



## DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES E SUA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Guilherme de Souza<sup>1</sup>, Oscar W. Perez-Lopez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ProCat – Laboratório de Processos Catalíticos

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {gdesouza, perez}@enq.ufrgs.br

---

**Resumo:** Foi avaliada a performance de catalisadores Fe-Al e Mg-Fe co-precipitados modificados com Cu e Co aplicados à Síntese de Fischer-Tropsch. Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo, sob pressão de 0,18MPa, temperatura de 573K, carga de 500mg e vazão de alimentação de 10mL.min<sup>-1</sup> da mistura H<sub>2</sub>/CO (razão 2:1) diluída em 40mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. A reação foi conduzida por um período de 6h. Os produtos foram analisados on-line em GC com detectores TCD e FID. Os resultados mostram que há um aumento na área superficial, na atividade e melhoria na seletividade (C3+) da FTS com a adição de pequenas quantidades de Co e Cu. A ativação com H<sub>2</sub> compromete especialmente o desempenho das amostras contendo Cu devido à sinterização deste metal. As amostras do grupo Fe-Al apresentam maior tendência à formação de produtos com cadeias mais longas, mas observa-se uma maior tendência à desativação por deposição de coque. O aumento da quantidade de Cu prejudica a seletividade da reação. A conversão de CO das amostras do grupo Mg-Fe também é comprometida, enquanto que os resultados dos testes com as amostras do grupo Fe-Al não apontaram claramente uma tendência.

**Palavras-chave:** combustíveis líquidos; Fischer-Tropsch; óxidos mistos.

---

### 1. Introdução

No processo GTL (*Gas To Liquids*), há a formação de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO), usualmente gerado a partir da reforma catalítica do gás natural (SOUZA *et al.*, 2008). Este processo, também chamado de síntese de Fischer-Tropsch (FTS), tem atraído novamente a atenção dos pesquisadores por ser uma alternativa energética frente ao esgotamento das reservas de petróleo e aos picos no preço do barril de petróleo atingidos recentemente. Outros fatores incentivadores incluem a otimização dos catalisadores e do projeto dos reatores desta tecnologia, os benefícios ambientais decorrentes da redução das emissões atmosféricas, o aumento das reservas de gás natural conhecidas e a viabilidade para exploração de pequenas e remotas reservas deste gás (VOSLOO, 2001; FEIO *et al.*, 2008; DRY, 2002).

Os catalisadores amplamente utilizados na reação FTS dividem-se em catalisadores à base de cobalto e à base de ferro. Este último grupo de catalisadores requer temperaturas mais elevadas pelo fato de os sítios ativos deste metal apresentarem menor atividade quando comparados aos do Co, mas o seu baixo custo torna a sua utilização atrativa. Para melhorar a performance destes catalisadores, geralmente são adicionadas pequenas

quantidades de metais mais nobres, tais como Cu e Ru (HAYAKAWA, TANAKA & FUJIMOTO, 2006; BAHOME *et al.*, 2007). Além destes, também são adicionados componentes alcalinos como K, Mg, Ca e La cuja basicidade influencia a adsorção dos reagentes nos sítios ativos, melhorando a atividade da reação FTS e a seletividade a cadeias mais longas (NAKHAEI POUR *et al.*, 2008).

Um recente trabalho realizado em nosso laboratório mostrou que baixa acidez e elevadas áreas superficiais são obtidas pela co-precipitação de Mg-Fe na razão molar 67:33 (KRUSE & PEREZ-LOPEZ, 2008), mas não há referências de testes de catalisadores com composição semelhante na síntese de Fischer-Tropsch.

Catalisadores Fe-Al co-precipitados, também estudados em nosso laboratório (AZAMBUJA & PEREZ-LOPEZ, 2007), mostraram elevada atividade na reação modelo do etanol, mas testes aplicados à reação FT ainda não foram feitos. A elevada acidez destas amostras pode ser diminuída pela aplicação de metais alcalinos ou metais mais nobres.

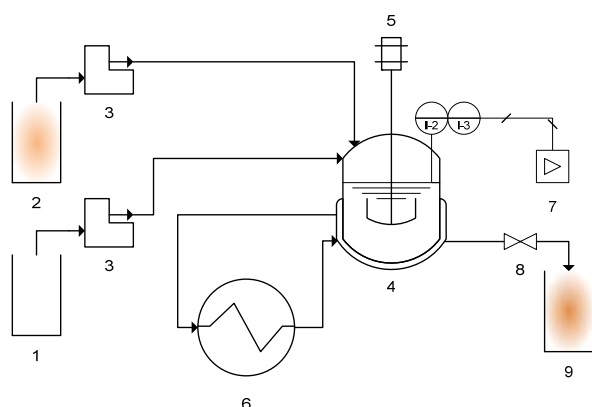
O objetivo do presente trabalho é avaliar o desempenho dos grupos de catalisadores Mg-Fe e Fe-Al co-precipitados visando à obtenção de combustíveis líquidos. Nestes grupos incluem-se os catalisadores com

adição de Co e Cu, sendo este último com diferentes quantidades.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por co-precipitação contínua dos nitratos dos metais, usando como agente precipitante uma solução de carbonato de sódio para os catalisadores do grupo Mg-Fe e uma solução equimolar de carbonato de sódio e hidróxido de sódio para as amostras do grupo Fe-Al. A co-precipitação foi realizada em um reator CSTR encamisado mantendo-se constantes o pH e a temperatura do sistema, mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Representação do sistema de co-precipitação. 1) Solução contendo o agente precipitante; 2) Solução contendo a mistura de nitratos; (3) Bombas peristálticas; (4) Reator CSTR encamisado; (5) Agitador mecânico; (6) Banho termostatizado; (7) pHmetro; (8) Válvula de saída; (9) Coleta da solução.

A etapa foi sucedida pela cristalização, em que a mistura foi agitada na respectiva temperatura de co-precipitação por 1h. A mistura foi então filtrada à vácuo, após a qual ocorreu a secagem em estufa a 80°C por 24h. O material foi moído à granulometria desejada, sendo esta porção submetida a tratamento térmico mediante fluxo contínuo de ar sintético a 50mL.min<sup>-1</sup> a 400°C por 12h.

### 2.2. Ensaios catalíticos

Os testes de atividade foram realizados em um reator tubular de leito fixo de vidro, sob pressão de 0,18MPa, carga de 500mg e vazão de alimentação de 10mL.min<sup>-1</sup> da mistura H<sub>2</sub>/CO, diluída em 40mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. A razão molar H<sub>2</sub>/CO da mistura utilizada foi de 2:1. A reação foi conduzida por um período de 6h. Os produtos foram analisados on-line em GC Varian 3600CX com coluna empacotada Porapak Q e com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), sendo usado N<sub>2</sub> como gás de arraste. Foram feitos ensaios catalíticos a 300°C com etapa de ativação “in situ” a 400°C com H<sub>2</sub> diluído (10% v/v) por 4h. Também foram feitos ensaios na mesma temperatura, mas sem a etapa de ativação para o grupo de catalisadores contendo Cu e para a amostra do grupo Mg-Fe contendo Co (auto-ativação a 5°C.min<sup>-1</sup>). Para verificar o efeito da temperatura sobre a FTS, foi feito um teste a 280°C.

### 2.3. Caracterização

A área superficial dos catalisadores foi medida utilizando o método de BET por adsorção de N<sub>2</sub> a -196°C em um equipamento multipropósito. As medições foram precedidas por tratamento térmico a 250°C por 1h.

As análises termogravimétricas (TGA) e térmica diferencial (DTA), bem como os ensaios de redução (TPR-H<sub>2</sub>) e oxidação (TPO) a temperatura programada foram realizados em uma termobalança TA modelo SDT600 com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

## 3. Resultados e Discussão

A composição nominal das amostras preparadas e os respectivos valores de área superficial específica obtidos pelo método BET são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição nominal e área superficial específica das amostras dos catalisadores.

Amostra	Composição (mol %)					S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
	Al	Co	Cu	Fe	Mg	
FeAl	33	0	0	67	0	34
CoFeAl	33	11	0	56	0	143
Cu11FeAl	33	0	11	56	0	109
Cu22FeAl	33	0	22	45	0	170
Cu33FeAl	33	0	33	34	0	197
MgFe	0	0	0	33	67	78
CoMgFe	0	11	0	33	56	111
Cu11MgFe	0	0	11	33	56	140
Cu22MgFe	0	0	22	33	45	113
Cu33MgFe	0	0	33	33	34	121

A razão molar entre os metais Fe-Al e Mg-Fe utilizada se baseou em estudos anteriores feitos em nosso laboratório (AZAMBUJA & PEREZ-LOPEZ, 2007; KRUSE & PEREZ-LOPEZ, 2008).

Conforme mostra a Tabela 1, nas amostras de ambos os grupos é observado um aumento da área superficial com a adição de uma pequena quantidade de um terceiro metal.

Esse aumento na área superficial é maior para as amostras do grupo Fe-Al. A combinação dos dois cátions trivalentes não possibilita a formação de estruturas de óxidos mistos destes metais, resultando em uma baixa área superficial. A adição de metais bivalentes (Cu<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>) resulta na formação de óxidos mistos, propiciando a formação de uma estrutura com maior porosidade, aumentando sensivelmente a área superficial dos catalisadores do grupo.

Segundo Wan *et al.* (2008), a adição de Cu provavelmente proporciona uma melhor dispersão de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de forma que a elevação da área superficial de catalisadores que contenham estes metais (Fe e Cu) pode ser atribuída à formação de partículas menores.

Ao contrário da amostra FeAl, o catalisador MgFe possui uma combinação de metais com diferentes valências ( $Mg^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ). A presença de um metal alcalino terroso diminui a elevada acidez do material conferida pelo Fe, formando uma estrutura similar a das hidrotalcitas, com maior área superficial do que a obtida para a amostra FeAl. Como já existem óxidos mistos na estrutura da amostra MgFe, 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 superficial. A adição de elevadas quantidades de cobre resulta na diminuição da área superficial específica das amostras do grupo Mg-Fe.

As TGAs das amostras do grupo FeAl e das amostras do grupo Mg-Fe são mostradas na Figura 2 e na Figura 3, respectivamente. A perda de massa que ocorre em temperaturas até  $100^{\circ}C$  está associada à perda de umidade, enquanto que os picos presentes na faixa de temperaturas entre  $150$  e  $450^{\circ}C$  se relacionam à decomposição dos compostos hidroxicarbonatos.

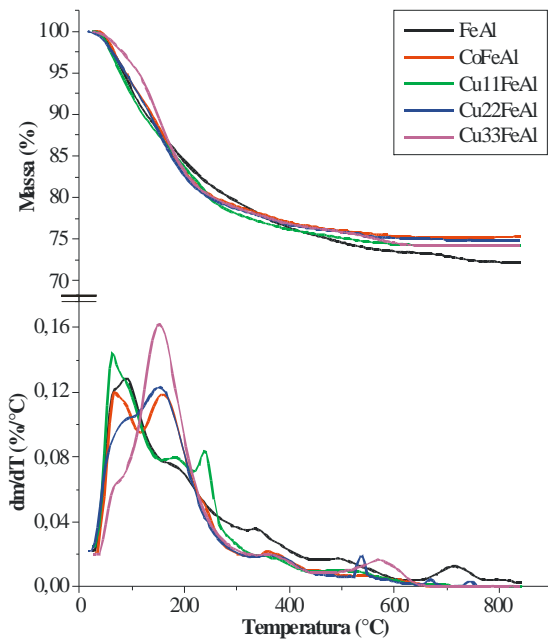


Figura 2. Curvas de TGA das amostras do grupo Fe-Al.

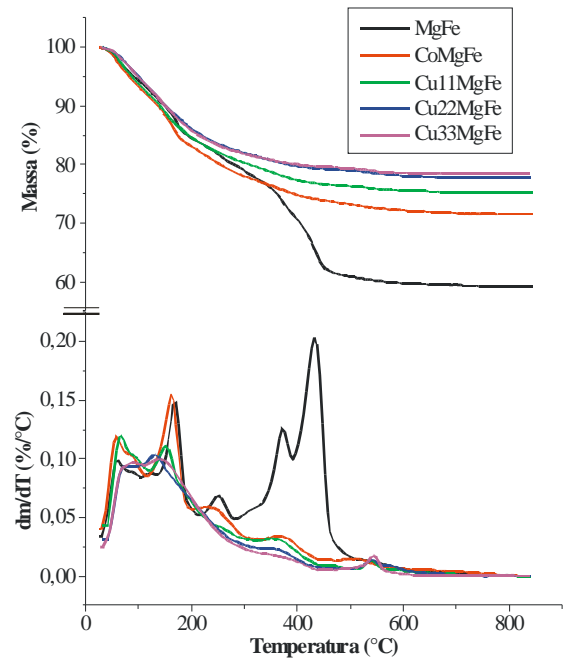


Figura 3. Curvas de TGA das amostras do grupo Mg-Fe.

As DTAs das amostras do grupo Fe-Al e do grupo Mg-Fe com diferentes quantidades de Cu são apresentadas respectivamente na Figura 4 e na Figura 5. As curvas de DTA destas amostras vêm acompanhadas das correspondentes variações percentuais de massa com a temperatura vistas nas TGAs.

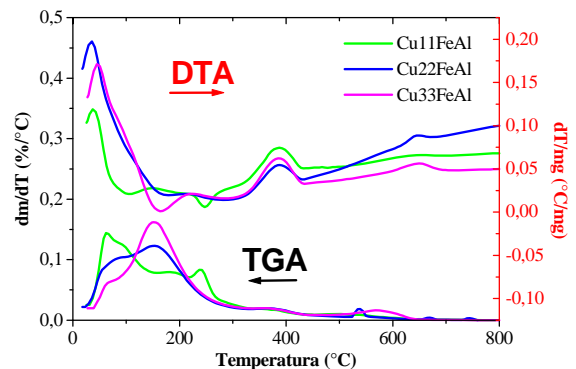


Figura 4. Curvas de DTA das amostras Cu-Fe-Al.

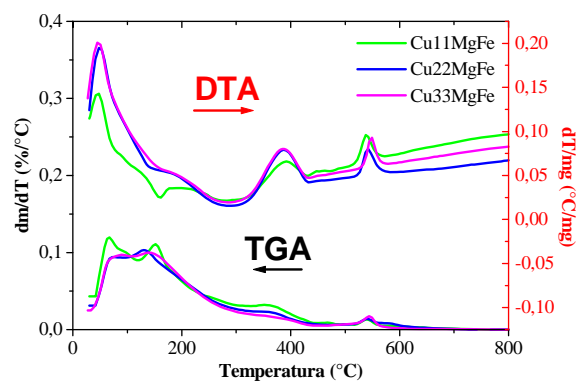
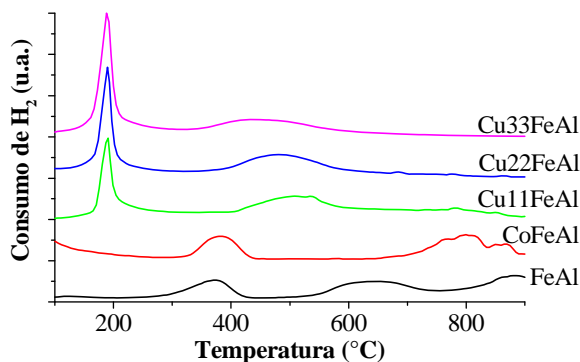


Figura 5. Curvas de DTA das amostras Cu-Mg-Fe.

O acompanhamento das mudanças de temperatura associadas à variação de massa dessas amostras mostra novamente os dois principais processos nas mesmas faixas de temperatura observadas nas curvas de TGA.

No entanto, as amostras Cu-Mg-Fe apresentam um pico na temperatura de 550°C, cuja magnitude não permite a sua associação à perda de massa na temperatura correspondente. Assim, essa variação térmica se associa a algum fenômeno físico que ocorre nesta temperatura, possivelmente uma mudança de fase ou cristalização. Para as amostras Cu-Fe-Al, há uma variação térmica similar, de menor intensidade, na temperatura de 650°C.

A Figura 6 e a Figura 7 mostram respectivamente os perfis de consumo de H<sub>2</sub> com a temperatura obtidos nos ensaios de TPR para as amostras calcinadas do grupo Fe-Al e do grupo Mg-Fe.

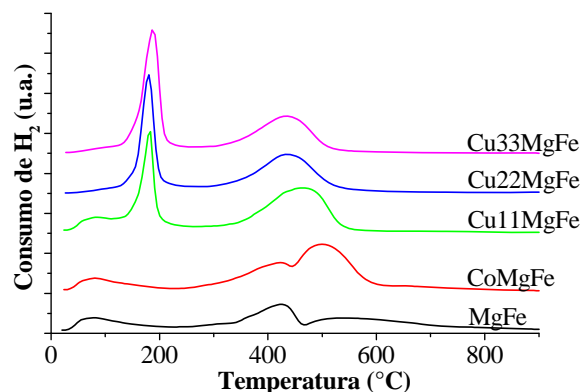


**Figura 6.** Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras do grupo Fe-Al.

A amostra FeAl apresenta um pico na faixa entre 300 e 425°C referente à redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os dois picos que ocorrem em temperaturas superiores a 550°C relacionam-se a outras transformações envolvendo os óxidos de Fe, possivelmente havendo a redução Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO e, posteriormente, a formação de Fe<sup>0</sup>.

O primeiro pico de consumo da amostra CoFeAl ocorre em faixa de temperatura 350 – 425°C, sugerindo a redução de CoO e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O consumo de H<sub>2</sub> que ocorre a temperaturas superiores a 700°C deve se relacionar com a redução envolvendo os óxidos mistos de Co e Al (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

As amostras CuFeAl apresentam dois picos de redução bem definidos. O primeiro, localizado em temperaturas inferiores (150-215°C) está relacionado à redução de óxido de cobre. Este pico apresenta maior intensidade com o aumento da quantidade de cobre das amostras. Na faixa 350-550°C, há apenas um pico que está relacionado às transições do estado de oxidação do ferro e à redução dos óxidos mistos de cobre.



**Figura 7.** Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras do grupo Mg-Fe.

Conforme mostra a Figura 7, a amostra MgFe apresentou dois picos de redução. Na região entre 350 e 450°C, o consumo de H<sub>2</sub> provavelmente está relacionado à redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 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<sup>0</sup>).

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

Similarmente ao perfil observado para as amostras CuFeAl, as amostras CuMgFe apresentam um pico na faixa 150-215°C associado à redução de óxido de cobre e outro (350-550°C) relacionado às transformações envolvendo os óxidos de ferro e à redução dos óxidos mistos de cobre.

Os resultados de atividade e seletividade do grupo Fe-Al são apresentados na Tabela 2. Além disso, também consta a perda percentual de massa por oxidação de coque por TPO dos catalisadores após a reação.

**Tabela 2.** Conversão e seletividade do grupo Fe-Al após 6h de reação e perda de massa associada à oxidação de carbono (TPO).

Amostra	% Seletividade				% CO Conv.	Δm <sub>C</sub> (%)
	C1	C2	C3	C4+		
FeAl	65,5	24,4	10,1	0,0	3,7	3,3
CoFeAl	55,0	24,5	14,6	5,9	7,8	5,4
CuFeAl <sub>r</sub> <sup>a</sup>	49,4	26,2	15,9	8,5	6,6	6,0
Cu11FeAl	40,0	27,5	19,7	12,8	21,7	13,7
Cu22FeAl	41,4	27,7	19,5	11,4	17,8	10,7
Cu33FeAl	45,0	26,4	17,9	10,7	18,2	14,3

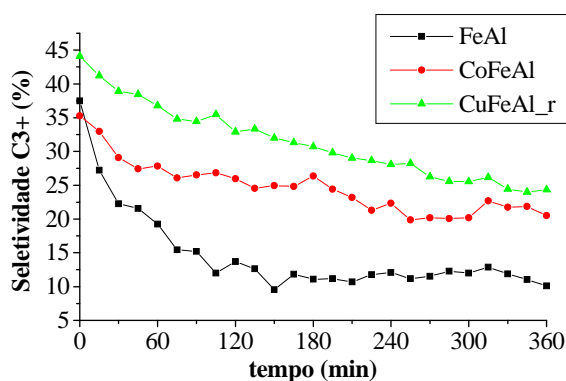
<sup>a</sup> Amostra Cu11FeAl ativada com H<sub>2</sub> a 400°C por 4h.

As amostras foram previamente ativadas com H<sub>2</sub> a

400°C por 4h, uma vez que a redução dos estados de oxidação dos óxidos mistos se inicia aproximadamente nesta temperatura. As amostras contendo diferentes quantidades de cobre foram auto-ativadas com a própria mistura reacional até a temperatura de reação ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Observa-se na Tabela 2 que a adição dos metais Co e Cu às amostras FeAl provoca um aumento significativo na conversão de CO e favorece a seletividade para formação de compostos com cadeias carbônicas mais longas. Comparando os resultados das amostras CoFeAl e CuFeAl\_r, se observa que a primeira, pela elevada atividade própria dos sítios do metal Co, atinge maiores conversões de CO. No entanto, a adição de Cu proporciona uma melhoria na atividade - efeito similar ao observado para catalisadores Cu-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PANSANGA *et al.*, 2007) - além de um sensível deslocamento no espectro de produtos a cadeias mais longas.

A variação do percentual dos produtos com cadeias maiores que C3 formados (C3+) durante os ensaios de atividade catalítica das amostras do grupo Fe-Al ativadas com H<sub>2</sub> é mostrada na Figura 8. Há uma variação muito grande na seletividade para produtos C3+ formados pela amostra FeAl. A adição do terceiro metal diminui essa variação dos produtos C3+ ao longo do tempo, sendo que a amostra CoFeAl apresentou a menor faixa de variação.



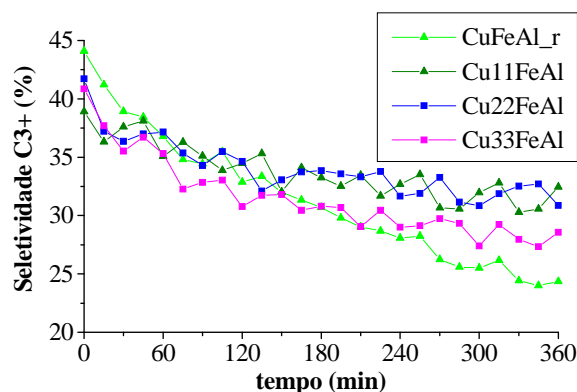
**Figura 8.** Perfil de produtos C3+ formados durante a reação FTS das amostras do grupo Fe-Al ativadas com H<sub>2</sub>.

Comparando o efeito da ativação na conversão de monóxido de carbono e no espectro de produtos das amostras CuFeAl\_r e Cu11FeAl, observa-se uma conversão de monóxido de carbono muito maior para a amostra auto-ativada. Este resultado mostra que a ativação a 400°C comprometeu a performance destes catalisadores devido à sinterização do cobre, uma vez que a sua redução à forma metálica ocorre a temperaturas inferiores, conforme mostram os perfis de TPR-H<sub>2</sub>.

A avaliação dos resultados das amostras auto-ativadas com diferentes quantidades de cobre permite inferir que o aumento do teor de cobre prejudica a formação de cadeias maiores. Os resultados de atividade não mostram uma tendência definida, embora se observe maior conversão de CO para a amostra com menor teor de cobre (Tabela 2).

O perfil de produtos C3+ formados durante os ensaios de atividade catalítica das amostras do grupo Fe-Al auto-

ativadas é mostrado na Figura 9. O perfil da amostra CuFeAl\_r foi incluído para facilitar a visualização do efeito da etapa de redução sobre a variação dos produtos C3+ formados durante a FTS.



**Figura 9.** Perfil de produtos C3+ formados durante a reação FTS das amostras do grupo Fe-Al auto-ativadas.

A Figura 9 mostra que os produtos C3+ das amostras auto-ativadas contendo cobre variam em uma faixa mais estreita de seletividade quando comparadas à amostra CuFeAl\_r. Apesar de as amostras Cu11FeAl e Cu22FeAl apresentarem um comportamento semelhante, a amostra Cu33FeAl apresentou uma maior faixa de seletividade. Essa maior variação da amostra Cu33FeAl sugere que o aumento do teor de cobre diminui a tendência à formação dos produtos de interesse no decorrer da reação.

Os resultados de atividade, de seletividade e das TPOs das amostras do grupo Mg-Fe são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Conversão e seletividade do grupo Mg-Fe após 6h de reação e perda de massa associada à oxidação de carbono (TPO).

Amostra	% Seletividade				% CO Conv.	$\Delta m_C$ (%)
	C1	C2	C3	C4+		
MgFe	67,4	21,9	10,7	0,0	5,4	1,5
CoMgFe_r <sup>a</sup>	53,8	24,2	16,0	6,0	7,9	2,4
CuMgFe_r <sup>b</sup>	59,3	22,6	12,8	5,3	7,0	0,1
Co11MgFe	47,3	25,0	16,8	10,9	19,2	8,3
Cu11MgFe	60,3	20,8	12,1	6,8	17,8	10,3
Cu22MgFe	61,3	20,0	11,9	6,8	11,4	4,6
Cu33MgFe	70,7	15,7	7,7	5,9	8,6	1,4

<sup>a</sup> Amostra Co11MgFe ativada com H<sub>2</sub> a 400°C por 4h.

<sup>b</sup> Amostra Cu11MgFe ativada com H<sub>2</sub> a 400°C por 4h.

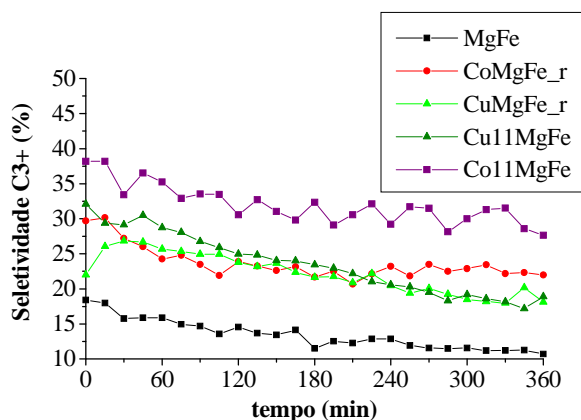
O efeito de melhoria de performance verificado nas amostras FeAl também foi observado quando adicionados Cu e Co às amostras MgFe, como mostram os resultados da Tabela 3. No entanto, a amostra CoMgFe\_r, além da maior atividade, apresenta maior tendência à formação de cadeias mais longas do que a amostra CuMgFe\_r. O

principal efeito do Cu para estas amostras consiste na baixa tendência à desativação por deposição de coque, revelado pelos ensaios de TPO.

O efeito prejudicial da ativação com  $H_2$  sobre os catalisadores Mg-Fe contendo Cu é verificado comparando os resultados das amostras  $CuMgFe_r$  e  $Cu11MgFe$ . O espectro dos produtos permanece inalterado, mas a conversão de CO aumenta com a auto-ativação. Entretanto, este aumento de atividade é acompanhado por maior formação de carbono na superfície dos catalisadores.

O mesmo efeito de aumento da conversão de CO é observado comparando os resultados das amostras  $Co11MgFe$  e  $CoMgFe_r$ . Adicionalmente, a auto-ativação aumentou a tendência à formação de produtos com cadeias mais longas, diferindo do comportamento apresentado pela amostra  $Cu11MgFe$  no que se refere à seletividade.

O percentual de produtos  $C3+$  formados no decorrer da reação para as amostras Mg-Fe ativadas com  $H_2$  é mostrado na Figura 9. Na Figura 9 também consta o perfil das amostras  $Cu11MgFe$  e  $Co11MgFe$  auto-ativadas.



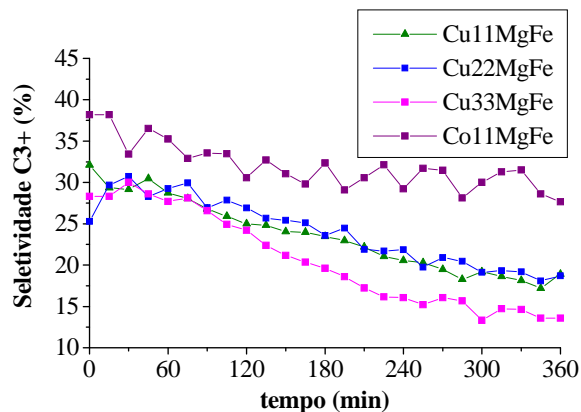
**Figura 10.** Perfil de produtos  $C3+$  formados durante a reação FTS das amostras do grupo Mg-Fe ativadas com  $H_2$  e das amostras  $Cu11MgFe$  e  $Co11MgFe$  auto-ativadas.

A Figura 10 mostra que, apesar de o espectro de produtos ser deslocado para a formação de produtos com maior cadeia carbônica, a faixa de variação dos produtos  $C3+$  das amostras do grupo Mg-Fe ativadas com  $H_2$  permanece aproximadamente igual quando são adicionados outros metais.

A auto-ativação não modifica a faixa de variação da seletividade para  $C3+$  da amostra contendo Co, mas ocorre um aumento do intervalo de variação para a amostra  $Cu11MgFe$ .

Os resultados das reações auto-ativadas envolvendo as amostras MgFe com diferentes quantidades de cobre mostram que o aumento do teor de Cu prejudica tanto a conversão de CO quanto a seletividade da reação, havendo a formação de cadeias menores (Tabela 3).

A variação da seletividade para os produtos  $C3+$  durante os ensaios de atividade catalítica das amostras auto-ativadas do grupo Mg-Fe é mostrada na Figura 11.



**Figura 11.** Perfil de produtos  $C3+$  formados durante a reação FTS das amostras do grupo Mg-Fe auto-ativadas.

De forma análoga ao verificado para o grupo Fe-Al, a amostra  $Cu33MgFe$  apresenta a maior variação na seletividade  $C3+$  no decorrer da reação. Assim, o aumento do teor de cobre parece ser acompanhado por uma menor tendência à formação dos produtos com maiores cadeias no decorrer da reação.

Para avaliar o efeito da temperatura sobre a FTS, foi realizado um teste a  $280^\circ C$  com a amostra  $Cu11MgFe$  auto-ativada. A Tabela 4 reproduz os resultados do teste desta amostra, permitindo a sua comparação com as amostras que apresentaram os resultados mais interessantes do grupo Mg-Fe.

**Tabela 4.** Conversão e seletividade da amostra  $Co11MgFe$  e de amostras  $Cu11MgFe$  a diferentes temperaturas após 6h de reação e perda de massa associada à oxidação de carbono (TPO).

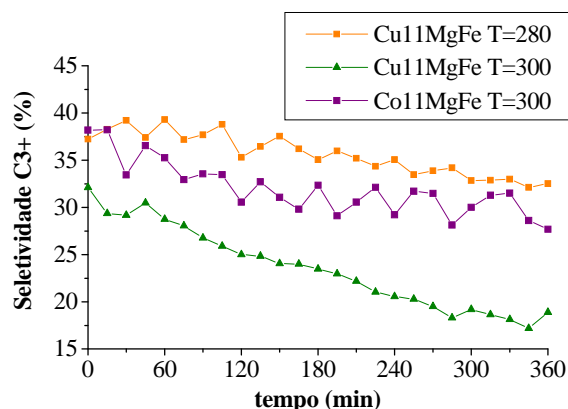
Amostra	% Seletividade				% CO Conv.	$\Delta m_C$ (%)
	C1	C2	C3	C4+		
$Cu11MgFe$ $T_R = 280^\circ C$	41,9	25,6	19,5	13,0	15,7	8,3
$Cu11MgFe$ $T_R = 300^\circ C$	60,3	20,8	12,1	6,8	17,8	10,3
$Co11MgFe$ $T_R = 300^\circ C$	47,3	25,0	16,8	10,9	19,2	8,3

Conforme reportado na literatura (QIN *et al.*, 2009; RAHIMPOUR & ELEKAEI, 2009), há uma diminuição da conversão de CO acompanhada por uma alteração no espectro dos produtos com a diminuição da temperatura da reação, favorecendo a formação de cadeias carbônicas maiores. Apesar de haver uma redução na atividade, a Tabela 4 mostra que o forte impacto sobre o espectro de produtos formados pela amostra  $Cu11MgFe$  torna a sua reação nesta temperatura inferior mais atrativa. A comparação dos resultados também permite afirmar que a amostra possui boa estabilidade térmica.

O teste com a amostra  $Cu11MgFe$  na temperatura de  $280^\circ C$  também qualifica o desempenho da amostra  $Co11MgFe$ . Esta última, mesmo com teste conduzido a

temperatura superior – que lhe confere uma maior atividade – demonstra a mesma tendência à desativação por deposição de coque, além de fornecer uma distribuição de produtos não muito distante. Além disso, conforme mostra a Figura 12, a variação da seletividade a C3+ para a amostra Co11MgFe se aproxima do apresentado pela amostra Cu11MgFe a 280°C.

Pelos resultados apresentados, conclui-se que a amostra Co11MgFe auto-ativada é a amostra que apresenta os melhores resultados do grupo Mg-Fe, quando comparada às demais na mesma temperatura de reação.



**Figura 12.** Perfil de produtos C3+ formados durante a reação FTS das amostras auto-ativadas Co11MgFe e Cu11MgFe, esta última conduzida nas temperaturas 280 e 300°C.

Comparando os resultados de seletividade dos dois grupos estudados, 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 também sugerem uma maior tendência à desativação por deposição de coque para estas amostras.

Não há referências sobre testes destes catalisadores aplicados à FTS nas mesmas condições operacionais. Pansanga *et al.* (2007) obteve espectros de produtos similares aos obtidos para as amostras FeAl contendo Cu, utilizando catalisadores Cu-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com mesma pressão, mas a temperaturas menores (280°C). No entanto, a probabilidade de crescimento das cadeias obtida pelo autor após 6h de reação foi inferior, mesmo tendo utilizado temperaturas menores. Essa comparação mostra o bom desempenho deste grupo de catalisadores.

#### 4. Conclusão

Os catalisadores apresentam um aumento significativo em sua área superficial e em sua atividade quando há adição de um terceiro metal. Também se verifica um sensível deslocamento para formação de produtos com cadeias carbônicas mais longas.

A ativação com H<sub>2</sub> das amostras contendo Co e Cu resulta na sinterização destes metais, comprometendo seu desempenho. O Cu é o metal mais afetado pela sinterização por reduzir em faixa de temperatura inferior à própria temperatura da reação.

O aumento da quantidade de cobre diminui a seletividade da reação para os dois grupos. A atividade das amostras do grupo Mg-Fe também diminui com o aumento do teor de Cu. Os resultados de atividade obtidos para o mesmo conjunto de amostras do grupo Fe-Al sugerem um efeito similar.

As amostras do grupo Fe-Al apresentam maior tendência de formação de produtos com maiores cadeias. 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.

Os resultados de TPO 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.

#### 5. Referências

- AZAMBUJA, C.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Desenvolvimento de catalisadores à base de cobalto e ferro para o processo GTL. In: Salão de Iniciação Científica, 19., 2007, Porto Alegre, Livro de Resumos.
- 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-Tröpsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 328, p. 243–251, 2007.
- DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catalysis Today*, v. 71, p. 227–241, 2002.
- 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/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 348, p. 183–192, 2008.
- 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.
- KRUSE, A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Desidrogenação do etilbenzeno sobre catalisadores tipo óxidos mistos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17., 2008, Recife, Anais.
- 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.

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.

QIN, S.; ZHANG, C.; XU, J.; WU, B.; XIANG, H.; LI, Y. Effect of Mo addition on precipitated Fe catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 304, p. 128–134, 2009.

RAHIMPOUR, M. R.; ELEKAEI, H. A comparative study of combination of Fischer-Tropsch synthesis reactors with hydrogen-permeable membrane in GTL technology. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 747-761, 2009.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; KNOECHELMANN, A.; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Comparative evaluation between steam and autothermal reforming of methane processes to produce syngas. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 2, p. 27-35, 2008.

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

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.