt supported on carbon nanotubes — A promising novel Fischer–Tropsch synthesis catalyst.** Fuel Processing Technology, v. 89, p. 491-498, 2008.

TAVASOLI, A.; TRÉPANIÉ, M.; MALEK ABBASLOU, R.M.; DALAI, A.K.; ABATZOGLOU, N. **Fischer–Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts supported on carbon nanotubes.** Fuel Processing Technology, v. 90, p. 1486-1494, 2009.

THEVENOT, F.; SZYMANSKI, R.; CHAUMETTE, P. **Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds.** Clays and Clay Material, v. 37, p. 396-402, 1989.

TIEN-THAO, N.; ZAHEDI-NIAKI, M.H.; ALAMDARI, H.; KALIAGUINE, S. **Conversion of syngas to higher alcohols over nanosized LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ perovskite precursors.** Applied Catalysis A: General, v. 326, p. 152-163, 2007.

TREPANIÉ, M.; TAVASOLI, A.; DALAI, A.K.; ABATZOGLOU, N. **Co, Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer–Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 353, p. 193-202, 2009.

VACCARI, A. **Clays and catalysis: a promising future.** Applied Clay Science, v.14, p. 161-198, 1999.

VACCARI, A. **Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays.** Catalysis Today, v. 41, p. 53-71, 1998.

VOSLOO, A.C. **Fischer–Tropsch: a futuristic view.** Fuel Processing Technology, v. 71, p. 149-155, 2001.

WAN, H.-J.; WU, B.-S.; TAO, Z.-C.; LI, T.-Z.; AN, X.; XIANG, H.-W.; LI, Y.-W. **Study of an iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst incorporated with SiO₂**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 260, p. 255-263, 2006.

WAN, H.; WU, B.; ZHANG, C.; XIANG, H.; LI, Y. **Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 283, p. 33-42, 2008.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K.; LI, J. **Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al₂O₃ for Fischer–Tropsch synthesis**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 231, p. 145-151, 2005.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K.; LI, J. **Fischer–Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 295, p. 68-76, 2008.

YANG, J.; SUN, Y.; TANG, Y.; LIU, Y.; WANG, H.; TIAN, L.; WANG, H.; ZHANG, Z.; XIANG, H.; LI, Y. **Effect of magnesium promoter on iron-based catalyst for Fischer–Tropsch synthesis**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 245, p. 26-36, 2006.

YANG, Y.; XIANG, H.-W.; TIAN, L.; WANG, H.; ZHANG, C.-H.; TAO, Z.-C.; XU, Y.-Y.; ZHONG, B.; LI, Y.-W. **Structure and Fischer–Tropsch performance of iron–manganese catalyst incorporated with SiO₂**. *Applied Catalysis A: General*, v. 284, p. 105-122, 2005.

YANG, Y.; XIANG, H.-W.; XU, Y.-Y.; BAI, L.; LI, Y.-W. **Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer–Tropsch synthesis**. *Applied Catalysis A: General*, v. 266, p. 181-194, 2004.

ZAMAN, M.; KHODADI, A.; MORTAZAVI, Y. **Fischer–Tropsch synthesis over cobalt dispersed on carbon nanotubes-based supports and activated carbon**. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 1214-1219, 2008.

ZARDIN, L.G.; LANSARIN, M.A.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Nanotubos de carbono a partir da decomposição catalítica do metano sobre catalisadores**

coprecipitados e suportados a base de Fe, Co e Al. In: 14° Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, 2007, **Anais.**

ZARDIN, L.G.; LANSARIN, M.A.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Obtenção de hidrogênio através da decomposição do metano sobre catalisadores Fe-Al e Co-Al.** In: 14° Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, 2007, **Anais.**

ZHANG, C.H.; WAN, H.J.; YANG, Y.; XIANG, H.W.; LI, Y.W. **Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst,** Catalysis Communications, v. 7, p. 733-738, 2006.

ZHANG, C.-H.; YANG, Y.; TENG, B.-T.; LI, T.-Z.; ZHENG, H.-Y.; XIANG, H.-W.; LI, Y.-W. **Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper.** Journal of Catalysis, v. 237, p. 405-415, 2006.

ZHANG, J.; CHEN, J.; REN, J.; SUN, Y. **Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 243, p. 121-133, 2003.

APÊNDICE A

Os dois principais tipos de processos para síntese de catalisadores heterogêneos são o *método de precipitação* e o *método de impregnação* (LEE, 1985; SATTERFIELD, 1991; HAGEN, 2006).

Precipitação

O método de co-precipitação é uma das técnicas mais práticas e reprodutíveis na preparação de catalisadores baseados em óxidos mistos. Este método consiste em se precipitar simultaneamente dois ou mais íons metálicos do seio de uma solução geralmente aquosa (COELHO, 1994). Após a formação do precipitado cristalino ou amorfo ou na forma gel, ocorrem outras etapas, conforme mostrado na Figura A.1.



Figura A.1: Etapas envolvidas no método de precipitação.

A precipitação é utilizada quando os componentes ativos são baratos (HAGEN, 2006), em que o percentual de metal ativo no catalisador é mais elevado, normalmente entre 20-40 wt.% (LEE, 1985). Este método normalmente propicia uma mistura mais homogênea dos componentes do catalisador, com distribuição da fase ativa mais uniforme, além de permitir formatos diferentes daqueles que o suporte oferece. Outra vantagem em relação à impregnação se relaciona ao tamanho de poro nominal e à distribuição de tamanhos de poro, o qual é possível se controlar com este método (SATTEFIELD, 1991; LEE, 1985).

Impregnação

A impregnação é o método mais simples para a síntese de um catalisador, cujas etapas são mostradas na Figura A.2. Nesta técnica, o suporte, normalmente poroso, é colocado em contato com uma solução contendo os compostos metálicos de interesse. Após a secagem, o catalisador é moído e peneirado à faixa de tamanhos de partícula de interesse e calcinado. O tamanho de poro nominal e formato do catalisador são os mesmos do suporte.

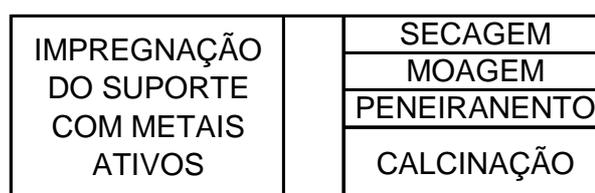


Figura A.2: Etapas envolvidas no método de impregnação.

Esta técnica necessita de uma menor quantidade de equipamentos, uma vez que há um menor número de etapas. Este processo é o mais utilizado para a síntese de catalisadores contendo metais nobres, uma vez que é de interesse econômico aproveitar ao máximo as suas propriedades catalíticas. O percentual do metal nobre utilizado normalmente se limita a 1 wt.% do total, sendo de 5-15 wt.% a composição de outros metais utilizados (SATTEFIELD, 1991; HAGEN, 2006).

APÊNDICE B

As amostras do grupo Fe-Si foram preparadas utilizando diferentes agentes precipitantes, bem como com diferente tempo de cristalização e sob diferente atmosfera de calcinação. A relação das amostras é mostrada na Tabela B.1.

Tabela B1: Composição nominal e condições de preparação das amostras do grupo Fe-Si.

| Amostra | Composição nominal molar | | | Agente precipitante | Tempo de cristalização | Atmosfera de calcinação |
|----------------|--------------------------|-----|----|--|------------------------|-------------------------|
| | Cu | Fe | Si | | | |
| FS | 0 | 100 | 5 | Na ₂ CO ₃ e NaOH | 1h | Fluxo de ar |
| CFS ou CFS_Na1 | 10 | 90 | 5 | Na ₂ CO ₃ e NaOH | 1h | Fluxo de ar |
| CFS_Na40 | 10 | 90 | 5 | Na ₂ CO ₃ e NaOH | 40h | Fluxo de ar |
| CFS_Km | 10 | 90 | 5 | K ₂ CO ₃ e KOH | 1h | Estagnada |
| CFS_Kf | 10 | 90 | 5 | K ₂ CO ₃ e KOH | 1h | Fluxo de ar |
| CFS_A | 10 | 90 | 5 | NH ₄ OH | 1h | Fluxo de ar |

As amostras do grupo Fe-Al foram preparadas utilizando o mesmo agente precipitante, o mesmo tempo de cristalização (1 h) e o tratamento térmico foi feito apenas sob fluxo contínuo de ar sintético. Algumas amostras foram testadas tanto com etapa de redução prévia como sem essa etapa (auto-ativação). Para diferenciar estes testes, ao catalisador reduzido foi adicionado o sufixo “r”. Os catalisadores preparados são apresentados na Tabela B.2.

Tabela B.2: Composição nominal e método de ativação dos catalisadores do grupo Fe-Al.

| Catalisador | Composição nominal molar | | | | Método de ativação |
|-------------|--------------------------|----|----|----|-------------------------|
| | Al | Co | Cu | Fe | |
| FA | 33 | 0 | 0 | 66 | Fluxo de H ₂ |
| CoFA_r | 33 | 11 | 0 | 55 | Fluxo de H ₂ |
| Cu1FA_r | 33 | 0 | 11 | 55 | Fluxo de H ₂ |
| Cu1FA | 33 | 0 | 11 | 55 | Auto-ativação |
| Cu2FA | 33 | 0 | 22 | 44 | Auto-ativação |
| Cu3FA | 33 | 0 | 33 | 33 | Auto-ativação |

A Tabela B.3 mostra os catalisadores do grupo Mg-Fe. Assim como as amostras Fe-Al, o agente precipitante, o tempo de cristalização e a atmosfera do tratamento térmico foram os mesmos para todas as amostras do grupo.

Tabela B.3: Composição nominal e método de ativação dos catalisadores do grupo Mg-Fe.

| Catalisador | Composição nominal molar | | | | Método de ativação |
|-------------|--------------------------|----|----|----|-------------------------|
| | Co | Cu | Fe | Mg | |
| MF | 0 | 0 | 33 | 66 | Fluxo de H ₂ |
| CoMF_r | 11 | 0 | 33 | 55 | Fluxo de H ₂ |
| CoMF | 11 | 0 | 33 | 55 | Auto-ativação |
| Cu1MF_r | 0 | 11 | 33 | 55 | Fluxo de H ₂ |
| Cu1MF | 0 | 11 | 33 | 55 | Auto-ativação |
| Cu2MF | 0 | 22 | 33 | 44 | Auto-ativação |
| Cu3MF | 0 | 33 | 33 | 33 | Auto-ativação |

APÊNDICE C

Pela sua simplicidade e por trazer informações relevantes, a reação de desidratação e desidrogenação do etanol constitui-se em uma reação *modelo*. Assim, essa reação pode ser usada para fornecer uma informação preliminar quanto à atividade e estabilidade térmica de um grupo de catalisadores. Adicionalmente, a sua seletividade serve como uma ferramenta para caracterizar o caráter ácido/base do material.

O etanol pode sofrer desidratação e originar eteno ou o alceno correspondente, caracterizando um catalisador com caráter ácido. O álcool também pode originar produtos a partir de sua desidrogenação, predominante quando o catalisador apresenta maior alcalinidade. Neste caso, há formação de acetaldeído, composto intermediário na síntese do acetato de etila, da acetona e de etil-metil-cetona (MEK).

Os catalisadores Fe-Si foram previamente estudados pelo nosso laboratório na reação do etanol (MASIERO e PEREZ-LOPEZ, 2006). O estudo revelou que a utilização de hidróxido de amônio como agente precipitante resulta em elevada área específica, mas conduz à formação de estrutura praticamente amorfa. Já a área específica obtida para o catalisador quando a mistura equimolar NaOH/Na₂CO₃ é utilizada como precipitante é menor, apresentando estrutura com maior cristalinidade. Os difratogramas de raios-X das amostras Fe-Si precipitadas utilizando hidróxido de amônio e a mistura sódica são mostrados respectivamente na Figura C.1-a e Figura C.1-b.

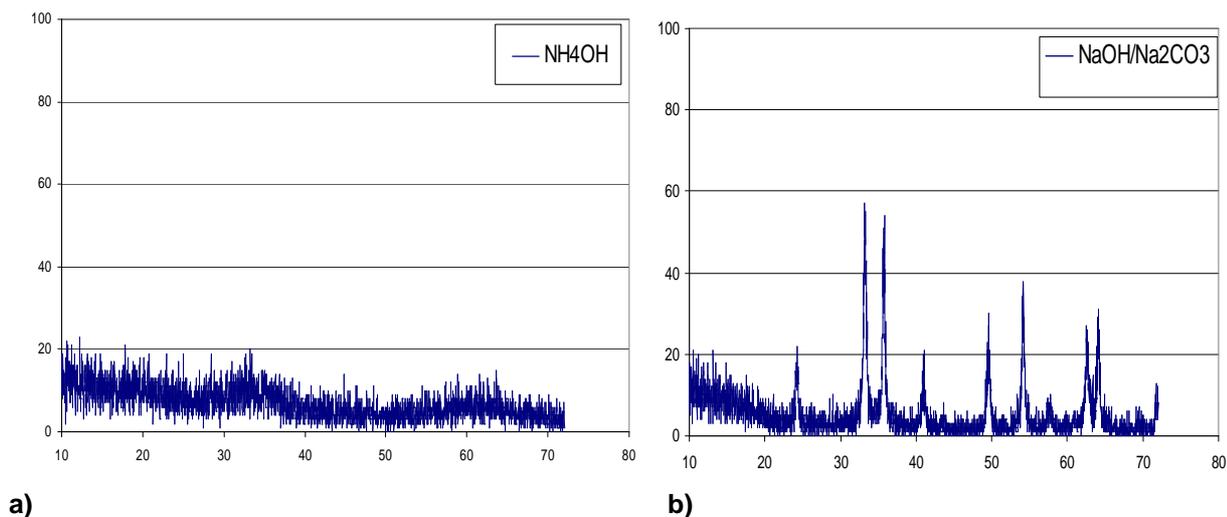


Figura C.1: Difratogramas de raios-X (XRD) das amostras Fe-Si calcinadas utilizando como agente precipitante (a) NH_4OH e (b) $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (MASIERO e PEREZ-LOPEZ, 2006).

Azambuja e Perez-Lopez (2007) também testaram catalisadores Fe-Al na reação do etanol. Apesar de ser uma amostra diferente da utilizada na dissertação, o difratograma de raios-X da amostra na forma óxida apresentado na Figura C.2 mostra as fases presentes. Foram identificadas as estruturas Fe_2O_3 , FeO e o óxido misto FeAlO_3 segundo os picos representativos de difração.

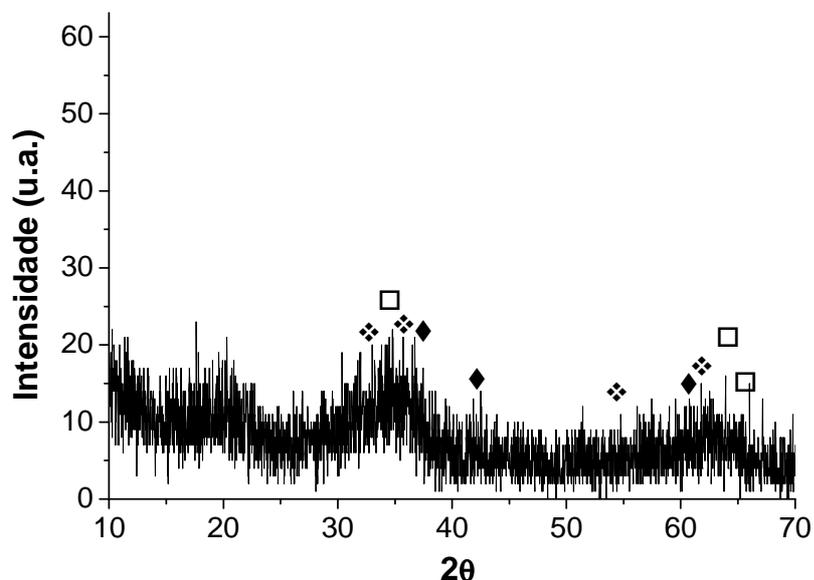


Figura C.2: Difratogramas de raios-X (XRD) de amostra $\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}$ calcinada. As fases cristalinas identificadas são: ▼, FeO; □, FeAlO_3 ; ◆, Fe_2O_3 (AZAMBUJA e PEREZ-LOPEZ, 2007).

A seletividade da reação do etanol a 300°C obtida por Kruse e Perez-Lopez (2008) para as amostras do grupo Fe-Al é parcialmente apresentada na Tabela C.1, enquanto que os resultados de atividade nas diferentes temperaturas utilizadas no teste são mostrados na Figura C.3.

Tabela C.1: Produtos orgânicos formados na reação modelo do etanol a 300°C para as amostras do grupo Fe-Al (KRUSE e PEREZ-LOPEZ, 2008).

| Amostra | Seletividade (%) | | | |
|---------|------------------|-------|---------|-------------|
| | Eteno | Etano | Acetona | Acetaldeído |
| FA | 8,3 | 0,7 | 0,0 | 91,0 |
| CoFA | 33,8 | 28,5 | 2,0 | 34,7 |
| Cu1FA | 29,0 | 0,0 | 21,5 | 39,5 |
| Cu2FA | 1,8 | 0,0 | 30,7 | 67,1 |
| Cu3FA | 1,1 | 0,0 | 23,2 | 67,6 |

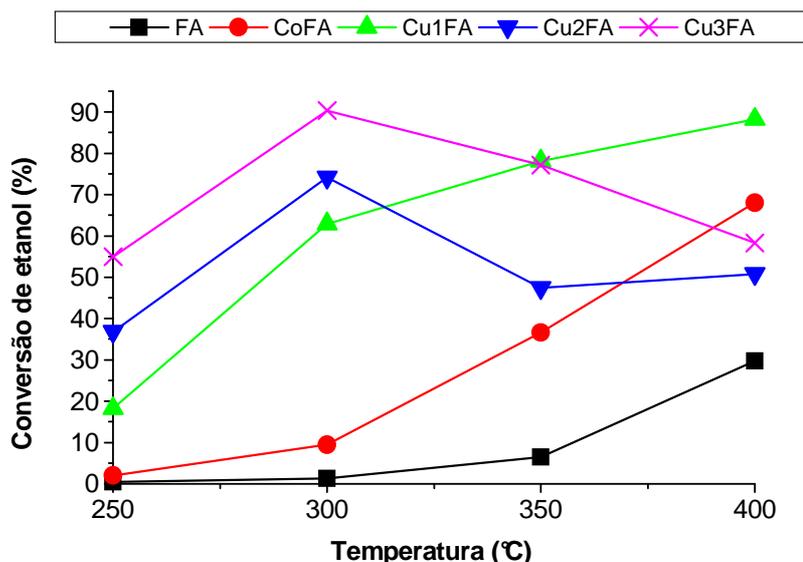


Figura C.3: Conversão de etanol dos catalisadores Fe-Al em diferentes temperaturas (KRUSE e PEREZ-LOPEZ, 2008).

Pelo fato de a amostra FA apresentar uma conversão de etanol muito baixa a 300°C (1,3%), muito distante das conversões de etanol das outras amostras, não é possível comparar acuradamente a distribuição dos seus produtos com a dos demais.

No entanto, a comparação dos resultados dos demais catalisadores, mostrados na Tabela C.1, permite avaliar a diferença do caráter ácido e básico das

amostras. A amostra CoFA apresenta o maior valor de seletividade a eteno e a menor seletividade a acetaldeído. Por apresentar a maior seletividade para desidratação, esse catalisador possui maior caráter ácido. Comparando as amostras com diferentes teores de cobre, observa-se que o aumento da quantidade de cobre aumenta a seletividade a acetaldeído e diminui a seletividade a eteno. Ou seja, o aumento do teor de cobre favorece as reações de desidrogenação, indicando aumento do caráter básico ou diminuição do caráter ácido.

A Figura C.3 mostra elevada atividade para as amostras com Cu, comparadas com FA e CoFA, entre 250 e 300°C. Entretanto, as amostras FA e CoFA aumentam sensivelmente sua atividade com o aumento da temperatura. A amostra Cu1FA apresenta um aumento moderado a temperaturas mais altas. Diferentemente das demais, as amostras Cu2FA e Cu3FA apresentam uma queda na conversão de etanol após 300°C. A conversão de etanol do catalisador Cu2FA permanece aproximadamente constante após 350°C, enquanto que, para a amostra Cu3FA, a tendência de queda permanece até o final do teste. Esse resultado sugere uma alta atividade e baixa estabilidade térmica para as amostras contendo cobre, principalmente quando o seu teor é elevado.