



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação catalítica do catalisador Co/SBA-15 promovido pelo óxido
de cério na reação de Fischer-Tropsch**

Franciele Oliveira Costa

Campina Grande – PB

2019

Franciele Oliveira Costa

Avaliação catalítica do catalisador Co/SBA-15 promovido pelo óxido de cério na reação de Fischer-Tropsch

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do título de doutora em Engenharia Química, na área de concentração em Catálise Heterogênea.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa

Campina Grande - PB

2019

C837a

Costa, Franciele Oliveira.

Avaliação catalítica do catalisador Co/SBA-15 promovido pelo óxido de cério na reação de Fischer-Tropsch / Franciele Oliveira Costa. – Campina Grande, 2019.

137 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa Barbosa".

Referências.

1. Catálise Heterogênea. 2. Catalisadores de Cobalto. 3. Óxido Cério. 4. SBA-15. 5. Fischer-Tropsch. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

CDU 66.097.3(043)

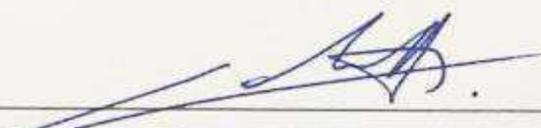
Tese de doutorado avaliada em 30 de julho de 2019 pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:



Prof.ª Dr.ª. Bianca Viana de Sousa Barbosa
Orientadora
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Externo
(UFCG/CCT/UAEMa)



Prof.ª Dr.ª. Lígia Maria Ribeiro Lima
Examinador Externo
(UEPB/CCT/DESA)

CAMPINA GRANDE – PB

2019

Ao meu avô, Severino Mário que me inspirou.

A minha mãe, Lúcia, que através de seus sacrifícios permitiu esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que cuidou de mim e me deu forças para que essa conquista se tornasse possível em minha vida.

Ao meu pai, fonte de inspiração para meu crescimento intelectual.

À minha mãe Lúcia, meu irmão Robson e ao meu padrasto Ronne por terem batalhado pelo meu futuro mesmo quando tudo indicava que não era possível, obrigado por acreditarem em mim, sem o apoio de vocês esta conquista não seria possível, nem tão gratificante.

À minha orientadora, prof^a Dra. Bianca Viana de Sousa, pela oportunidade concedida para realização desta etapa tão importante na minha vida, pelo incentivo a expandir meus conhecimentos realizando parte deste trabalho em outro país e, principalmente, por compartilhar seus conhecimentos e experiências. Quero expressar o meu reconhecimento e admiração pela sua competência profissional e minha gratidão pela sua amizade.

Ao meu coorientador Agustín Martínez Feliu pela oportunidade oferecida de realizar parte do meu doutorado sob sua orientação no ITQ (Instituto de Tecnologia Química-UPV-Valencia-ES), pela sua amizade, pelo seu apoio e confiança nos momentos decisivos, meu sincero, muito obrigada! Sua competência e seu profissionalismo fizeram-me acreditar que era possível seguir em frente, e ser uma pesquisadora melhor a cada dia, mesmo quando a vida nos desencoraja e nos enfraquece.

Aos meus companheiros de laboratório em especial a Vitória, Bruno e Mário pela amizade e companheirismo dedicados ao longo deste período, tornando os dias de trabalho mais agradáveis.

Ao meu amigo André, o irmão que a vida me deu, sempre presente nessa jornada me dando apoio pessoal e profissional, seja qual fosse a situação, obrigada por tornar minha vida acadêmica mais leve e agradável.

Ao ITQ pela oportunidade de realizar uma parte deste trabalho. As pessoas e amizades conquistadas neste período, Christian, Franciel, Natalía, Paula, Leonardo, entre outros. Em especial ao Raúl Murciano pelo apoio, pelos conhecimentos e pela ajuda essencial para realização deste trabalho.

À Francine, pela pessoa de grande coração que és, pelo apoio, amizade, companheirismo e sempre pronta a ajudar-me seja na vida profissional ou pessoal, muito obrigada por tudo.

À Lígia Ribeiro de Lima, uma grande professora que eu tive na vida acadêmica, profissional e pessoal, a quem eu agradeço pelas lições para a vida pessoal e profissional. Sem a sua fé em mim eu não teria chegado até aqui, obrigada pelo apoio tão crucial que me destes no momento mais difícil da minha jornada acadêmica.

Aos integrantes da banca examinadora Prof. Dr. Romualdo, Prof. Dr. Hervé e Prof. Dr. Jailson pelo tempo, pelas colaborações e sugestões que acrescentaram bastante ao trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro e concessão da bolsa.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais, pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises realizadas.

E para finalizar, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Eu trabalhei duro por muito tempo.
E não é sobre vencer, é sobre não desistir.
Se você tem um sonho, lute por ele!
Não é sobre quantas vezes você foi rejeitado,
caiu e foi derrotado. É sobre quantas vezes você
ficou de pé, levantou a cabeça e seguiu em frente.

Lady Gaga

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

- **Artigos completos publicados em periódicos**

ALBUQUERQUE, J. S.; COSTA, F. O.; BARBOSA, B. V. S. Fischer--Tropsch Synthesis: Analysis of Products by Anderson--Schulz--Flory Distribution Using Promoted Cobalt Catalyst. **Catalysis Letters**, [s. l.], 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10562-019-02655-4>>

COSTA, F. O.; MISAEL, C. G. A.; DA SILVA, A. M.; DE SOUSA, B. V. Synthesis and Characterization of Co/SBA-15 Catalysts. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 881, p. 35–40, 2016. Disponível em: <<https://www.scientific.net/MSF.881.35>>

- **Capítulos de livros publicados**

COSTA, F. O.; ALBUQUERQUE, J. S.; SOUSA, B. V. Comparação de diferentes técnicas de incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15. In: OLIVEIRA, A. C. (Ed.). **Ciências e Engenharias de Materiais**. Ponta Grossa: [s.n.]. p.99 – 108.

SILVA, A. M.; FREIRA, V. A.; FERNANDES, C. V.; COSTA, F. O.; SOUSA, B. V. Incorporação do óxido de magnésio na zeólita mcm-22 utilizando a técnica de impregnação por complexação. In: OLIVEIRA, A. C. (Ed.). **Ciências e Engenharias de Materiais**. Ponta Grossa: [s.n.]. p.99 – 108.

- **Trabalhos completos publicados em anais de congressos**

COSTA, F. O.; SOUSA, B. V. **Avaliação de diferentes técnicas de impregnação do Óxido de cério visando a sua utilização como promotor em catalisadores de Fischer-Tropsch**. III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e V Workshop de Engenharia de Petróleo, Salvador, 2018.

COSTA, F. O.; SOUSA, B. V. **Determinação das condições ideais de ativação do óxido de cério visando a sua utilização como promotor em catalisadores de Fischer-Tropsch**. III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e V Workshop de Engenharia de Petróleo, Salvador, 2018.

ALBUQUERQUE, J. S.; COSTA, F. O.; SOUSA, B. V.; BARROS, T. R. B.; ALVES, J. J. N. **Avaliação do catalisador Co/Ce/SBA-15 na produção de combustíveis sintéticos a partir da reação de Fischer-Tropsch**. II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - II CONEPETRO e IV Workshop de Engenharia de Petróleo, Natal – RN, 2016.

COSTA, F. O.; ALBUQUERQUE, J. S.; SILVA, A. M.; SOUSA, B. V. **Comparação de diferentes técnicas de incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-**

15. 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECIMAT), Natal, 2016.

SILVA, A. M.; FREIRE, V. A.; FERNANDES, C. V.; COSTA, F. O.; SOUSA, B. V. **Incorporação do óxido de magnésio na zeólita MCM-22 utilizando a técnica de impregnação por complexação.** 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECIMAT), Natal, 2016.

- **Resumos expandidos publicados em anais de congressos**

COSTA, F. O.; ALBUQUERQUE, J. S.; SOUSA, B. V. **Comparação de diferentes técnicas de impregnação do óxido de cério na peneira molecular SBA-15.** 11° Encontro Regional de Catálise Regional 1 (NNE-DF) 11° ENCAT, 2016, Brasília, 2016.

RESUMO

A proposta desse trabalho é avaliar o efeito dos catalisadores de Co/SBA-15 promovidos pelo óxido de cério, na obtenção de combustíveis líquidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Para este fim, preparou-se amostras de CeO₂/SBA-15 mediante diferentes métodos de impregnação. Em seguida, avaliou-se amostras de CeO₂/SBA-15 preparadas por dispersão física em diferentes condições de calcinação. Posteriormente, preparou-se os catalisadores de cobalto promovidos pelo óxido de cério 20Co/x CeO₂/SBA-15 (em que x= 1, 2,5, 5, 10 e 20%), e, um catalisador de cobalto sem promotor 20Co/SBA-15. A peneira molecular SBA-15 foi caracterizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e fisissorção de N₂. Os catalisadores foram caracterizados mediante difração de raios X, fisissorção de N₂, redução à temperatura programada, espectroscopia ótica de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e quimissorção de H₂. A SFT foi realizada em reator de leito fixo e teve duração de 16 horas, sob as seguintes condições: P = 2MPa; T = 220 °C e H₂/CO = 2. Os difratogramas da SBA-15 confirmaram a obtenção da estrutura hexagonal bem organizada desta peneira. As micrografias de MET exibiram a simetria hexagonal bem ordenada dos poros da SBA-15A. A SBA-15A apresentou área de BET de 614 m².g⁻¹, volume de poros de 2,5 cm³.g⁻¹ e distribuição de poros uniforme com predominância de poros em torno de 11 nm. A SBA-15B apresentou área de BET de 598 m².g⁻¹, volume de poros de 1,1 cm³.g⁻¹ e distribuição de poros uniforme com predominância de poros em torno de 8 nm. Definiu-se a técnica de dispersão física como a mais adequada para preparar o CeO₂ suportado na SBA-15, visto que a amostra 10CeO₂/SBA-15_DF apresentou menor tamanho de cristalito (5nm) e percentual de CeO₂ igual a 10%. A calcinação a T = 350 °C, 5 horas, 1 °C/min, sob fluxo de ar, 1000 mL/min.g_{cat} apresentou o melhor resultado por não apresentar traços de nitrato na amostra 20CeO₂/SBA-15_C2. O catalisador 20Co/SBA-15 exibiu o espinelio de óxido de cobalto (Co₃O₄) como a única fase cristalina, enquanto os difratogramas dos catalisadores de cobalto promovidos pelo óxido de cério (CeO₂) indicaram a presença de óxido de cobalto nas formas de espinelio (Co₃O₄) e óxidos de cério com estruturas cúbicas de faces centradas do tipo fluorita (CeO₂) em todos os catalisadores. Houve uma diminuição na área de BET após a incorporação dos óxidos de cério e cobalto em relação à SBA-15, sendo este comportamento mais pronunciado para o catalisador 20Co/20CeO₂/SBA-15, onde ocorreu uma diminuição de 614 m².g⁻¹ para 300 m².g⁻¹. Verificou-se que a redução superficial do óxido de cério (CeO₂ → CeO_{2-x}) promoveu o deslocamento dos picos referentes a redução do Co₃O₄ → CoO, para menores temperaturas à medida que o teor de CeO₂ aumentou nos catalisadores. Observou-se uma distribuição heterogênea no suporte da fase metálica do cobalto (Co⁰) para o catalisador 20Co/SBA-15 e, das fases de CeO₂ e Co⁰ para o catalisador 20Co/5CeO₂/SBA-15. Verificou-se partículas de cobalto metálico (diâmetro médio 8,4 nm) bem distribuídas sobre o suporte SBA-15 e algumas regiões de aglomerados no catalisador 20Co/SBA-15. Os resultados obtidos na SFT, mostraram que o catalisador 20Co/2,5CeO₂/SBA-15 apresentou melhor conversão de CO em relação aos demais catalisadores (53%), enquanto que os que os catalisadores 20Co/10CeO₂/SBA-15 e 20Co/20CeO₂/SBA-15 desativaram mais rapidamente, além de apresentarem menor conversão de CO (45 e 36%, respectivamente). O TOF e a CTY diminuíram a medida que o teor de óxido de cério aumentou nos catalisadores. Verificou-se que o óxido de cério como promotor de catalisadores Co/SBA-15 resulta em novos catalisadores mais ativos e mais seletivos as frações de diesel e gasolina.

Palavras-Chave: Catalisadores de cobalto, óxido cério, SBA-15, Fischer-Tropsch.

ABSTRACT

The purpose of this work is to evaluate the effect of cerium oxide-promoted Co/SBA-15 catalysts in obtaining liquid fuels from Fischer-Tropsch synthesis (FTS). For this purpose, CeO₂/SBA-15 samples were prepared by different impregnation methods. Then, samples of CeO₂/SBA-15 prepared by physical dispersion under different calcination conditions were evaluated. Subsequently, the cobalt catalysts promoted by the 20Co/xCeO₂/SBA-15 cerium oxide (where x = 1, 2.5, 5, 10 and 20%), and a promoter-free cobalt catalyst 20Co/ SBA-15. The SBA-15 molecular sieve was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and N₂ physisorption. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, N₂ physisorption, programmed temperature reduction, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) and H₂ chemorption. The FTS was performed in a fixed bed reactor and lasted 16 hours under the following conditions: P = 2MPa; T = 220 ° C and H₂/CO = 2. The SBA-15 diffractograms confirmed the well-organized hexagonal structure of this sieve. MET micrographs exhibited the well-ordered hexagonal symmetry of the SBA-15A pores. The SBA-15A presented a BET area of 614 m².g⁻¹, pore volume of 2.5 cm³.g⁻¹ and uniform pore distribution with predominance of pores around 11 nm. The SBA-15B had a BET area of 598 m².g⁻¹, a pore volume of 1.1 cm³.g⁻¹ and a uniform pore distribution with a predominance of pores around 8 nm. The physical dispersion technique was defined as the most suitable to prepare the SBA-15 supported CeO₂, since the 10CeO₂/SBA-15_DF sample presented smaller crystallite size (5nm) and a percentage of CeO₂ equal to 10%. Calcination at T = 350 ° C, 5 hours, 1 °C/min, under air flow, 1000 mL / min.gcat presented the best result for not showing traces of nitrate in the 20CeO₂/SBA-15_C2 sample. The 20Co/SBA-15 catalyst exhibited cobalt oxide spinel (Co₃O₄) as the only crystalline phase, while cerium oxide (CeO₂) promoted diffractograms of cobalt catalysts indicated the presence of spinel (Co₃O₄) and cerium oxides with fluorite centered face (CeO₂) cubic structures in all catalysts. There was a decrease in BET area after incorporation of cerium and cobalt oxides in relation to SBA-15, this behavior being more pronounced for the 20Co/20CeO₂/SBA-15 catalyst, where a decrease of 614 m².g⁻¹ occurred. to 300 m².g⁻¹. The superficial reduction of cerium oxide (CeO₂ → CeO_{2-x}) promoted the displacement of the peaks related to the reduction of Co₃O₄ → CoO, to lower temperatures as the CeO₂ content increased in the catalysts. A heterogeneous distribution was observed in the cobalt (Co⁰) metal phase support for the 20Co/SBA-15 catalyst and from the CeO₂ and Co⁰ phases for the 20Co/5CeO₂/SBA-15 catalyst. Well distributed cobalt metal particles (mean diameter 8.4 nm) were found on the SBA-15 support and some agglomerated regions in the 20Co/SBA-15 catalyst. The results obtained from the SFT showed that the 20Co/2,5CeO₂/SBA-15 catalyst presented better CO conversion compared to the other catalysts (53%), while the 20Co/10CeO₂/SBA-15 and 20Co/20CeO₂/SBA-15 deactivated more quickly and had lower CO conversion (45 and 36%, respectively). TOF and CTY decreased as cerium oxide content increased in the catalysts. Cerium oxide as promoter of Co/SBA-15 catalysts has been found to result in new, more active and more selective catalysts for the diesel and gasoline fractions.

Keywords: Cobalt catalysts. cerium oxide. SBA-15. Fischer-Tropsch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Previsão de produção de gás natural no brasil.....	25
Figura 2 - Diagrama esquemático do processo GTL.....	26
Figura 3 - Desenvolvimento histórico da síntese de fischer-tropsch.....	29
Figura 4 – Representação esquemática do crescimento e terminação da cadeia de hidrocarbonetos.	31
Figura 5 - Distribuição de produtos para a síntese de fischer-tropsch real (linha contínua) e prevista pelo modelo de asf (linha pontilhada).....	33
Figura 6 - Composição de hidrocarbonetos obtidos na SFT em função do parâmetro α	33
Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de carbetos.....	35
Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno.....	36
Figura 9 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de monóxido de carbono (CO).	Erro! Indicador não definido.
Figura 10 - Sensibilidade da estrutura em relação a dependência do TOF com o tamanho da partícula de cobalto metálico.	39
Figura 11 - Influência do tamanho da partícula de cobalto metálico $d(\text{Co}^0)$ na atividade catalítica intrínseca (a) e na seletividade a produtos C_{5+} (b).	42
Figura 12 – As diferentes formas que o promotor estrutural pode agir nos catalisadores de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch.	44
Figura 13 – As diferentes formas que o promotor eletrônico pode agir nos catalisadores de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch.	45
Figura 14 - Estruturas cristalinas da (a) rede cúbica fluorita do CeO_2 e (b) rede hexagonal do Ce_2O_3	46
Figura 15 - Estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15.....	52
Figura 16 - Visão geral esquemática da formação da peneira molecular SBA-15. O tetraedro ilustra unidades de SiO_4 (fonte de sílica), as micelas de pluronic são representadas como esferas e cilindros vermelhos, enquanto as micelas têm sua estrutura dividida em um núcleo amarelo (hidrofóbico) e uma “coroa” vermelha (hidrofilico)...	54
Figura 17 - Fluxograma das etapas adotadas para a síntese da peneira molecular SBA-15.	60
Figura 18 - Etapas do processo de impregnação por volume de poros dos suportes $10\text{CeO}_2/\text{SBA-15_VP H}_2\text{O}$ e $10\text{CeO}_2/\text{SBA-15_VP EtOH}$	62

Figura 19 - Etapas do processo de impregnação por volume de poros com ajuste de pH do suporte 10CeO ₂ /SBA-15_VPpH6.	63
Figura 20 - Etapas do processo de impregnação por excesso de volume de poros, com ajuste de pH do suporte 10CeO ₂ /SBA-15_EVpH6.	64
Figura 21 - Etapas do processo de impregnação pela técnica dos dois solventes do suporte 10CeO ₂ /SBA-15_DS.	65
Figura 22 - Etapas do processo de impregnação por dispersão física do suporte 10CeO ₂ /SBA-15_DF.	65
Figura 23 - Esquema do sistema de reação utilizado para os testes catalíticos de Fischer-Tropsch.	76
Figura 24 - Sistema de reação de Fischer-Tropsch.	78
Figura 25 - Difractogramas de raios X das peneiras moleculares SBA-15a e SBA-15b.	83
Figura 26 - Isotermas de fisissorção de N ₂ para as peneiras moleculares SBA-15a e SBA-15b.	85
Figura 27 - Distribuição de diâmetro de poros para as peneiras moleculares SBA-15a e SBA-15b.	86
Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da peneira molecular SBA-15a calcinada.	88
Figura 29 - Micrografias obtidas por MET representativa da peneira molecular SBA-15.	89
Figura 30 - Difractogramas de raios X dos suportes 10CeO ₂ /SBA-15 calcinados, obtidos por diferentes técnicas de incorporação.	90
Figura 31 - Perfil de TG do precursor do óxido de cério impregnado no suporte SBA-15 (20CeO ₂ /SBA-15).	92
Figura 32 - Difractogramas de raios X do suporte SBA-15 incorporado com o óxido de cério e ativado por diferentes programas térmicos (C1: T _{calc} = 400 °C, rampa 1 °C/min; C2: T _{calc} = 350 °C, rampa 1 °C/min; C3: T _{calc} = 300 °C, rampa 1 °C/min e C4: T _{calc} = 350 °C, rampa 0,2 °C/min).	93
Figura 33 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores de cobalto 20Co/xCeO ₂ /SBA-15, em que x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%.	96
Figura 34 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores de cobalto 20Co/xCeO ₂ /SBA-15, em que x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%.	97

Figura 35 - Difractogramas de raios X dos catalisadores de cobalto sem promotor (a) e promovidos pelo óxido de cério (b, c, d, e, f).....	99
Figura 36 - perfil de RTP para o suporte 5CeO ₂ /SBA-15.....	101
Figura 37 - perfil de RTP para os catalisadores 20Co/xCeO ₂ /SBA-15 (x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%).....	102
Figura 38 - Micrografia do catalisador 20Co/SBA-15 reduzido e passivado.	105
Figura 39 - Micrografia representativa de MET para o catalisador 20Co/5CeO ₂ /SBA-15a reduzido e passivado em diferentes resoluções.	106
Figura 40 - Imagens MET em campo escuro (a, b, c e d) do catalisador 20Co/SBA-15a em diferentes resoluções.....	107
Figura 41 - Imagem em modo STEM (a) representativa do catalisador 20Co/SBA-15 e o histograma de tamanho de partícula correspondente (b).	108
Figura 42 - Imagem STEM do catalisador 20Co/5CeO ₂ /SBA-15a e os espectros de composição metálica de diferentes áreas da microscopia.	109
Figura 43 - Mapeamento por EDS do catalisador 20Co/5CeO ₂ /SBA-15a para os elementos Ce, Co, Si e O na mesma região.....	111
Figura 44 - Avaliação da conversão de Co em relação ao tempo de reação para os catalisadores do tipo 20Co/xCeO ₂ /SBA-15, em que x = (0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%) referentes ao primeiro dia de reação.....	112
Figura 45 - Comparação das atividades catalíticas (CTY) obtidas para os catalisadores do tipo 20Co/xCeO ₂ /SBA-15, em que x = (0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%), com as CTY de catalisadores de cobalto (20% em peso) reportados na literatura por: a) Fu et al. (2017) , b) Prieto et al. (2013), c) Den Breejen et al. (2010) , d) Martínez et al. (2009), e) Munnik et al. (2014), f) Prieto; Martínez; Murciano; et al. (2009) e g) Catalisadores deste trabalho.	115
Figura 46 - Distribuição de Anderson–Schulz–Flory para hidrocarbonetos nos produtos de reação para o catalisador de cobalto não promovido e para os catalisadores promovidos, condições de reação: 220 °C, 2 MPa, H ₂ /CO = 2.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Redução da emissão de poluentes no uso do diesel GTL.....	28
Tabela 2 - Nomenclatura das amostras utilizadas após a etapa de ativação térmica do suporte CeO ₂ /SBA-15.	67
Tabela 3 - Nomenclatura dos catalisadores a serem avaliados na reação de Fischer-Tropsch.	68
Tabela 4 - Valores dos ângulos 2θ, suas respectivas distâncias interplanares e o parâmetro mesoporoso a ₀ para o plano (1 0 0) para os suportes SBA-15A e SBA-15B.....	84
Tabela 5 - Análise textural das peneiras moleculares SBA-15A e SBA-15B.....	87
Tabela 6 – Tamanho de cristalito (d) e percentual em massa do óxido de cério (% em peso) suportado na peneira molecular SBA-15 a partir de diferentes técnicas de impregnação.....	91
Tabela 7 – Composição do óxido de cério determinada por ICP–OES e tamanho de cristalito (d) para os suportes do tipo 20CeO ₂ /SBA-15 ativados por diferentes programas térmicos.	94
Tabela 8 - Dados da análise elementar dos suportes CeO ₂ /SBA-15_C2 e CeO ₂ /SBA-15_C3.	94
Tabela 9 - Tamanho de partículas e percentuais de óxido de cério e de cobalto para os catalisadores 20Co/xCeO ₂ /SBA-15 com x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%.	100
Tabela 10 - Análise textural dos catalisadores de cobalto 20Co/xCeO ₂ /SBA-15, em que x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%.....	98
Tabela 11 - Dispersão metálica e redutibilidade dos catalisadores de cobalto promovidos pelo óxido de cério.	104
Tabela 12 - Atividades catalíticas no estado inicial e no estado pseudo-estacionário (E.E.) do catalisador de cobalto não promovido e dos catalisadores promovidos pelo CeO ₂ , na síntese de Fischer-Tropsch.	114
Tabela 13 - probabilidades de crescimento da cadeia, α ₁ e α ₂ , para o catalisador de cobalto puro e para os catalisadores de cobalto promovidos pelo CeO ₂	117
Tabela 14 - Seletividade a produtos do catalisador de cobalto puro e dos catalisadores promovidos pelo óxido de cério à 220 °C, 2 MPa, H ₂ /CO = 2 e X _{CO} = 40 ± 3%.	118

LISTA DE SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difração de Raios X
TG	Termogravimetria
DTG	Análise Térmica Diferencial
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BJH	Barret-Joyner-Halenda
RTP	Redução a Temperatura Programada
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
FT	Fischer-Tropsch
GTL	<i>Gas to Liquids</i>
HTFT	<i>High Temperature Fischer-Tropsch</i>
LTFT	<i>Low Temperature Fischer-Tropsch</i>
CTY	<i>Cobalt Time Yield</i>
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
WGS	<i>Water gas Shift</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
SBA-15	Santa Bárbara Amorphous nº 15
MCM-41	Matriz de Composição da Móbil nº41
P₁₂₃	Pluronic
TEOS	Tetraetilortosilicato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS.....	23
1.1.1 Objetivo Geral	23
1.1.2 Objetivos Específicos	23
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 GÁS NATURAL E TECNOLOGIA GTL.....	25
2.2 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT).....	28
2.2.1 Princípios Químicos da Síntese de Fischer-Tropsch	30
2.2.2 Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)	34
2.3 CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH.....	37
2.3.1 Atividade nos Catalisadores de Cobalto	38
2.4 PROMOTORES.....	43
2.4.1 Óxido de Cério	46
2.5 SUPORTE CATALÍTICO.....	51
2.5.1 Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15	52
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	59
3.1 PREPARAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15.....	59
3.1.1 Reagentes	59
3.1.2 Síntese da peneira molecular SBA-15	59
3.1.3 Ativação térmica da peneira molecular SBA-15 por calcinação	60
3.2 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES CeO ₂ /SBA-15.....	61
3.2.1 Reagentes	61
3.2.2 Volume de Poros (VP)	61
3.2.3 Volume de Poros com Ajuste de pH (VPpH6)	62
3.2.4 Excesso de Volume de Poros com Ajuste de pH (EVpH6)	63
3.2.5 Técnica dos Dois Solventes (DS)	64
3.2.6 Técnica dos Dispersão Física (DF)	65
3.3 ESTUDO DA ATIVAÇÃO TÉRMICA DO SUPORTE CeO ₂ /SBA-15.....	66
3.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE Co/CeO ₂ /SBA-15.....	68
3.5 CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 E DOS CATALISADORES Co/CeO ₂ /SBA-15.....	69
3.5.1 Análise Térmica Termogravimétrica e Diferencial (TG e DTG)	69

3.5.2 Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente	69
3.5.3 Análise Elementar de Compostos Orgânicos	69
3.5.4 Difração de Raios X (DRX)	69
3.5.5 Redução a Temperatura Programada (RTP)	71
3.5.6 Quimissorção de Hidrogênio	72
3.5.7 Fisissorção de N₂	73
3.5.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	75
3.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA – REAÇÃO DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	75
3.6.1 Sistema de reação para Síntese de Fischer-Tropsch	75
3.6.2 Procedimento Experimental para a Síntese de Fischer-Tropsch	78
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA SBA-15 .	83
4.1.1 Difração de Raios X	83
4.1.2 Fisissorção de N₂	84
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	88
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	89
4.2 ESTUDO DA PREPARAÇÃO DO SUPORTE CeO₂/SBA-15	90
4.3 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE ATIVAÇÃO ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂)	92
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES AVALIADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	95
4.4.1 Fisissorção de N₂	95
4.4.2 Difração de raios X	98
4.4.3 Redução a Temperatura Programada (RTP)	101
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	105
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo STEM – Transmissão em Campo Escuro	107
4.4.6 Avaliação Catalítica – Reação de Fischer-Tropsch	112
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	121
REFERÊNCIAS	122
ANEXO I	133
ANEXO II	137

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

Apesar dos avanços tecnológicos propiciados pela revolução Técnico-Científico Informacional, a sociedade ainda utiliza como principal recurso da matriz energética o petróleo, utilizado desde a segunda revolução industrial (1850). No entanto, o aumento do preço do petróleo bruto, associado a necessidade de independência energética em relação aos produtos derivados deste recurso e as questões ambientais, impulsionaram a busca por combustíveis alternativos como os combustíveis sintéticos e biocombustíveis.

Neste sentido, a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) pode ser uma tecnologia chave que possibilita superar estes desafios, uma vez que a SFT é um processo catalítico heterogêneo que consiste na hidrogenação catalítica do monóxido de carbono (CO), convertendo carvão, biomassa e gás natural em combustíveis líquidos e produtos químicos básicos.

Os catalisadores que se destacam na síntese de Fischer-Tropsch são aqueles à base de ferro, cobalto e rutênio. Dentre estes, os catalisadores à base de rutênio são os mais ativos, porém, possuem um preço elevado, o que limita sua aplicação em processos de grande escala. Assim, os catalisadores à base de ferro e cobalto são aqueles mais largamente utilizados em processos industriais. Uma das principais diferenças entre estes catalisadores é na formação de produtos oxigenados durante o processo. No catalisador de cobalto, esses derivados oxigenados são obtidos como subprodutos a partir da reação com o cobalto, e no caso do catalisador de ferro, o subproduto formado é o dióxido de carbono e a água (DAVIS, 2003).

Os catalisadores à base de cobalto são os mais empregados nos processos de Fischer-Tropsch, cujo gás de síntese é derivado do gás natural, devido a maior atividade de hidrogenação, elevada conversão de CO que proporciona maior seletividade a hidrocarbonetos pesados (C₅₊), além de baixa atividade para reação de deslocamento de água (*water-gas-shift*) (DALAI; DAVIS, 2008; LIU et al., 2011).

A fase ativa dos catalisadores de cobalto na SFT é o cobalto metálico (Co⁰). Que precisa estar bem disperso em um suporte para aumentar a quantidade de locais ativos expostos (Co⁰). Assim, a utilização de promotores catalíticos que possam aumentar esta dispersão da fase ativa, é muito desejada para aumentar a atividade catalítica da reação.

Acredita-se que na SFT os catalisadores de cobalto exibem efeitos de tamanho de partícula não clássico, ou seja, a atividade catalítica intrínseca (*frequency turnover* –

TOF) permanece constante para partículas de cobalto metálico com diâmetro de 8 –10 nm, bem como, a seletividade máxima a produtos C_{5+} é alcançada nessa faixa de tamanho de partícula, enquanto para partículas de cobalto metálico menores o TOF reduz significativamente (BEZEMER et al., 2006; PRIETO, et al. 2009b) CHEN et al., 2018).

Nesse sentido, a peneira mesoporosa SBA-15 vem sendo utilizada como suporte para catalisadores de Fischer-Tropsch (MARTÍNEZ et al., 2003; KHODAKOV et al., 2004; PRIETO et al., 2009; BARTOLINI et al., 2015). Verificou-se que a maioria das partículas de cobalto metálico (Co^0) estavam localizadas no interior dos poros desta peneira molecular. O que torna possível manipular o tamanho das partículas de cobalto na faixa considerada ótima ($> 8nm$) por meio do efeito de peneiramento molecular, uma das principais propriedades da SBA-15, que confere a este material a capacidade de formar seletivamente um certo tamanho de partículas de cobalto correspondente ao seu diâmetro de poros.

Conforme dito anteriormente utiliza-se promotores nos catalisadores de Fischer-Tropsch no intuito de aumentar a dispersão da fase ativa. Neste contexto o óxido de cério como promotor de catalisadores de cobalto na SFT foi estudado por alguns pesquisadores: Barrault et al. (1991), Ernst; Hilaire; Kiennemann (1999), Dai et al. (2006), Khobragade et al. (2012), Zhang et al. (2016), dentre outros. Observou-se que existem controvérsias em relação ao papel do óxido de cério como promotor em catalisadores de Fischer-Tropsch. Alguns pesquisadores (DAI et al., 2006; KHOBRAKAGE et al., 2012) reportaram que a redução parcial de CeO_2 pode criar novos locais de adsorção de CO, favorecendo a ruptura da ligação C–O e conseqüentemente aumenta a atividade catalítica. No entanto, Ernst; Hilaire; Kiennemann (1999) reportou que a redução do óxido de cério pode levar a um revestimento da superfície ativa de cobalto pelo promotor, conduzindo, por conseguinte, a uma diminuição da capacidade de quimissorção, alterando a distribuição dos hidrocarbonetos e reduzindo a atividade catalítica. Por tanto, o desenvolvimento de um estudo mais aprofundado sobre a função do óxido de cério como promotor em catalisadores de Fischer-Tropsch é de grande importância.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito do promotor óxido de cério na atividade e seletividade de catalisadores do tipo Co/SBA-15 na obtenção de combustíveis líquidos a partir da reação de SFT.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito do óxido de cério como promotor em catalisadores do tipo Co/SBA-15 na obtenção de combustíveis líquidos a partir da reação de SFT.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas do suporte SBA-15.
- Avaliar o método de incorporação e ativação do óxido de cério suportado na peneira molecular mesoporosa SBA-15.
- Investigar a dispersão metálica do cobalto e as propriedades químicas e texturais do óxido de cério e cobalto nos catalisadores do tipo $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, em que $x = (0; 1; 2,5; 5; 10 \text{ e } 20\%)$.
- Investigar o desempenho de catalisadores de cobalto do tipo $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, em que $x = (0; 1; 2,5; 5; 10 \text{ e } 20\%)$, sobre a performance catalítica de catalisadores de cobalto na reação de síntese de Fischer Tropsch.

Fundamentação Teórica

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 GÁS NATURAL E TECNOLOGIA GTL

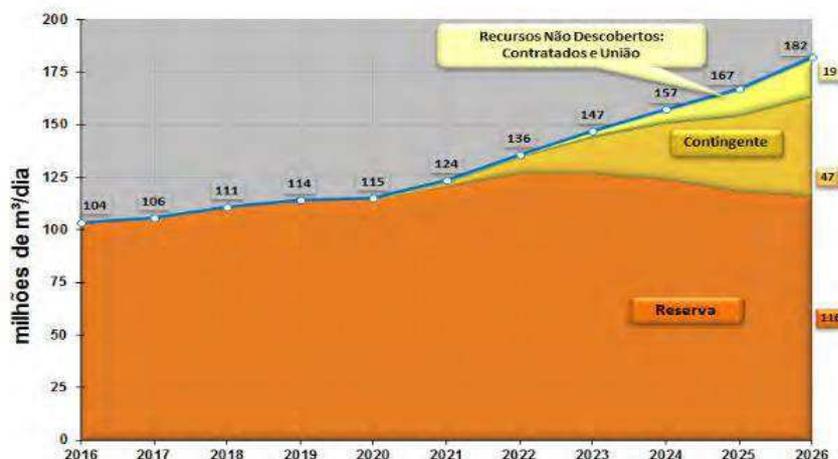
A crescente crise energética associada a conscientização ambiental e a busca por novas fontes de energias alternativas que conciliem o avanço tecnológico ao desenvolvimento sustentável, levou a inserção do gás natural como mais um insumo na matriz energética mundial.

A descoberta da província do pré-sal, localizada na plataforma continental das regiões sudeste e sul, representa um novo marco na história da indústria petrolífera brasileira (FERRO E TEIXEIRA, 2009). A produção nacional de gás natural dobrou nos últimos 10 anos, atingindo 25,3 bilhões de m³ em 2016, cerca de 0,7% do total da produção mundial (ANP, 2017).

Em 2016, os campos do pré-sal geológico localizados nas bacias de Santos e de Campos responderam aproximadamente a 40% do total da produção brasileira de petróleo e gás natural. Esse rápido aumento da produção no pré-sal pode ser explicado pelo seu diferencial geológico (IBP, 2017). O plano decenal de Energia 2026 estima que a produção do pré-sal tem potencial de atingir 127 milhões de m³/dia de gás natural em 2022 (MME; EPE, 2017).

A Figura 1 exibe uma previsão da produção de gás natural no Brasil até o ano de 2026.

Figura 1 - Previsão de produção de gás natural no Brasil.



Fonte: Ministério de Minas e Energia; Empresa de Pesquisa Energética (2017).

Apesar da grande quantidade de gás natural nessas reservas a produção em potencial de gás natural do pré-sal apresenta características peculiares, como o fato desse gás estar associado ao petróleo apresentando uma razão gás-óleo muito elevada, além de estar contaminado em níveis elevados com dióxido de carbono (CO_2), estes fatores implicam em custos elevados para separação dos contaminantes e aproveitamento deste gás natural (IBP, 2017).

Outra problemática associada ao gás natural é a queima do excesso gerado na produção dos poços de petróleo do pré-sal, causando problemas ambientais e econômicos. Uma alternativa menos agressiva de lidar com o excesso de gás produzido é a sua utilização como matéria prima para geração do gás de síntese a partir da reação de reforma a seco ou a vapor, devido a presença do monóxido de carbono (CO) e água, respectivamente (GHORBANI; JAFARI; RAHIMPOUR, 2013).

Tentativas globais de encontrar novas tecnologias alternativas à queima de gás e ao alto preço do petróleo, contribuíram para o desenvolvimento significativo da tecnologia GTL (*gas-to-liquids*) (GHORBANI et al., 2013). Este processo consiste na transformação de gás natural em hidrocarbonetos líquidos de elevada pureza, ocorrendo em processos de múltiplas etapas através de reações catalíticas e geração de calor (DRY, 2004). No entanto, se a matéria prima utilizada para produção destes combustíveis for o carvão esta tecnologia é denominada CTL (*coal-to-liquids*) e, se for biomassa é denominado BTL (*biomass-to-liquids*).

A Figura 2 resume na forma de um diagrama esquemático o processo GTL.

Figura 2 - Diagrama esquemático do processo GTL.



Fonte: Ghorbani et al. (2013).

Conforme podemos observar na Figura 2, o processo GTL pode ser dividido em três seções de processamento distintas: a produção de gás de síntese, a conversão do gás de síntese baseado na síntese de Fischer-Tropsch e o processamento/refino do petróleo sintético de Fischer-Tropsch.

Na etapa de produção do gás de síntese, o carbono e o hidrogênio são inicialmente divididos da molécula de metano (CH_4) e reconfigurados por reforma a vapor e/ou oxidação parcial. O gás produzido consiste principalmente de monóxido de carbono e hidrogênio com diferentes proporções de H_2/CO (WOOD et al., 2012).

Na segunda etapa, ocorre a síntese catalítica de Fischer-Tropsch, um processo global para converter gás de síntese em uma ampla gama de produtos de hidrocarbonetos parafínicos (*syncrude*) (WOOD et al., 2012; GABRIEL et al., 2014).

Na etapa de processamento de produtos, o *syncrude* é refinado usando processos convencionais de craqueamento (hidrotratamento, hidrocrackeamento, isomerização) para produzir óleo diesel, nafta e lubrificantes para mercados comerciais, sendo o diesel e os combustíveis para aviação, os que representam os produtos de maior valor (GABRIEL et al., 2014).

A qualidade dos produtos GTL é diferenciada em relação aos produtos de refinaria. Os produtos GTL apresentam características altamente desejáveis, tanto em termos energéticos quanto ambientais. Dentre elas pode-se destacar:

- A possibilidade de produzir uma vasta gama de produtos, como gás liquefeito sintético, naftas petroquímicas, lubrificantes e ceras com excelentes qualidades técnicas e ambientais, destacando seus baixíssimos teores de enxofre (<15 ppm) (CHEDID et al., 2007);
- Pode ser considerada uma maneira indireta de se colocar gás natural, carvão ou biomassa no tanque dos automóveis na forma de combustíveis líquidos limpos (RAMOS et al., 2011);
- Produção de combustíveis com menor teor de aromáticos e menor geração de material particulado (fuligem) durante a combustão, o que representa um ganho em termos de segurança e saúde ocupacional (KAVALOV; PETEVES, 2005);
- Produção de combustíveis mais biodegradáveis que os derivados de petróleo (60% de degradação em 28 dias, em condições de anaerobiose) (KAVALOV; PETEVES, 2005).

Segundo Wu et al. (2007) o uso do diesel GTL gera menos poluentes atmosféricos e contaminantes ambientais que o uso do diesel convencional, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Redução da emissão de poluentes no uso do diesel GTL.

Material	% Redução	Observação
Aromáticos	94,9	Diesel de petróleo: 27,7%; diesel GTL: 1,4%
Poli aromáticos	93,5	Diesel de petróleo: 6,2%; diesel GTL: 0,4%
CO	16,6	
NO _x	23,7	
Particulados	27,6	

Fonte: Ramos et al. (2011)

2.2 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT)

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo catalítico heterogêneo para a produção sustentável de combustíveis limpos e produtos químicos de valor agregado via gás de síntese. A SFT é um processo de reação catalítica muito complexo que produz parafinas, olefinas, álcoois e outros produtos. De acordo com a diferença dos produtos formados, o processo de SFT divide-se em três categorias: SFT tradicional com hidrocarbonetos C₅₊ como os principais produtos, SFT para olefinas (FTO) e o processo de síntese alcoólica superior (HAS) para produção seletiva de álcoois (CHEN et al., 2018).

A temperatura e a pressão, durante a síntese de Fischer-Tropsch, são alguns dos parâmetros que exercem grande influência na taxa de conversão do CO e na natureza dos produtos formados. Existem duas opções bem definidas: o processo FT a baixas temperaturas LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*) e o processo a altas temperaturas HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*). O primeiro é empregado na produção de ceras que após a etapa de hidrocessamento, são convertidas em nafta ou óleo diesel (DRY, 2004; VALE, 2008). O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de alfa-olefinas. Além de olefinas e parafinas, são também produzidos produtos oxigenados, como álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos. Em condições de HTFT, aromáticos e cetonas, também, são produzidos, estes últimos, provavelmente, a partir da cetonização de alguns dos ácidos. Quando as pressões parciais dos reagentes e produtos nos reatores são elevadas os produtos primários são olefinas, álcoois, aldeídos e ácidos (GALVIS e JONG, 2013).

A Figura 3 apresenta um breve histórico do desenvolvimento da tecnologia de Fischer-Tropsch.

Figura 3 - Desenvolvimento histórico da síntese de Fischer-Tropsch.



Fonte: Própria (2019).

Historicamente os primeiros passos para o desenvolvimento da SFT foram dados por Sebatier e Senderens ao produzirem metano a partir da hidrogenação do monóxido de carbono sobre catalisadores de níquel, ferro e cobalto no ano de 1902 (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006). Nos anos seguintes, as pesquisas foram intensificadas pelos alemães visando o desenvolvimento de processos para converter as abundantes reservas de carvão do país em combustível e produtos químicos. Na década de 20, mais especificamente em 1923, Franz Fischer e Hans Tropsch no Instituto Kaiser-Wilhelm, em Mülheim, desenvolveram a síntese de hidrocarbonetos líquidos por conversão catalítica de gás de síntese sobre catalisadores de ferro, sob elevada pressão e temperatura (350 – 450 °C). Após a Primeira Guerra Mundial (1914-1918), o desenvolvimento da tecnologia de Fischer-Tropsch foi impulsionado pelos embargos econômicos sofridos pela Alemanha, visando o auto abastecimento de combustíveis. Depois da Segunda Guerra Mundial, os Estados Unidos e a Inglaterra mostraram grande interesse nos combustíveis sintéticos da Alemanha. Na década de 50, os EUA construíram uma planta em Bronsville (Texas), empregando gás de síntese a partir do gás natural. No entanto, a planta foi desativada após poucos anos devido à baixa competitividade com o refino do petróleo, seguido de um aumento no preço do gás natural (DRY e HOOGENDOORN, 1981). Neste mesmo período, a África do Sul implantou a South African Synthetic Oil Limited em Sasolburg (SASOL) a primeira planta de Fischer-Tropsch neste país, utilizada para suprir a demanda de combustível do país devido aos embargos sofridos pela implementação do “Apartheid” (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006). Posteriormente, foram

implantadas as plantas SASOL II e SASOL III que começaram a operar entre 1980 e 1982. No início dos anos 90 outras plantas entraram em operação. A planta de Mossas convertia gás natural em hidrocarbonetos usando processos a altas temperaturas e catalisadores de ferro. Adicionalmente, a empresa Shell desenvolveu sua própria tecnologia GTL (chamada Shell Middle Distillate Synthesis), iniciando as operações em 1993 em Bintulu, na Malásia. Mais recentemente as empresas Shell e Qatar Petroleum apresentaram um projeto empregando reatores multitubulares de leito fixo para a produção de 140.000 bpd (barris por dia, do inglês, barrels per day) de produtos líquidos, sediada no Qatar (PACHECO, 2017).

2.2.1 Princípios Químicos da Síntese de Fischer-Tropsch

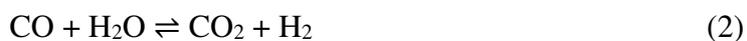
A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo catalítico, bastante exotérmico, que pode ser separado em duas etapas. A primeira etapa é a formação de radicais (monômeros - (CH₂) -) através da hidrogenação do monóxido de carbono (CO). Por outro lado, a segunda etapa é a polimerização dos radicais obtidos anteriormente, formando água e compostos de C₁ até C₅₀ (DRY, 2004).

De maneira geral, a reação de SFT pode ser expressa mediante a Equação 1:

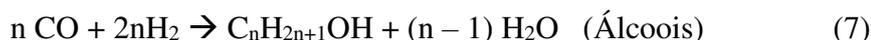
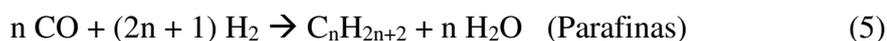


Em que inicialmente duas moléculas de hidrogênio (H₂) são adsorvidas, seguidas da adsorção da molécula de CO. Logo após, a molécula de CO adsorvida dissocia-se, e, dois átomos de hidrogênio são transferidos para formar água (H₂O). Posteriormente, a molécula de H₂O dissocia-se e ocorre a transferência de dois átomos de hidrogênio para formar o radical CH₂. Por fim, a ligação de C-C é formada para gerar cadeias longas, reação de polimerização.

Durante a reação podem ocorrer a reação secundária de water-gas shift (WGSR) e a deposição de carbono na superfície do catalisador (formação de coque), através da reação de Boudouard, Equação 2 e 3, respectivamente (DALAI E DAVIS, 2008)

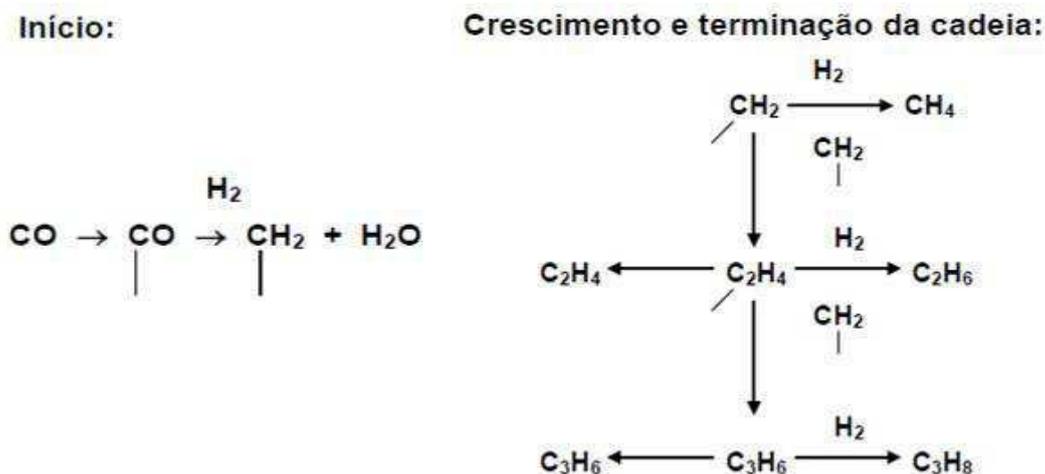


As reações deste processo são extremamente exotérmicas e controladas pela cinética, tanto a conversão de CO como dos produtos obtidos. Sendo os produtos específicos majoritários da SFT formados mediante as equações a seguir (LOX e FROMENT, 1993; KLERK; FURIMSKY, 2010):



A reação de síntese de Fischer-Tropsch produz um amplo espectro de hidrocarbonetos e produtos oxigenados cuja formação pode estar controlada por fatores cinéticos e mecanísticos (SOUSA, 2009). O crescimento gradual da cadeia semelhante a uma polimerização de grupos $-(\text{CH}_2)-$ é válido independentemente dos produtos formados, sejam parafinas, olefinas ou álcoois (ADESINA, 1996). A Figura 4 apresenta as etapas de crescimento da cadeia.

Figura 4 – Representação esquemática do crescimento e terminação da cadeia de hidrocarbonetos.



Fonte: Sousa (2009)

Conforme observado na Figura 4, a primeira unidade do radical $-(\text{CH}_2)-$ pode reagir com hidrogênio (H_2) para produzir metano (CH_4) que se dissolve em outra espécie de CH_2 para produzir C_2H_4 adsorvido. O C_2H_4 tem três opções: desorver para produzir

eteno ou hidrogenar-se para produzir etano, tendo assim a probabilidade de terminação; e por fim, pode unir-se a outra unidade $-(CH_2)-$ para produzir $-C_3H_6-$ adsorvido, indicando a probabilidade de crescimento da cadeia (α) (STORSÆTER et al., 2005).

Os produtos obtidos na SFT, geralmente, seguem uma distribuição para a formação dos produtos, chamada de distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). O modelo de ASF depende da probabilidade de crescimento da cadeia (α), que pode ser influenciado por fatores como o tipo do catalisador, condições do processo e promotores. A distribuição de produtos obtidos é dada pela Equação (8):

$$W_n/n = \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad (8)$$

Em que,

W_n é a fração mássica dos produtos;

n é o número de átomos de carbono;

α é o parâmetro denominado probabilidade de crescimento de cadeia.

O parâmetro α irá determinar a seletividade dos produtos de hidrocarbonetos pela capacidade de um catalisador para catalisar a propagação da cadeia e a terminação, de acordo com a Equação (9):

$$\alpha = r_{propagação} / (r_{propagação} + r_{terminação}) \quad (9)$$

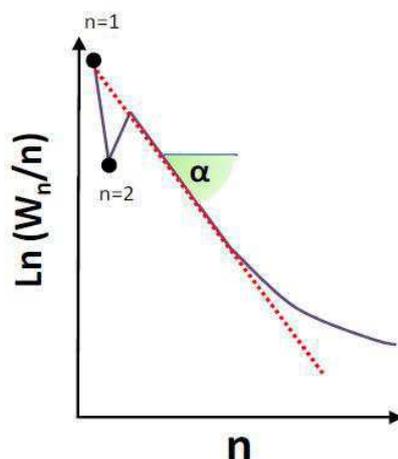
A linearização da Equação (9) resulta na Equação 10, uma representação de $\ln(W_n/n)$ versus n gera uma linha reta de inclinação α , apresentada na Figura 5:

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n(\ln\alpha) + \ln\left[\frac{(1-\alpha^2)}{\alpha}\right] \quad (10)$$

No entanto, os fenômenos de readsorção de α -olefinas nos centros metálicos dão lugar a desvios da distribuição prevista. Esses desvios, apresentados na Figura 7, consistem em uma menor produção de etano, devido ao processo de readsorção do etileno ser mais favorável energeticamente do que para o resto de α -olefinas, e uma maior seletividade a produtos de cadeia longa derivada da participação das α -olefinas

readsorvidas nos processos de crescimento de cadeia (MADON e IGLESIA, 1993 CHENG et al., 2008).

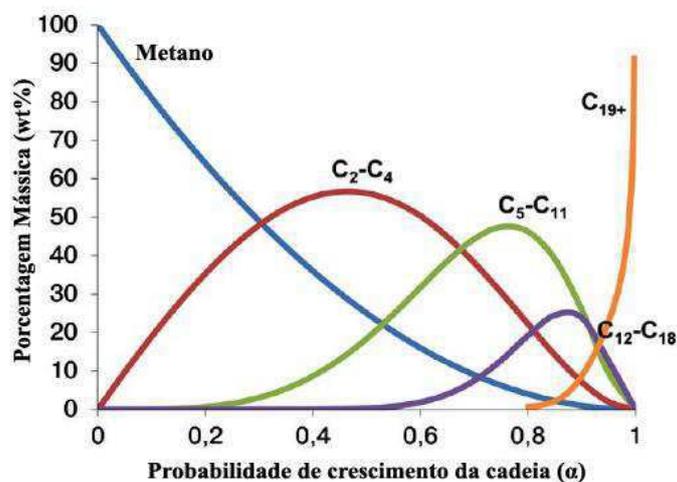
Figura 5 - Distribuição de produtos para a síntese de Fischer-Tropsch real (linha contínua) e prevista pelo modelo de ASF (linha pontilhada).



Fonte: González (2010)

Para a distribuição de produtos em função da probabilidade de crescimento da cadeia (α), existe uma seletividade teórica máxima para todas as frações de produtos, com exceção do metano, como observa-se na Figura 5. Entretanto o tipo de catalisador, do reator e das condições experimentais definem o valor de α , mas estas variáveis podem ser selecionadas durante a operação em função da fração de produtos que se deseja maximizar (GONZÁLEZ, 2010).

Figura 6 - Composição de hidrocarbonetos obtidos na SFT em função do parâmetro α .



Fonte: Galvis e Jong (2013)

Esta distribuição limita a obtenção das frações de interesse (gasolina: C₅-C₁₁, e diesel: C₁₂-C₁₈) com elevada seletividade em uma só etapa. Por este motivo se trabalha em condições de alto valor de α para se obter elevada seletividade a ceras (C₁₉₊) as quais se convertem a combustíveis líquidos, principalmente diesel, mediante uma etapa catalítica posterior de hidrocrackeamento (MELLO, 2017).

2.2.2 Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

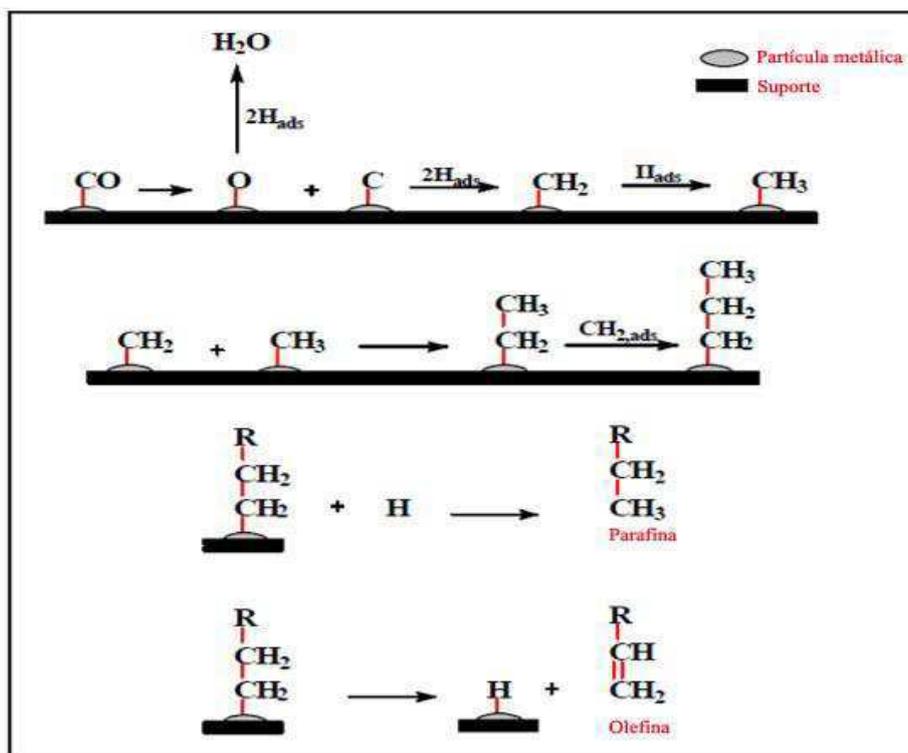
A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) envolve um esquema de reações complexas composto de uma infinidade de intermediários reativos e reações elementares. Embora o mecanismo da reação de Fischer-Tropsch seja objeto de estudos há vários anos, ainda não foi completamente elucidado. No entanto, dentre os vários mecanismos propostos na literatura, três mecanismos são mais frequentemente aceitos, o mecanismo de carbetos, o mecanismo de hidroxycarbênio e o mecanismo de inserção de CO (CIOBÎCĂ et al., 2002; GALVIS; JONG, 2013).

2.2.2.1 Mecanismos de Carbetos

No mecanismo de carbetos (Figura 7) ocorre, inicialmente, a dissociação do CO e do H₂ sobre as partículas metálicas suportadas, formando o intermediário C1 (carbono superficial livre de oxigênio) e hidrogênio adsorvido. Em seguida, os átomos de carbono sofrem hidrogenação, gerando os intermediários CH, CH₂ e/ou CH₃. Estes intermediários formados podem posteriormente ligar-se entre si e formar hidrocarbonetos de cadeias maiores. O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH_x em uma espécie C_xH_y, que está adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia procede das seguintes etapas: (I) desidrogenação de uma das cadeias em crescimento para formar uma olefina; (II) hidrogenação dos intermediários C_xH_y para formar uma parafina ou; (III) crescimento desproporcional dos intermediários C_xH_y para formar parafina ou olefina (CIOBÎCĂ et al., 2002).

Existe um número considerável de experimentos dando suporte ao mecanismo de carbetos, entretanto, eles apresentam restrições. A principal limitação deste mecanismo é a não inclusão da formação dos produtos oxigenados que são também obtidos em quantidades significativas (SOUSA, 2009).

Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de carbetos.



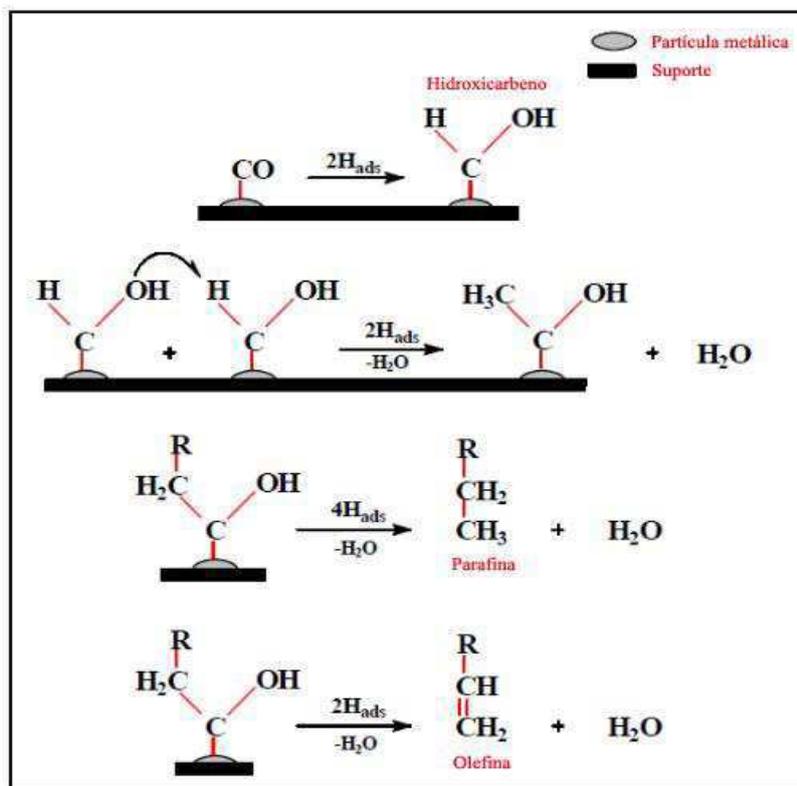
Fonte: Carvalho (2014)

Pode-se dizer que embora o mecanismo de carbetos seja bem suportado experimentalmente, este não pode explicar, por completo, o amplo espectro de produtos observado e, portanto, não parece ser o único mecanismo para este processo (SOUSA, 2009).

2.2.2.2 Mecanismos de Hidroxicarbênio

No mecanismo do hidroxicarbênio, são formados, inicialmente, intermediários hidroxicarbenos (CHOH), a partir da hidrogenação parcial do CO adsorvido. Acredita-se que dois vizinhos intermediários do CO, reajam com hidrogênio, formando dois hidroxicarbenos intermediários e reativos. Posteriormente, ocorre uma reação de condensação das duas espécies hidroxicarbênio (CHOH), com consecutiva eliminação de água, gerando intermediários RCHOH. O crescimento da cadeia do hidrocarboneto ocorre a partir da adição do hidrogênio aos intermediários RCHOH adsorvidos e subsequente eliminação da água, conforme apresentado na Figura 8. Neste mecanismo as espécies hidroxicarbênio são as intermediárias chaves (DAVIS, 2001).

Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxycarbeno.



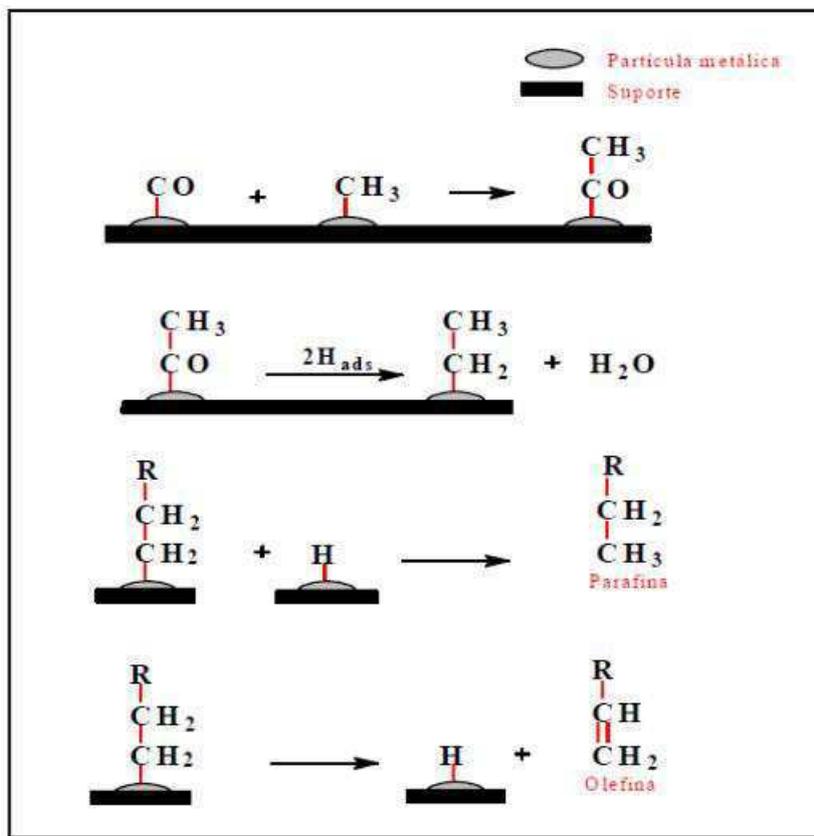
Fonte: Carvalho (2014)

2.2.2.3 Mecanismo de Inserção do monóxido de carbono (CO)

Visando explicar a formação dos oxigenados, surgiu a proposta do mecanismo de inserção do monóxido de carbono (CO) na ligação metal-carbono, durante o processo de crescimento da cadeia de hidrocarbonetos.

O mecanismo de inserção de CO é, particularmente diferente dos dois mecanismos citados anteriormente, pois o CO permanece intacto. Neste mecanismo os hidrocarbonetos se ligam através da inserção do CO nas moléculas dos hidrocarbonetos intermediários, formando C_xH_y . O oxigênio terminal é finalmente removido pela hidrogenação da superfície do intermediário $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$, e a água é desorvida. Evidências espectroscópicas indicam que o CO é reduzido ao carbono elementar e, subsequentemente, convertido em intermediários CH e CH_2 , que podem facilmente reagir para formar hidrocarbonetos de cadeia mais longa (CIOBÎCĂ et al., 2002), conforme observado na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de monóxido de carbono (CO).



Fonte: Carvalho (2014)

2.3 CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Para a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) a configuração eletrônica de metais preferida para a composição do catalisador é a configuração d^7 . Em meio a vários estudos, os metais como Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd e outros metais nobres do grupo da platina, se apresentaram como os mais ativos (DRY, 2002; KLERK, 2012). Os catalisadores ativos para SFT apresentam algumas propriedades comuns: são ativos para reações de hidrogenação e são capazes da formação de metal carbonilo, ou seja, capazes de adsorver dissociativamente CO e ativos para dissociação de H_2 (SCHULZ e CLAEYS, 1999).

O rutênio (Ru) é o metal mais ativo, no entanto, é muito caro e não é facilmente acessível para uso em processos de conversão de gás de síntese em larga escala. Por outro lado, o níquel (Ni) possui uma grande capacidade de hidrogenação, o que resulta em uma alta seletividade indesejada para a metanação e, também, tem uma grande tendência para formar carbonilas voláteis nas condições de reação que resultam em aglomeração e

contaminação metálica dos produtos (ENGER e HOLMEN, 2012). O ródio (Rh), por outro lado, tem uma atividade catalítica intrínseca três vezes menor que a do Ni, e produz, principalmente, metano juntamente com produtos oxigenados de C₂ (PRIETO et al., 2011). O paládio (Pd) é um catalisador particularmente seletivo a metanação, e tanto a platina (Pt) como o irídio (Ir) produzem pequenas quantidades de espécies C₂, além do metano como produto primário.

Assim, conseqüentemente, o cobalto (Co) e ferro (Fe) se tornam os metais mais utilizados nos processos de Fischer-Tropsch (DEN BREEJEN et al., 2010; GRIBOVAL-CONSTANT et al., 2014; POUR e HOUSAINDOKHT, 2014; AHN et al., 2016).

Catalisadores baseados em Fe podem ser operados em intervalos mais amplos de temperatura e proporções de H₂/CO sem aumento significativo a formação de CH₄ e maior atividade para reação de deslocamento de água (WGSR) (ZHANG et al., 2010). Altas temperaturas de reação com catalisadores de Fe são ideais para a produção de grandes quantidades de α -olefinas lineares (DRY, 2002). Porém altas temperaturas (> 350 °C) tornam estes catalisadores suscetíveis a desativação por deposição de carbono na sua superfície.

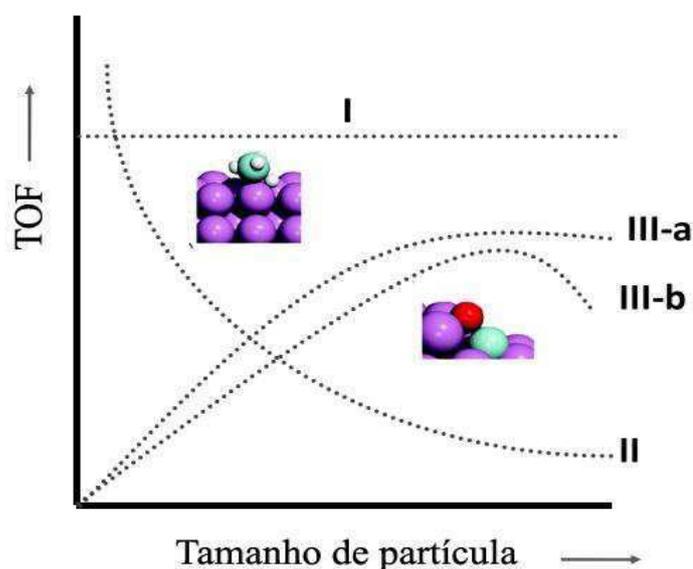
Quando comparados aos catalisadores de ferro, os catalisadores a base de cobalto têm maior atividade de hidrogenação, maior seletividade de hidrocarbonetos pesados e menor atividade para a reação WGSR o que torna estes catalisadores mais resistentes a desativação. No entanto, os catalisadores de ferro têm preços mais baixos (LIU et al., 2011). Os catalisadores de cobalto são considerados ótimos para a produção de destilados médios como gasolina e diesel, além de ceras pesadas a partir de gás de síntese rico em H₂. Permitem condições de reações mais suaves (180 – 230 °C) (BORG et al., 2007; XIONG et al., 2008; ZHANG et al., 2010).

Em função da elevada conversão de CO e da sua vida útil longa, os catalisadores à base de cobalto são a melhor escolha para conversão do gás de síntese em combustíveis líquidos.

2.3.1 Atividade nos Catalisadores de Cobalto

Alguns estudos foram realizados sobre o efeito do tamanho da partícula de cobalto metálico na atividade catalítica intrínseca (TOF – *turnover frequency*), o que permitiu distinguir três tendências gerais, e o resultado é apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Sensibilidade da estrutura em relação a dependência do TOF com o tamanho da partícula de cobalto metálico.



Fonte: Shetty (2011).

Geralmente, ao variar o tamanho de partícula o valor de TOF permanece praticamente constante (comportamento I), ou o valor de TOF diminui drasticamente para as nanopartículas de menor tamanho, especialmente para tamanhos inferiores a 3 – 4 nm (comportamento II). Um terceiro comportamento, infrequente e normalmente chamado “não clássico”, é aquele em que o TOF aumenta ao aumentar o tamanho da nanopartícula até um valor limite (comportamento III-a) ou passa por um máximo para um determinado tamanho de nanopartícula (comportamento III-b) (SHETTY e VAN SANTEN, 2011; GONZÁLEZ, 2010). A partir desta relação do TOF com o tamanho da partícula metálica surgiu o termo reações “insensíveis e sensíveis à estrutura”, dada pelo pesquisador M. Boudart em 1969 (BOUDART, 1969). Este termo descreve reações catalíticas cujo valor de TOF é, respectivamente, constante ou muda sensivelmente ao alterarmos o tamanho da partícula metálica.

Na síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de cobalto o sítio ativo é o cobalto metálico (Co^0), logo, a atividade catalítica em princípio seria proporcional ao número de átomos de Co^0 superficiais e, conseqüentemente, uma elevada densidade superficial de Co^0 conduziria a partículas de cobalto altamente dispersas e facilmente redutíveis.

No entanto, alguns pesquisadores (IGLESIA et al., 1992) investigaram a sensibilidade da SFT catalisada por cobalto e reportaram que o TOF é independente do tamanho de partícula de cobalto na faixa de 9-200 nm. Eles argumentaram que a dispersão metálica dos catalisadores de cobalto estudados era muito limitada para satisfazer a rigorosa definição de insensibilidade de estrutura porque a estrutura de superfície não dependia fortemente do tamanho do cristal na faixa limitada de dispersão.

Barbier et al. (2001) estudaram a sensibilidade da atividade catalítica intrínseca (TOF) em relação ao tamanho da partícula de cobalto metálico utilizando catalisadores de cobalto suportados em sílica (Co/SiO_2). A sensibilidade ao tamanho de partícula foi confirmada, o TOF inicialmente aumentou com o aumento do tamanho da partícula de Co^0 até a faixa de tamanho 6 – 9 nm, após esta faixa o TOF permaneceu constante. No entanto, a presença de espécies de cobalto não reduzidas nos catalisadores utilizados neste estudo acrescenta incerteza ao atribuir os resultados observados a um efeito de tamanho de partícula verdadeiro.

Nos anos seguintes, alguns pesquisadores relataram comportamentos do tipo III-a, de acordo com a Figura 10 (BEZEMER et al., 2006; Prieto et al., 2009a), utilizando catalisadores de cobalto suportados em nanofibras de carbono (CNF) e em zeólitas ITQ-2, respectivamente. Bezemer et al. (2006) relataram que o TOF tornava-se maior à medida que o tamanho da partícula de cobalto metálico (Co^0) aumentava até atingir a faixa considerada ótima 6 – 8 nm, para partículas maiores o valor de TOF permaneceu constante. Prieto et al. (2009a) reportaram resultados similares aos de Bezemer e colaboradores, foi observado que o TOF aumentava com o aumento do tamanho da partícula de Co^0 na faixa de 5,6 a 10,4 nm e, então, permanece constante para partículas maiores até um tamanho de partícula de 141 nm.

Borg et al. (2008) divergiram destes trabalhos e reportaram que não encontraram nenhuma correlação aparente entre o valor de TOF e o tamanho da partícula de cobalto metálico (Co^0). Porém estes estudos mostraram catalisadores com graus de redução limitados (16%), o que leva a uma incerteza nos resultados, já que a presença de fases oxidadas pode afetar as propriedades catalíticas.

Breejen et al. (2009) estudaram os efeitos do tamanho da partícula de cobalto metálico na síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de cobalto suportados em nanofibras de carbono. A análise cinética transiente isotópica de estado estacionário (SSITKA) foi aplicada para fornecer tempos de residência de superfície como uma função do tamanho da partícula de Co^0 . Os tempos de residência obtidos por SSITKA foram

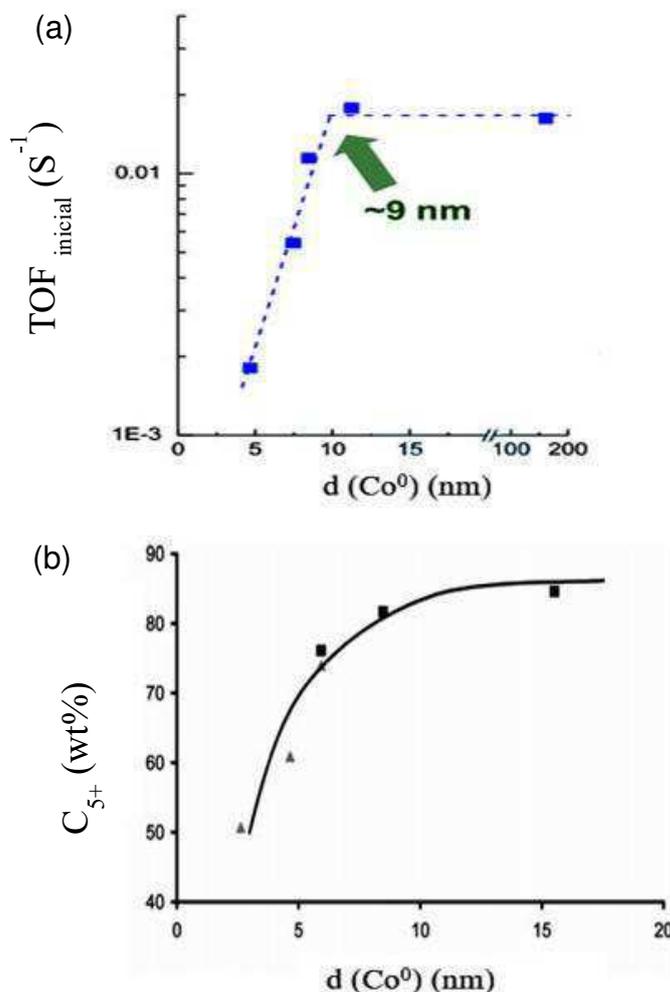
utilizados para descrever a atividade catalítica intrínseca quantitativamente e a seletividade a metano (CH_4) qualitativamente em função do tamanho de partícula de Co^0 . Foi observado que o TOF aumentava a medida que o tamanho da partícula de Co^0 aumentava até atingir o tamanho de 6 nm, após este valor o TOF permaneceu constante com o aumento do tamanho de partícula. Estes menores valores de TOF para partículas de $\text{Co}^0 < 6$ nm foi atribuído ao bloqueio dos locais de borda/canto em que as partículas metálicas encontram-se.

Wang et al. (2012) estudaram o efeito do tamanho da partícula de Co^0 em uma série de catalisadores modelo Co/SiO_2 com tamanho de partícula na faixa de 1,4 – 10,5 nm. Foi observado que o TOF aumentava gradualmente com o tamanho de partícula de Co^0 na faixa de 3,5 a 10,5 nm. Para tamanhos de partícula menores (1,4 – 2,5 nm), o cobalto metálico foi facilmente oxidado pelo vapor de água, o que levou a uma menor atividade catalítica intrínseca e maior seletividade de CH_4 .

Xiong et al. (2011) e Ghasvareh; Smith (2016) avaliaram o desempenho de dos catalisadores de cobalto utilizando diferentes suportes como, nanofibras de carbono (Co/CNTs), esferas de carbono (Co/CSs) e alumina, sendo um catalisador promovido por rênio e outro catalisador de cobalto não promovido ($\text{Re-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Foi observado que o tamanho das partículas de cobalto tem influência na atividade catalítica intrínseca (TOF) e na seletividade a produtos C_{5+} para todos os catalisadores. Verificou-se que a atividade catalítica intrínseca (TOF) aumentou e permaneceu constante para partículas acima de 10 nm e diminuiu acentuadamente para os catalisadores com partículas de cobalto menores. Em relação a seletividade de C_{5+} para todos os catalisadores observou-se que partículas maiores de cobalto metálico resultam em seletividades a C_{5+} elevadas.

A Figura 11 exibe a variação do valor de TOF (a) e da seletividade a produtos C_{5+} (b) com o tamanho da partícula de cobalto metálico.

Figura 11 - Influência do tamanho da partícula de cobalto metálico $d(\text{Co}^0)$ na atividade catalítica intrínseca (a) e na seletividade a produtos C_{5+} (b).



Fonte: (a) Prieto et al. (2009a); (b) Bezemer et al. (2006)

Pode-se observar valores constantes de TOF para partículas de cobalto metálico maiores e uma dependência do tamanho para pequenos cristais. A seletividade a produtos C_{5+} se mostra claramente dependente do tamanho de partículas de cobalto metálico, com maior seletividade para maiores partículas. Mediante estes estudos pode-se destacar então a importância no controle do tamanho da partícula de cobalto para o design de novos catalisadores de FT.

2.4 PROMOTORES

Promotores são geralmente metais de transição adicionados em pequenas quantidades sobre o catalisador com o objetivo de alterar suas propriedades químicas e, nem sempre são ativos cataliticamente.

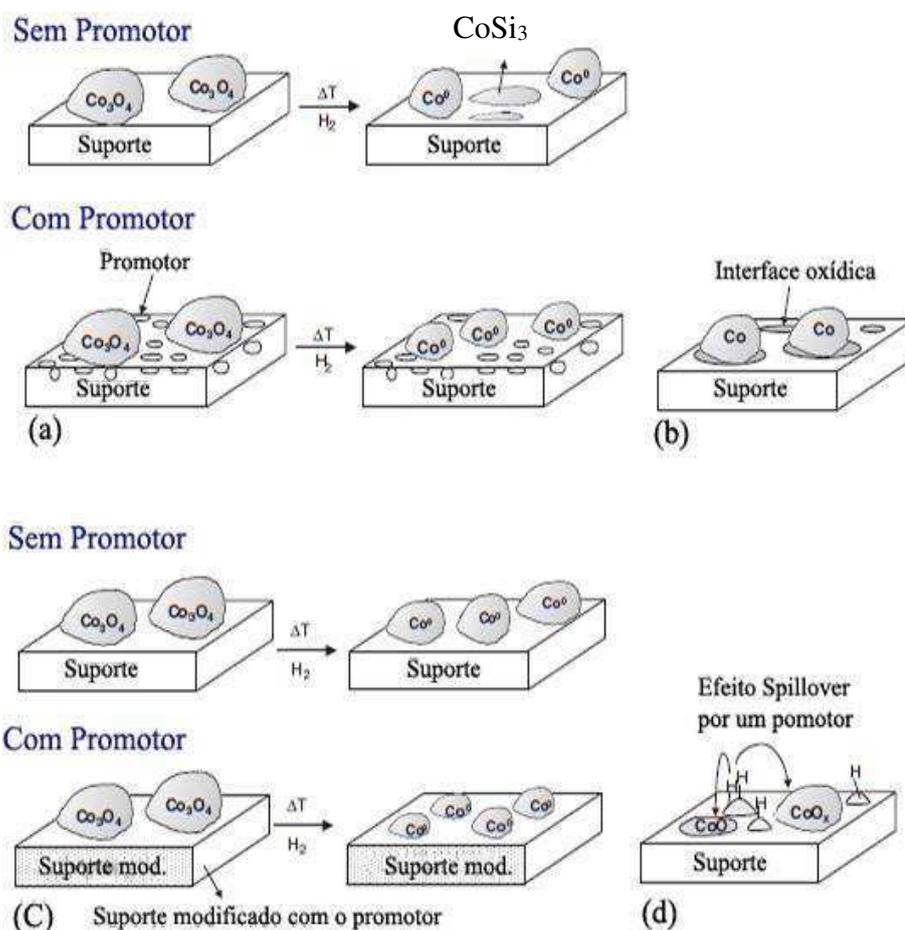
Segundo Khodakov (2009) a incorporação de metais nobres (Ru, Rh, Pt e Pd) como promotores em catalisadores de cobalto resultam em diversas alterações como: melhoria na redução do cobalto, maior dispersão da fase ativa, aumento da resistência à desativação, formação de ligas metálicas, alta concentração de sítios ativos e modificação da atividade intrínseca dos sítios de superfície. No entanto, a promoção por meio de óxidos também tem sido um dos métodos para melhorar a atividade e seletividade a hidrocarbonetos dos catalisadores de FT. Entre estes promotores, os óxidos empregados com maior frequência são o óxido de zircônia, óxido de lantânio, óxido de manganês e óxido de cério. A adição destes promotores óxidos pode modificar a textura e a porosidade do catalisador, reduzir a formação de óxidos mistos entre o cobalto e o suporte dificilmente redutíveis, aumentar a dispersão de cobalto, redutibilidade e fração das diferentes fases cristalinas do cobalto metálico, aumentar a resistência ao atrito mecânico e químico dos catalisadores à base de cobalto na SFT e melhorar a estabilidade química do suporte.

De acordo com o tipo, os promotores podem ser classificados em promotores estruturais e eletrônicos.

- **Promotores estruturais:** A principal função dos promotores estruturais é influenciar a dispersão do cobalto, controlando a interação metal–suporte. Uma elevada dispersão resulta em uma superfície metálica altamente ativa e, conseqüentemente, numa atividade catalítica melhorada. A promoção estrutural pode levar a um aumento da atividade e estabilidade catalítica, mas não influencia na seletividade dos produtos, uma vez que aumenta o número de sítios ativos no catalisador. Este aumento nos sítios ativos é alcançado por meio de uma estabilização da fase ativa (Co^0), devido ao elemento promotor que evita a formação de compostos de difícil redução ao controlar a interação metal-suporte, ou evita a aglomeração e sinterização das partículas de cobalto sob condições de operação de FT.

A Figura 12 apresenta um esquema ilustrativo da promoção estrutural (MORALES e WECKHUYSEN, 2006).

Figura 12 – As diferentes formas que o promotor estrutural pode agir nos catalisadores de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch.

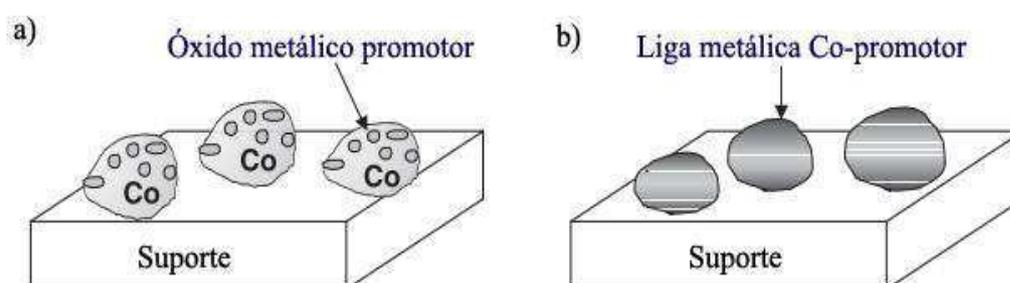


Fonte: Morales; Weckhuysen (2006)

Na Figura 12a pode-se observar o promotor auxiliando na redução da interação metal-suporte, levando a uma menor formação de compostos de cobalto pouco redutíveis como o silicato de cobalto (CoSi_3) nas condições de reação de FT. Na Figura 12b o promotor estrutural atua como uma interface oxidica entre a partícula de cobalto e o suporte, resultando em uma maior estabilidade das partículas de cobalto contra a sinterização durante a redução ou regeneração oxidativa. Em alguns casos o promotor estrutural pode auxiliar na dispersão do cobalto (Figura 12c), formando partículas de cobalto menores e mais dispersas. Este tipo de promotor pode ainda, levar indiretamente a um efeito de *spillover* de H_2 (Figura 12d). Nestes casos o hidrogênio dissociado pelo promotor migra para a superfície do cobalto, facilitando a redução do cobalto.

- **Promotores eletrônicos:** O ambiente eletrônico de um sítio ativo pode ser alterado pela presença de um elemento que leva a uma doação ou retirada eletrônica resultando em uma maior atividade catalítica intrínseca ou alteração na seletividade do produto. O efeito dos ligantes pode também resultar numa diminuição da taxa de desativação, alterando as propriedades de adsorção/dessorção dos reagentes/produtos da reação. A promoção eletrônica só pode ocorrer quando há uma interação química direta entre o elemento promotor e a superfície ativa de cobalto. No entanto, efeitos eletrônicos induzidos por elementos promotores podem ser responsáveis por uma maior resistência das partículas de cobalto à oxidação pela água ou até mesmo sua estabilidade contra desativação em geral (MORALES e WECKHUYSSEN, 2006).

Figura 13 – As diferentes formas que o promotor eletrônico pode agir nos catalisadores de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch.



Fonte: Adaptado de Morales; Weckhuysen (2006)

Quando as partículas do promotor envolvem a superfície de cobalto induzem a um efeito ligante (Figura 13a), alterando as propriedades da superfície do catalisador resultando em melhores seletividades e/ou atividades catalíticas. Deve ficar claro que um efeito catalítico benéfico só pode ser obtido se os óxidos metálicos depositados não estiverem bloqueando todos os locais ativos de cobalto (Co^0), o que levaria a uma diminuição da absorção química de hidrogênio ou monóxido de carbono (CO). A liga metálica formada entre o promotor e o cobalto (Figura 13b) também pode influenciar a atividade e a seletividade a produtos/reagentes na síntese de Fischer-Tropsch. De fato, o cobalto e o promotor, podem formar uma partícula de metal integral depositada no suporte, alterando as propriedades eletrônicas dos átomos de cobalto metálico superficial.

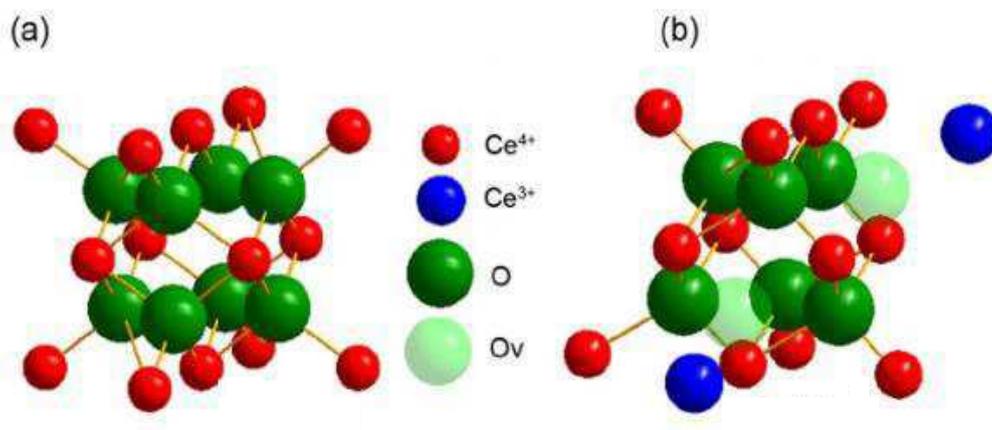
A formação desta liga metálica entre a fase ativa e o promotor pode resultar em um aumento da atividade do catalisador, seletividade, bem como estabilidade (MORALES E WECKHUYSEN, 2006).

O óxido de cério como promotor tem sido estudado no intuito de aumentar a seletividade a produtos C_5^+ na reação de Fischer-Tropsch e, especialmente, promover a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa, podendo ser classificado como promotor estrutural e eletrônico.

2.4.1 Óxido de Cério

O dióxido de cério (CeO_2 , céria) está se tornando um componente presente em sistemas catalíticos para uma variedade de aplicações devido as suas propriedades físico-químicas incomuns. Dentre suas características, as mais importantes incluem a capacidade de se associar de maneira não estequiométrica ao oxigênio e a fácil obtenção de nanocristais de tamanho e morfologia homogêneos por meio de diferentes métodos de preparação (SANCHEZ GIL, 2013). As estruturas cristalinas do CeO_2 e do Ce_2O_3 estão ilustradas na Figura 14.

Figura 14 - Estruturas cristalinas da (a) rede cúbica fluorita do CeO_2 e (b) rede hexagonal do Ce_2O_3 .



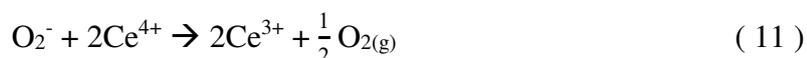
Fonte: Wang et al. (2019)

A Figura 14a mostra uma representação do cério estequiométrico CeO_2 em estado completamente oxidado com uma estrutura cúbica do tipo fluorita. Na Figura 14b observa-se a rede do óxido de cério parcialmente reduzido (CeO_{2-x}) e com vacâncias de oxigênio na estrutura. A presença de vacâncias de oxigênio dá origem ao Ce^{3+} que distorce a rede mudando de CeO_2 para Ce_2O_3 que possui estrutura hexagonal (WANG et

al., 2019).

O óxido de cério mais comum é o CeO_2 que sob atmosfera redutora e temperaturas elevadas, é conhecido por formar óxidos não estequiométricos de estrutura CeO_{2-x} (com x variando de 0 a 0,5), com vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio são consideradas como sendo defeitos intrínsecos na estrutura do CeO_2 , que rapidamente podem ser formadas e desfeitas, conferindo a este metal alta capacidade de armazenar oxigênio (PERRICHON et al. 1995; CAMPBELL e PEDEN, 2005).

A formação de vacâncias no óxido de cério pode ser representada pela Equação 11:



Observa-se que um íon de oxigênio, formalmente O^{2-} , deixa a rede como uma espécie neutra, O_2 (g), e os dois elétrons deixados para trás no processo ficam presos em dois sítios de cério, ou seja, eles tornam-se localizados em dois sítios de cério (KULLGREN, 2012).

Por apresentar vacâncias de oxigênio em sua estrutura, o óxido de cério possui excelentes propriedades de oxidação catalítica e enorme capacidade de armazenamento de oxigênio. As vacâncias de oxigênio do cério são responsáveis pela boa estabilidade química e mecânica. Assim, o óxido de cério é considerado como um material promissor para aplicações como catalisadores de três vias (MONTE e KAŠPAR, 2004), na remoção de compostos orgânicos (LI et al., 2013), no craqueamento de óleos pesados (DAMYANOVA et al., 2002) e como suporte ou promotor em catalisadores de Fischer-Tropsch (WAN et al., 2015; GARCILASO et al., 2019).

Dai et al. (2006) avaliaram o efeito do CeO_2 no desempenho catalítico do catalisador $\text{CeO}_2\text{-Co/SiO}_2$ ($\text{Ce/Co} = 0,28$) na síntese de Fischer-Tropsch. A adição de uma pequena quantidade de CeO_2 ao catalisador Co/SiO_2 melhorou a atividade e a seletividade a hidrocarbonetos C_{5+} . Observou-se por meio das técnicas de RTP e XPS, que os sítios ativos na superfície do catalisador mudaram devido a redução parcial do CeO_2 para CeO_{2-x} . Esta redução, além de aumentar o número de sítios ativos, fortaleceu a ligação $\text{Co} - \text{C}$, enfraqueceu a ligação $\text{C} - \text{O}$ e aumentou a concentração de espécies de carbono ativo na superfície (CH_x), especialmente, a unidade de crescimento de cadeia $-\text{CH}_2-$, implicando em uma melhoria na probabilidade de crescimento da cadeia e uma maior atividade catalítica, favorecendo a formação do óleo diesel e óleo lubrificante de alto valor.

Dai et al. (2007), estudaram a estabilidade e desativação do catalisador $\text{CeO}_2\text{-Co/SiO}_2$ ($\text{Ce/Co} = 0,28$) em um reator de leito fixo. Por meio das técnicas de redução a temperatura programada (RTP) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X observou-se que a redução parcial do CeO_2 a CeO_{2-x} forma novos sítios bi-nucleares ativos juntamente com Co^0 para adsorção de CO, favorecendo a quebra da ligação C–O e aumentando a atividade catalítica. O catalisador de $\text{CeO}_2\text{-Co/SiO}_2$ apresentou uma conversão de CO de 41% e a distribuição de produtos foi de 10,1% de CH_4 , 1,1% de CO_2 e 85,0% de C_5^+ . Os produtos formados foram, principalmente, hidrocarbonetos de cadeia linear, particularmente, valiosos como diesel e combustíveis de aviação.

Zeng et al. (2011) avaliaram o efeito da promoção de terras raras individuais e mistos sobre os catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na SFT. A adição do cério como promotor aumentou o grau de dispersão do cobalto metálico. Os catalisadores promovidos com La, Ce, Pr e Sm diminuíram a taxa de geração de metano e dióxido de carbono, também reduziram a seletividade a $\text{C}_2\text{-C}_4$ e aumentaram a seletividade a C_5^+ . A promoção com terras raras misturadas foi favorável na geração de hidrocarbonetos de cadeia longa sobre o catalisador de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Arsalanfar et al. (2012) estudaram óxidos de cobalto-cério, preparados por co-precipitação com o objetivo de avaliar o efeito da razão molar $[\text{Co}]/[\text{Ce}]$ na produção de combustíveis utilizando a SFT. Após determinar a melhor razão cobalto/cério (100/0 a 0/100), adicionou-se a solução mista de nitratos de cobalto e cério à diferentes suportes (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3). Por fim, após avaliar o efeito dos diferentes suportes, variou-se os percentuais de SiO_2 no catalisador de 10, 15, 20 e 25% em peso, com base no peso total do catalisador, no intuito de determinar a quantidade ideal deste suporte. Verificou-se que o catalisador contendo 80% de Co e 20% de Ce seria o catalisador ótimo para conversão de gás de síntese em olefinas leves (C_2 e C_4), bem como o que apresentou área de superfície específica mais elevada em relação aos outros catalisadores. Dentre os catalisadores suportados em diferentes óxidos, o catalisador suportado em SiO_2 foi o mais ativo. O melhor desempenho deste catalisador foi atribuído a formação de fases oxídicas (Co_2SiO_4 , CoO), que são fases ativas na SFT para formação de olefinas. Verificou-se que o catalisador suportado em SiO_2 exibiu comportamento de redução diferente em comparação ao óxido não suportado, pois ocorreu um deslocamento dos picos de temperaturas menores para maiores. Esta interação é resultado da formação do silicato de cobalto (Co_2SiO_4). O catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico, maior seletividade a olefinas leves e menor seletividade a metano, foi o catalisador contendo a

razão molar da solução mista de nitratos de 80% de Co e 20% de Ce, suportados em 15% SiO₂ em relação ao peso total do catalisador. Este melhor desempenho foi atribuído a distribuição homogênea, alta densidade e dispersão elevada de partículas.

Khobragade et al. (2012) reportaram o efeito da promoção de potássio e cério na atividade e seletividade do catalisador Co/SiO₂ empregado em hidrogenação de CO. Foi observado que a incorporação de CeO₂ (Ce/Co = 0,28) aumentou a atividade do catalisador e seletividade a hidrocarboneto C₅₊, suprimindo a produção de CH₄. Esta mudança na seletividade foi causada, provavelmente, por uma diminuição na taxa de hidrogenação durante a SFT. Verificou-se que a redução parcial das espécies de CeO₂ altera as propriedades eletrônicas dos átomos de Co, favorecendo a ligação Co – C e enfraquecendo a ligação C – O, fazendo com que ocorra uma diminuição na taxa de hidrogenação das espécies (–CH₂–) e um aumento na adsorção de CO.

He et al. (2015) pesquisaram os efeitos de diferentes razões molares dos elementos terras raras, lantânio (La) e cério (Ce), como promotores de catalisadores de cobalto na SFT visando a obtenção de diesel. Os catalisadores promovidos por terras raras apresentaram maior tamanho de óxido de cobalto e cobalto metálico do que os catalisadores não promovidos, implicando em uma menor seletividade a CH₄. O cério nos compósitos de terras raras promove um aumento no grau de dispersão do cobalto metálico, levando a uma seletividade a produtos C₅₊ superior a 80%. De acordo com os resultados obtidos, a promoção de catalisadores de cobalto por compósitos de terras raras facilita a formação da fração diesel e gasolina, devido ao efeito sinérgico do La e do Ce.

Zhang et al. (2016), investigaram o efeito da promoção com CeO₂ sobre as propriedades físico-químicas e o desempenho catalítico de catalisadores de Co/ZrO₂ na SFT. Verificou-se que o catalisador promovido com a razão molar CeO₂/ZrO₂ de 5% em peso gerou partículas de Co₃O₄ maiores e bem dispersas, enquanto o catalisador promovido com a razão molar CeO₂/ZrO₂ de 10% formou aglomerados. O catalisador com a razão CeO₂/ZrO₂ de 5% exibiu melhor desempenho catalítico em termos de atividade catalítica intrínseca e conversão de CO (TOF = 5,7.10⁻³ s⁻¹, X_{CO}= 91%) em comparação ao catalisador não promovido e ao catalisador contendo a razão molar CeO₂/ZrO₂ de 10%. Este resultado foi atribuído a boa dispersão e redutibilidade deste catalisador. A seletividade a produtos CH₄, C₂-C₄ do catalisador contendo a razão CeO₂/ZrO₂ de 10% foi relativamente maior e a seletividade a produtos C₅⁺ foi ligeiramente menor, devido ao menor tamanho de poro deste catalisador. Observou-se que os catalisadores promovidos pelo CeO₂ (CeO₂/ZrO₂= 5 e 10%) puderam manter uma

melhor estabilidade contra desativação durante a reação ao longo de 100 h. Isto ocorre porque, na presença de CO, o CeO₂ pode ser convertido em Ce₂O₃ e logo depois ser reoxidado para CeO₂ por vapor. Este processo redox cíclico do CeO₂ pode inibir a oxidação do Co⁰ → Co²⁺. Sendo assim os catalisadores promovidos por CeO₂ apresentaram uma maior resistência a desativação durante a SFT.

Johnson e Bell (2016) compararam os efeitos dos promotores de óxidos metálicos (CeO_x, GdO_x, LaO_x, MnO_x e ZrO_x) sobre as propriedades catalíticas dos catalisadores à base de cobalto na SFT. Foi observado que a seletividade a CH₄ diminuiu e a seletividade a C₅⁺ aumentou com o aumento do promotor. Com uma carga suficientemente elevada, as seletividades se estabilizaram e tornaram-se insensíveis a novos aumentos na proporção promotor/Co. Ao atingir uma razão promotor/Co de 2,0 as seletividades do catalisador promovido por CeO_x deixaram de depender da carga do promotor. O aumento desta proporção promotor/Co acima dessa razão crítica resultou em uma atividade específica mais baixa, devido à superfície de Co ficar coberta pelo promotor e diminuir o número total de sítios ativos.

Wang et al. (2016) avaliaram o catalisador cobre-cobalto-cério suportado em nanotubos (CNTs) na conversão do gás de síntese em etanol e álcoois (C₂⁺). Foi relatado que a forte ligação entre o cobalto e o cério gerou novos sítios catalíticos ativos na interface do catalisador CuCoCe/CNTs. Neste caso, o carbono da molécula de CO liga-se com ao átomo de cobalto, e o seu átomo de oxigênio ao CeO₂ parcialmente reduzido, resultando no enfraquecimento da ligação C – O e no aumento da dissociação e reatividade do CO. Devido a este fortalecimento da ligação Co – C, espera-se que os grupos *CH_x permaneçam na superfície dos átomos de cobalto aumentando o fator de probabilidade de crescimento da cadeia. Após a adição de cério a amostra de Cu-Co, a seletividade para metano e metanol diminuíram, consideravelmente, enquanto que a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia curta (C₂-C₄) aumentou acentuadamente.

Pardo-Tarifa et al. (2017) avaliaram o efeito da promoção do óxido de cério sobre o catalisador Co/Al₂O₃ na SFT em condições semelhantes as industriais. Os resultados mostram que existem limitações na interação entre o cério e a alumina, favorecendo a formação de grandes cristalitos de Co₃O₄, reduzindo a migração de íons de cobalto para a estrutura da alumina. Pode-se dizer então, que o Ce tem um forte efeito na redutibilidade do catalisador, especialmente, quando o CeO₂ está na superfície. Observou-se ainda uma diminuição da dispersão de partículas de Co⁰ devido a um aumento do tamanho do seu cluster, que pode ser atribuído à fraca interação do Co e Al₂O₃ causada pela presença do

CeO₂. Os resultados catalíticos mostraram que a presença do cério nos catalisadores de cobalto preparados com alumina comercial aumentou a conversão de CO de 5,4 para 21,7% e à medida que a seletividade a C₅⁺ aumentou com a conversão de CO, a seletividade a CH₄ diminuiu. Além disso, o CeO₂ diminuiu a seletividade a CO₂, devido a sua capacidade de armazenar oxigênio, logo, as espécies O* reagiram com o Ce, não ficando disponíveis para reagir com o CO formando CO₂, desfavorecendo, assim, a produção de CO₂.

Portanto, é importante estudar o papel do óxido de cério como promotor em catalisadores de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch e fornecer uma nova orientação teórica para o desenvolvimento de catalisadores de FT com maior desempenho. Além disso, não há literatura que relate a promoção de CeO₂ em catalisadores do tipo Co/SBA-15 na SFT.

2.5 SUPORTE CATALÍTICO

Suportes catalíticos são materiais capazes de dispersar os agentes ativos de forma a aumentar a eficácia do processo ou a resistência mecânica de um catalisador suportado, sendo que, os suportes são, em geral, pouco ativos na reação. Além disso, possuem neutralidade química em relação aos reagentes e aos produtos da reação, boas propriedades mecânicas como resistência à abrasão e dureza, estabilidade nas condições de reação, elevada área específica, porosidade adequada e baixo custo (TABARELLI, 2008).

Diversos materiais têm sido estudados como suporte para catalisadores na reação de síntese de Fischer-Tropsch, dentre eles: sílica, alumina, titânia, magnésia, zircônia e zeólitas. A escolha do suporte ideal para os catalisadores desta reação leva em conta a influência de diversos fatores, tais como: a acidez, os efeitos na dispersão metálica, a porosidade, as modificações eletrônicas e a interação do metal com o suporte (ADESINA, 1996).

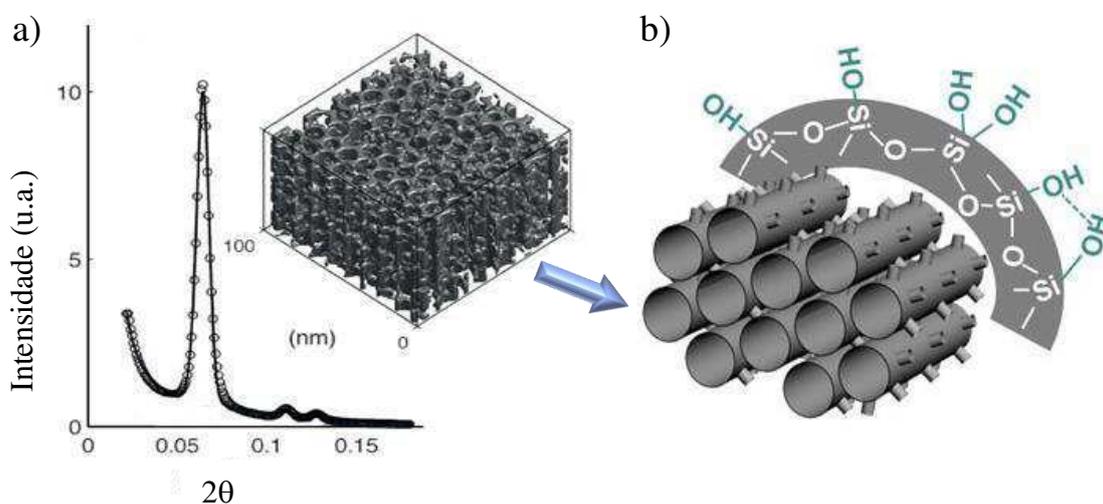
Diante deste, as peneiras moleculares mesoporosas têm sido amplamente utilizadas como suporte para catalisadores de Fischer-Tropsch (MARCEAU et al., 2010; LU et al., 2015; MANGALOĞLU et al., 2018; HUANG et al., 2018), no intuito de melhorar a dispersão metálica do cobalto e o desempenho catalítico por meio da estreita distribuição de tamanho de poros e estrutura organizada desses materiais. Sendo assim, a peneira molecular SBA-15 apresenta área de superfície elevada e distribuição de tamanho de poro

uniforme, permitindo dispersões mais elevadas da fase ativa e um melhor controle sobre o tamanho das partículas, em comparação com a sílica convencional amorfa ou a MCM-41.

2.5.1 Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15

Zhao et al. (1998a) e Zhao et al. (1998b) reportaram a síntese de uma peneira molecular denominada SBA-15, altamente ordenada com espaçamento d_{100} bem elevado, da ordem de 74 – 118 Å, utilizando como agente direcionador estrutural o copolímero tribloco (Plurônico) poli (óxido de etileno) – poli (óxido de propileno) – poli(óxido de etileno), P₁₂₃ (EO₂₀-PO₇₀- EO₂₀). Na Figura 15b, pode-se observar o arranjo hexagonal 2D de poros cilíndricos ordenados de tamanho uniforme da peneira molecular SBA-15, cujo diâmetro pode variar de 5 a 30 nm, dependendo do procedimento de síntese (GOMMES et al., 2009). Na Figura 15a, observa-se que os canais cilíndricos possuem paredes espessas formadas por uma matriz microporosa, desordenada e isotrópica conforme relatado por Gommès et al. (2016).

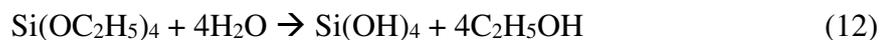
Figura 15 - Estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15.



Fonte: Adaptado de Gommès et al. (2015) e Zienkiewicz-Strzałka et al. (2015).

Alfredsson; Wennerström (2015) monitoraram o progresso da reação de síntese da peneira molecular SBA-15 e verificaram que ela segue uma sequência temporal perfeitamente reproduzível. Esta sequência foi dividida em 12 etapas diferentes, desde os reagentes até o produto final e são descritas a seguir:

Na primeira etapa ($t \leq 1$ min) ocorre a hidrólise da fonte de sílica (TEOS) para formar ácido silícico e etanol, conforme a Equação 12:



Na segunda etapa ($t < 10$ min) ocorre a polimerização da sílica, mediante o crescimento de um polímero de sílica por adição monomérica.

Na terceira etapa (~ 2 min $< t < \sim 10$ min) os polímeros de sílica (oligômeros) são adsorvidos pelas micelas do pluronic formando a rede de silício.

Na quarta etapa (9 min $< t < 13$ min), ocorre a associação das micelas do pluronic com a sílica adsorvida em flocos com tamanho polidisperso (diâmetro ~ 50 – 200 nm).

Na quinta etapa as micelas começam a se desviar das micelas globulares em torno dos 8 min de reação, com um crescimento unidimensional contínuo até cerca de 30 min.

Na sexta etapa (11 min $< t < 14$ min) os flocos irão se associar formando partículas primárias quase monodispersas com diâmetro ~ 400 nm.

Na sétima etapa ($14 < t < 20$ min) as partículas isotrópicas globulares contendo micelas cilíndricas são transformadas em partículas anisotrópicas de ordem interna cristalina líquida com simetria hexagonal 2D.

Na oitava etapa ($14 < t < 16$ min) ocorre a associação das partículas anisotrópicas em grupos de partículas maiores com largura ~ 1 μm e altura de 400 nm.

Na nona etapa o grupo de partículas maiores se rearranja formando uma única estrutura com formato de prisma hexagonal 2D.

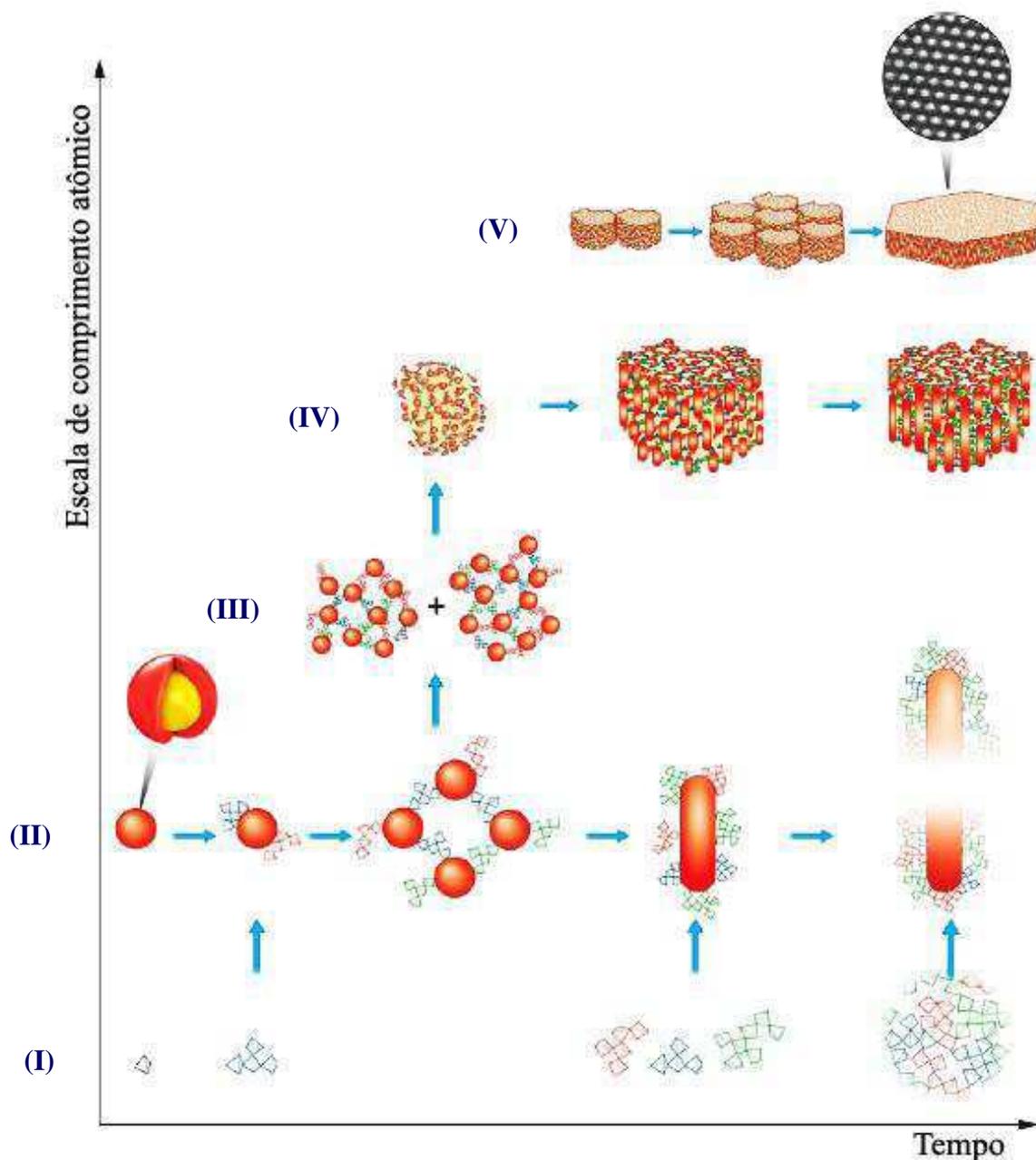
Na décima etapa (30 min $< t < 24$ h) ocorre a formação das ligações de Si-O-Si (siloxano) produzindo uma rede de sílica coerente através da partícula hexagonal.

Na décima primeira ($24 < t < 48$ h) etapa a rede de sílica é consolidada por meio da incubação de partículas a uma temperatura elevada (~ 80 °C), ocorrendo a sinterização de algumas partículas.

Na décima segunda etapa ocorre a calcinação de partículas por meio da queima dos componentes do polímero orgânico, reforçando a rede de sílica.

A Figura 16 ilustra as etapas destes eventos de formação da peneira molecular SBA-15.

Figura 16 - Visão geral esquemática da formação da peneira molecular SBA-15. O tetraedro ilustra unidades de SiO_4 (fonte de sílica), as micelas de Pluronic são representadas como esferas e cilindros vermelhos, enquanto as micelas têm sua estrutura dividida em um núcleo amarelo (hidrofóbico) e uma “coroa” vermelha (hidrofílica).



Fonte: Alfredsson; Wennerström (2015).

Observa-se na escala de comprimento atômico (I), a sílica polimeriza a partir de Si(OH)_4 para oligômeros, polímeros e, finalmente, uma rede conectada. Na segunda linha da escala de comprimento atômico (II) as micelas esféricas se transformam gradualmente em micelas cilíndricas estendidas. No próximo nível (III), pequenas partículas se

associam em partículas maiores (IV) mudando de uma forma isotrópica para uma forma anisotrópica (partículas primárias). Estas partículas anisotrópicas se associam em um grupo de partículas, criando a partícula final com formato de prisma hexagonal (V).

Estudos vem sendo realizados sobre a expansão dos poros da peneira molecular SBA-15 no intuito de melhorar seu desempenho como suporte catalítico. Foi relatado que o uso de alcanos no meio reacional durante a síntese expandia o tamanho dos poros da SBA-15 (SUN et al., 2008; PRIETO et al., 2009; ALFREDSSON; WENNERSTRÖM, 2015; BJÖRK et al., 2018; Roucher et al., 2018).

Os alcanos adicionados durante a síntese da SBA-15 irão residir preferencialmente no núcleo hidrofóbico dos agregados de surfactante do copolímero P123. As moléculas do alcano serão dissolvidas e dilatarão a parte hidrofóbica das micelas deslocando o equilíbrio das forças intermoleculares e, assim, determinando as propriedades de equilíbrio das micelas e diminuindo a concentração micelar crítica (CMC) (SUN et al., 2008). Além disso, as interações entre alcanos e surfactantes são diferentes dependendo do comprimento da cadeia do alcano. Ao diminuir o tamanho da cadeia de alcano, a capacidade de solubilização do alcano aumenta e, conseqüentemente, o tamanho dos poros formados na SBA-15 diminui proporcionalmente (ZHANG et al., 2006).

O uso de sais como o fluoreto de amônia (NH_4F), tem o intuito de auxiliar na polimerização da fonte de sílica. O íon fluoreto aumenta o número de coordenação da sílica, tornando-a mais reativa, fazendo com que a sílica polimerize mais rápido. Sendo assim, o NH_4F afeta a cinética de formação da SBA-15 produzindo espécies de sílica seis vezes mais reativas (BJÖRK et al., 2018).

Khodakov; Bechara; Griboval-Constant (2003) analisaram os efeitos da estrutura mesoporosa de diferentes suportes em catalisadores de cobalto, bem como seu comportamento catalítico na SFT. O nitrato de cobalto foi suportado em sílica mesoporosa SBA-15 e sílica comercial (Cab-osil M5) as quais diferenciam-se, principalmente, na distribuição de diâmetro de poros, sendo a SBA-15 o material com diâmetro de poros mais uniforme. Verificou-se que o efeito do diâmetro de poros do suporte no tamanho das partículas de Co_3O_4 foi mais pronunciado na peneira molecular SBA-15. A distribuição de tamanho de poros muito estreita neste material teve um efeito mais forte na manutenção da maior dispersão de cobalto mesmo em densidades de superfície de cobalto mais elevadas. Já na sílica comercial (Cab-osil M5), a ampla distribuição de tamanho de poros leva a uma sinterização de partículas de Co_3O_4 , especialmente nas amostras com alta densidade superficial de cobalto. Observou-se que

o desempenho de catalisadores de cobalto suportados em sílica depende da natureza das espécies de cobalto, do tamanho da partícula de cobalto e da estrutura mesoporosa do catalisador. O catalisador suportado em sílica comercial apresentou uma menor atividade catalítica por sítio de Co^0 (*Cobalt-time-yield* – CTY) devido a aglomeração de partículas de cobalto em densidades superficiais de cobalto elevadas (>20% de cobalto). Além disso, foi observado que o tamanho das partículas de Co_3O_4 suportadas é limitado pelo diâmetro dos poros do suporte, gerando um impacto considerável na seletividade de hidrocarbonetos, uma vez que, partículas maiores de cobalto levam a uma maior seletividade a hidrocarbonetos pesados.

Prieto; Martínez; Murciano; et al. (2009) avaliaram a influência relativa do diâmetro e do comprimento dos poros da peneira molecular SBA-15 no desempenho catalítico na SFT sob condições industrialmente relevantes. O uso da SBA-15 de poros curtos (1,2 μm) como suporte catalítico levou a maiores dispersões metálicas, em comparação com amostras suportadas em SBA-15 convencional que exibem poros longos (5,7 μm) e altamente curvos. O comprimento de poros elevado leva a um maior tempo de residência dos gases gerados durante a decomposição térmica do precursor de nitrato de cobalto dentro dos poros, resultando em um efeito prejudicial na dispersão metálica. Este efeito é amenizado utilizando SBA-15 de poros curtos como suporte para facilitar a evacuação das espécies oxidadas para fora dos poros do material. Poros longos apresentam ainda uma sinterização acentuada de metais. Foi observado um aumento na conversão de CO (50%) e na seletividade a fração C_{5+} à medida que diminuiu o comprimento dos poros da SBA-15. Destacando-se ainda, os catalisadores Ru e Co suportados em SBA-15 com poros curtos (1,2 μm), que apresentaram atividade catalítica por sítio de Co^0 (*Cobalt-time-yield* – CTY) muito alta (> $250 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) devido à sua elevada dispersão metálica.

Kokunešoski et al. (2010) sintetizaram a sílica mesoporosa SBA-15 em diferentes condições, a fim de estimar a influência dos parâmetros de síntese sobre as propriedades do material final. Observou-se que as propriedades estruturais podem ser ajustadas variando a temperatura de aquecimento e o tempo das soluções reacionais. O procedimento a 80 °C durante 48 h forneceu um material com uma maior área de superfície específica (710 m^2/g) e estreita distribuição de tamanho de poros.

Huang et al. (2018) estudaram a influência de sílicas mesoporosas ordenadas (SBA-15, MCM-41 e KIT-6) sobre o desempenho catalítico e a distribuição de produtos da reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) sobre catalisador de cobalto modificado com

Nb. Verificou-se que tanto a SBA-15 quanto o KIT-6 são muito estáveis como suporte catalítico, enquanto a MCM-41 apresentou uma estrutura distorcida verificada por micrografia obtida por transmissão eletrônica (MET). Os suportes com maior tamanho de poros são favoráveis à formação de maiores partículas de cobalto, resultando em uma maior atividade na SFT. Simultaneamente, materiais com poros menores são favoráveis à formação de compostos oxigenados.

Deste modo, o uso da peneira molecular SBA-15 com poros expandidos como suporte para catalisadores na SFT, torna-se bastante interessante, uma vez que, o efeito do peneiramento molecular da SBA-15 pode seletivamente formar um certo tamanho de partículas de cobalto correspondendo ao seu tamanho de poros, pelo efeito de confinamento espacial.



Procedimento Experimental

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As peneiras moleculares foram sintetizadas e caracterizadas no Instituto de Tecnología Química – ITQ da Universidad Politécnica de Valéncia – UPV (Espanha).

3.1 PREPARAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15

3.1.1 Reagentes

- Água deionizada;
- Pluronic[®] P₁₂₃ – (Sigma-Aldrich).
- Tetraetilortosilicato – TEOS [Si (OC₂H₅)₄] (99%, Sigma-Aldrich).
- Ácido Clorídrico (HCl) – (37%, Vetec).
- Dodecano [CH₃(CH₂)₁₀CH₃] (99%, Alfa Aesar).
- Fluoreto de Amônia [NH₄F] – (99%, Sigma-Aldrich).

3.1.2 Síntese da peneira molecular SBA-15

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada baseada na metodologia descrita por Prieto; Martínez; Murciano; et al. (2009). Inicialmente, dissolveu-se o P₁₂₃ e o NH₄F em uma solução aquosa de HCl (1,2 M), a uma temperatura de 35 °C sob agitação mecânica (400 ppm). O TEOS foi misturado ao dodecano à 35 °C sob agitação mecânica formando uma emulsão. Após total dissolução do P₁₂₃, a mistura TEOS-dodecano foi gotejada no meio reacional, a qual permaneceu sob agitação magnética durante 20 horas, a uma temperatura de 35 °C. A composição final do gel de síntese apresenta a seguinte proporção:

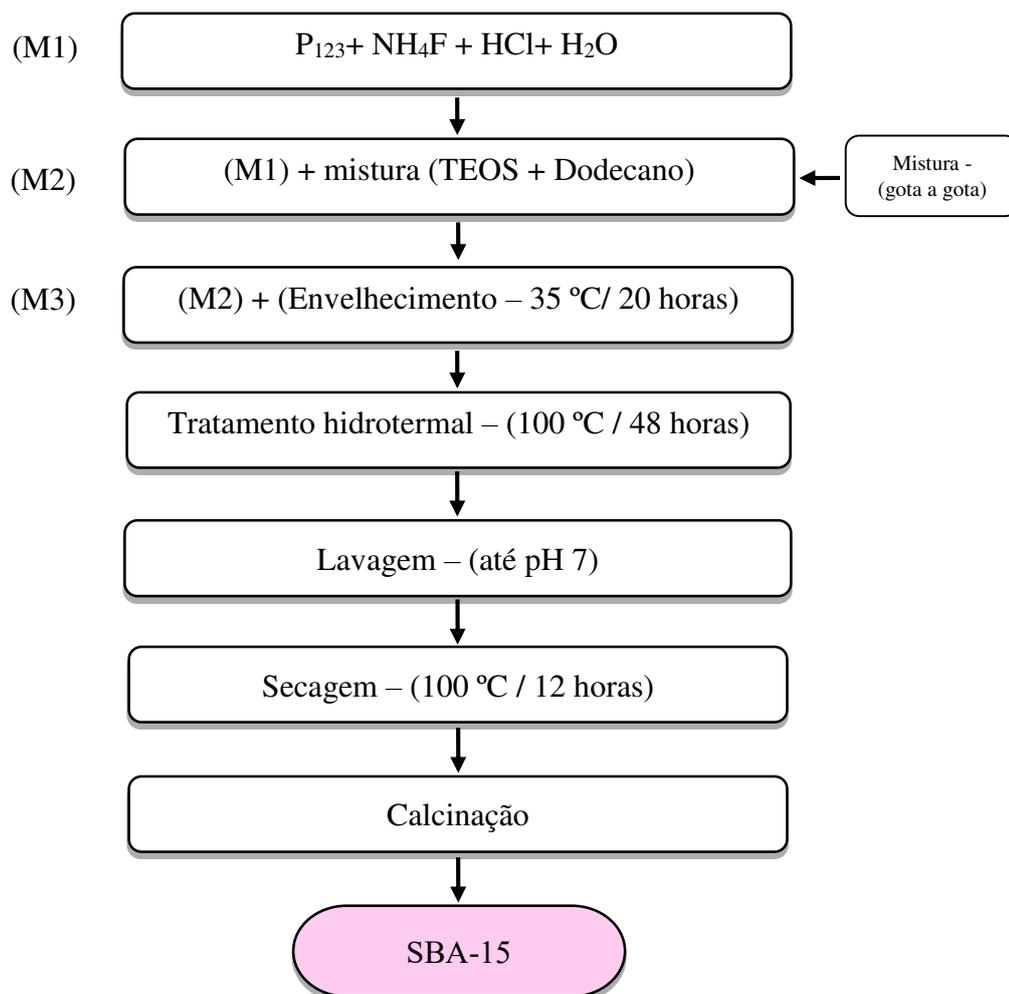
1 P₁₂₃: 77 SiO₂: 260 HCl: 1.8 NH₄F: 235 C₁₂H₂₆: 11700 H₂O

A suspensão resultante foi transferida para autoclaves de aço inox com fundas de teflon e submetida a tratamento hidrotérmico estático à 100 °C durante 48 horas. Após o tratamento, o sólido foi lavado com água deionizada para auxiliar na remoção do excesso

de direcionador orgânico, copolímero tribloco P₁₂₃ e, posteriormente seco a 100 °C durante 12 horas.

As etapas que compõem a síntese da peneira molecular SBA-15 estão apresentadas no fluxograma da Figura 17.

Figura 17 - Fluxograma das etapas adotadas para a síntese da peneira molecular SBA-15.



3.1.3 Ativação térmica da peneira molecular SBA-15 por calcinação

Para total remoção do direcionador, o material obtido foi submetido ao processo de ativação térmica por meio de calcinação em um forno com temperatura programada, consistindo em duas etapas. A primeira etapa consistiu em aquecer o material, sob fluxo de nitrogênio (N₂), de 30 até 550 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min. Após atingir a temperatura de 550 °C, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, dando início a

segunda etapa, que consistiu na permanência desse material nesta temperatura durante 5 horas.

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES CeO₂/SBA-15

Visando determinar a melhor distribuição do óxido de cério em relação ao tamanho de partícula nos poros da peneira molecular SBA-15, foram realizadas 5 metodologias de incorporação deste óxido. Denominadas: volume de poros, volume de poros com ajuste de pH, excesso de volume de poros com ajuste de pH, técnica dos dois solventes e dispersão física.

Os suportes preparados nesse estudo foram ativados por calcinação em forno com temperatura programada. Este processo consistiu no aquecimento do material até 400 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min sob fluxo de ar e uma vazão de 300 mL.g_{cat}⁻¹.min⁻¹, permanecendo nestas condições por 5 horas.

3.2.1 Reagentes

- Nitrato de cério hexahidratado [Ce(NO₃)₃ · 6H₂O] – (Sigma-Aldrich).
- Água deionizada.
- Etanol PA– (Sigma-Aldrich).
- Hidróxido de Amônia PA [NH₄OH].
- Hexano anidro [CH₃(CH₂)₄CH₃] – (95%, Sigma-Aldrich).

3.2.2 Volume de Poros (VP)

O óxido de cério foi incorporado baseado na metodologia descrita por Liotta et al. (2010).

Inicialmente, a peneira molecular SBA-15 foi seca a 100 °C durante 12 horas. Em seguida, incorporou-se o precursor do óxido de cério por meio de uma solução aquosa/ou etanólica de nitrato de cério hexahidratado (2 mL/g), cuja concentração foi selecionada para obter 10% em massa de CeO₂ em relação a massa da SBA-15. A impregnação ocorreu até atingir-se o ponto de umidade incipiente. Posteriormente, o material foi seco à 100 °C durante 24 horas, e, logo após, calcinado.

Foram preparadas duas amostras mediante a técnica de volume de poros, uma utilizando água como solvente (10CeO₂/SBA-15_VP H₂O) e outra utilizando o etanol (10CeO₂/SBA-15_VP EtOH).

As etapas do processo de impregnação por volume de poros são apresentadas na Figura 18.

Figura 18 - Etapas do processo de impregnação por volume de poros dos suportes 10CeO₂/SBA-15_VP H₂O e 10CeO₂/SBA-15_VP EtOH.



3.2.3 Volume de Poros com Ajuste de pH (VPpH6)

O óxido de cério foi incorporado por meio de uma adaptação da metodologia descrita por Liotta et al. (2010).

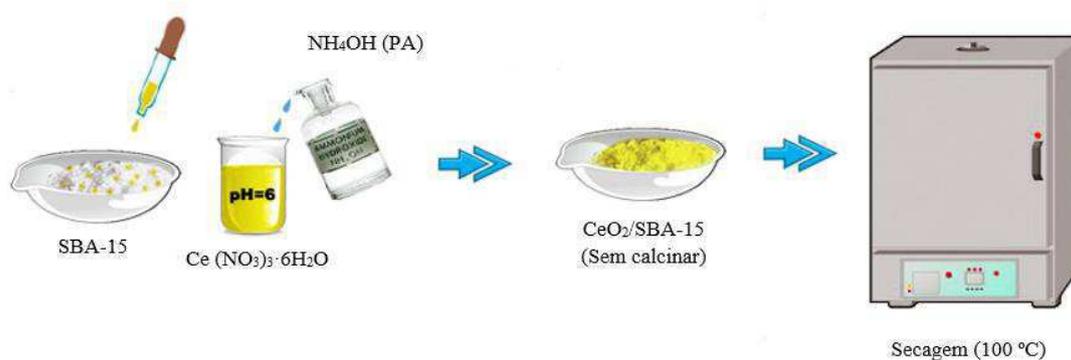
Inicialmente, a peneira molecular SBA-15 foi seca a 100 °C durante 12 horas. Em seguida, incorporou-se o precursor do óxido de cério por meio de uma solução aquosa de nitrato de cério hexahidratado (2 mL/g), cuja concentração foi selecionada para obter 10% em massa de CeO₂ em relação a massa da SBA-15.

O pH da solução impregnante foi ajustado para 6 utilizando NH₄OH (PA), uma vez que a quantidade de íons adsorvidos pode ser controlada pelo pH da solução (HAUKKA et al., 2007). É sabido que, o ponto de carga zero (PCZ) da SBA-15 é 4, conforme descrito por Jiao; Regalbuto (2008). Sendo assim, ao elevarmos o pH do sistema acima do PCZ a superfície do adsorvente (SBA-15) é carregada negativamente, atraindo mais fortemente os íons de cério. Como também, a sílica dissolve totalmente em condições muito básicas (HAUKKA et al., 2007).

A impregnação ocorreu até atingir-se o ponto de umidade incipiente. Posteriormente, o material foi seco à 100 °C durante 24 horas, e calcinado. A amostra preparada mediante esta técnica foi nomeada de 10CeO₂/SBA-15_VPpH6.

As etapas do processo de impregnação por volume de poros com ajuste de pH estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Etapas do processo de impregnação por volume de poros com ajuste de pH do suporte 10CeO₂/SBA-15_VPpH6.



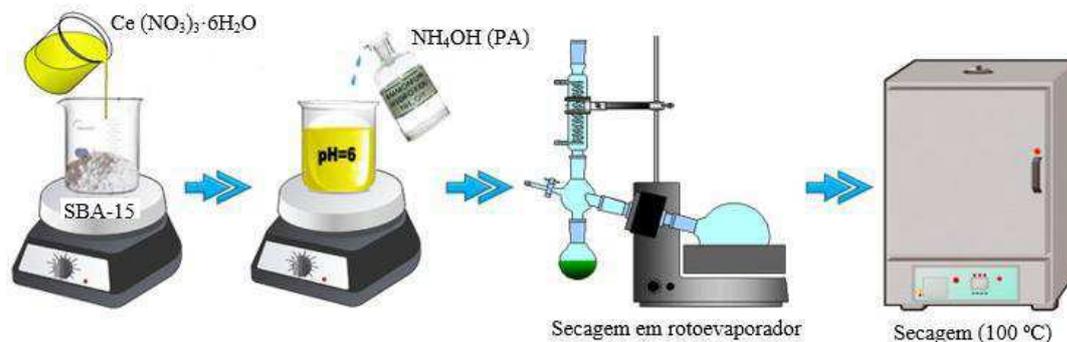
3.2.4 Excesso de Volume de Poros com Ajuste de pH (EVpH6)

O óxido de cério foi incorporado por meio de uma adaptação da metodologia descrita por Costa et al. (2016).

Inicialmente, a peneira molecular SBA-15 foi seca a 100 °C durante 12 horas. Em seguida, incorporou-se o precursor do óxido de cério por meio de uma solução aquosa contendo a quantidade de solvente equivalente a 10 vezes o volume de poros da peneira molecular, e a massa do nitrato de cério requerida para obter-se um conteúdo nominal de 10% de CeO₂ em relação a massa da peneira. O pH da solução impregnante foi ajustado para 6 utilizando NH₄OH (PA). O sistema peneira molecular + solução impregnante foi mantido sob agitação mecânica durante 1 hora a temperatura ambiente. Logo após, eliminou-se o solvente em rotoevaporador a 50 °C. Posteriormente, o material foi seco à 100 °C durante 5 horas em estufa, e calcinado. A amostra preparada mediante esta técnica foi nomeada de 10CeO₂/SBA-15_EVpH6.

As etapas do processo de impregnação por excesso de volume de poros com ajuste de pH são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Etapas do processo de impregnação por excesso de volume de poros, com ajuste de pH do suporte 10CeO₂/SBA-15_EVpH6.



3.2.5 Técnica dos Dois Solventes (DS)

O óxido de cério foi incorporado baseado na metodologia descrita por Imperor-Clerc et al. (2004).

Inicialmente, a peneira molecular SBA-15 foi seca a 100 °C durante 12 horas. A impregnação consistiu na diluição da SBA-15 em uma quantidade de hexano anidro (PA) equivalente a 10 vezes o volume de poros da peneira molecular (20 mL/g) sendo este o primeiro solvente (hidrofóbico), sob agitação magnética durante 2 horas à temperatura ambiente.

Simultaneamente, preparou-se a solução impregnante aquosa de nitrato de cério, sendo a água o segundo solvente (hidrofílico), contendo a massa de nitrato de cério requerida para obter-se um conteúdo nominal de 10% de CeO₂ em relação a massa da SBA-15, e a quantidade de solvente equivalente ao volume de poros da peneira molecular.

Após a diluição da SBA-15 no hexano, gotejou-se a solução de nitrato de cério no meio reacional até que ocorresse a formação de um gel. Em seguida, este gel foi filtrado e, seco sob fluxo de ar à temperatura ambiente durante 12 horas, e, logo após, calcinado. A amostra preparada mediante esta técnica foi nomeada de 10CeO₂/SBA-15_DS.

As etapas do processo de impregnação pela técnica dos dois solventes são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 - Etapas do processo de impregnação pela técnica dos dois solventes do suporte 10CeO₂/SBA-15_DS.



3.2.6 Técnica dos Dispersão Física (DF)

O óxido de cério foi incorporado baseado na metodologia descrita por Tang et al. (2011).

Inicialmente, a peneira molecular SBA-15 foi seca a 100 °C durante 12 horas. Em seguida, a massa de nitrato de cério requerida para obter-se um conteúdo nominal de 10% em relação a massa da peneira, foi moída juntamente com a SBA-15 em um almofariz utilizando um pistilo, durante 10 minutos. Após misturado homogeneamente, o pó resultante foi calcinado. A amostra preparada mediante esta técnica foi nomeada de 10CeO₂/SBA-15_DF.

As etapas do processo de impregnação por dispersão física são apresentadas na Figura 22.

Figura 22 - Etapas do processo de impregnação por dispersão física do suporte 10CeO₂/SBA-15_DF.



O Quadro 2 apresenta a nomenclatura adotada para as amostras de acordo com a técnica de impregnação pela qual foram preparadas.

Quadro 2 - Nomenclatura das amostras utilizadas no estudo das técnicas de impregnação do óxido de cério.

Amostra	Método
10CeO ₂ /SBA-15_VP H ₂ O	Volume de poros utilizando água como solvente
10CeO ₂ /SBA-15_VP EtOH	Volume de poros utilizando etanol como solvente
10CeO ₂ /SBA-15_EVpH6	Excesso de volume de poros com ajuste de pH
10CeO ₂ /SBA-15_VPpH6	Volume de poros com ajuste de pH
10CeO ₂ /SBA-15_DS	Dois solventes
10CeO ₂ /SBA-15_DF	Dispersão Física

3.3 ESTUDO DA ATIVAÇÃO TÉRMICA DO SUPORTE CeO₂/SBA-15

Tendo em vista a preparação de suportes com percentuais de óxido de cério abaixo da monocamada de CeO₂ na peneira molecular SBA-15, de modo a evitar a formação de aglomerados metálicos na superfície do catalisador, estimou-se a monocamada em torno de 30% tomando por base 3 átomos de Ce/nm² (GONZÁLEZ, 2010). No ANEXO II encontra-se o cálculo utilizado para estimar a monocamada de CeO₂ na SBA-15.

Foram preparados suportes por meio da técnica de dispersão física, com 20% de CeO₂ em relação a massa da peneira molecular SBA-15, ativados mediante diferentes programas de tratamento térmico.

Foi realizada uma análise termogravimétrica no intuito de definir os parâmetros de ativação do óxido de cério na peneira molecular SBA-15. A partir dessa análise definiu-se o primeiro programa de tratamento térmico, que consistiu no aquecimento do material até 400 °C com taxa de 1 °C/min sob fluxo de ar e uma vazão de 300 mL/(min. g_{cat}) permanecendo nestas condições por 5 horas. Este primeiro programa de tratamento térmico foi utilizado para ativar o óxido de cério nos suportes 10CeO₂/SBA-15, preparados mediante diferentes técnicas de impregnação (seção 4.2). Com base na análise termogravimétrica, foram definidos o segundo, o terceiro e o quarto programa de tratamento térmico. O segundo programa de tratamento térmico consistiu em aquecer o material sob fluxo de ar até 350 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min e vazão de 1000 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nessa temperatura por 5 horas. O terceiro programa

de tratamento térmico consistiu em aquecer o material sob fluxo de ar até 300 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min e vazão de 1000 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nessa temperatura por 5 horas. O quarto programa de tratamento térmico consistiu em aquecer o material sob fluxo de ar até 350 °C, com taxa de aquecimento de 0,2 °C/min e vazão de 1000 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nessa temperatura por 5 horas.

A Tabela 2 apresenta resumidamente os tratamentos térmicos e a nomenclatura utilizada para os materiais após a etapa de ativação térmica.

Tabela 2 - Nomenclatura das amostras utilizadas após a etapa de ativação térmica do suporte CeO₂/SBA-15.

Suporte	Programa Térmico	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Fluxo de ar (mL/min.g_{cat})
20CeO ₂ /SBA-15_DF_C1	Primeiro	400	1	300
20CeO ₂ /SBA-15_DF_C2	Segundo	350	1	1000
20CeO ₂ /SBA-15_DF_C3	Terceiro	300	1	1000
20CeO ₂ /SBA-15_DF_C4	Quarto	350	0,2	1000

Após avaliar as diferentes técnicas de incorporação e ativação térmica do óxido de cério na peneira molecular SBA-15, definiu-se que a técnica de incorporação e o programa de tratamento térmico mais adequados foram a dispersão física e o segundo programa.

Para percentuais de CeO₂ abaixo de 30% é esperado que nos difratogramas de raios X, a intensidade dos picos referentes a este óxido sejam pequenas indicando uma melhor dispersão desse metal no suporte. Intensidades maiores para percentuais abaixo da monocamada podem indicar a formação de aglomerados. Sendo assim, a escolha da técnica de impregnação e do programa de tratamento térmico foi baseada no menor tamanho de cristalito de óxido de cério na SBA-15 e na decomposição do nitrato de cério em óxido de cério.

3.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE Co/CeO₂/SBA-15

Os catalisadores a serem avaliados na reação de Fischer-Tropsch foram preparados por impregnação sequencial. As porcentagens do óxido de cério em relação à massa do suporte escolhidas para serem testadas foram 1; 2,5; 5; 10 e 20%.

Inicialmente, incorporou-se o óxido de cério na peneira molecular SBA-15 por meio da técnica de dispersão física (seção 4.2). Em seguida, ativou-se este material por calcinação utilizando o segundo programa de tratamento térmico (seção 3.2).

Sequencialmente, incorporou-se o óxido de cobalto por meio de uma solução aquosa contendo a quantidade de solvente equivalente ao volume de poros da peneira molecular e a massa do nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂.6H₂O) requerida para obter-se um conteúdo nominal de 20% de cobalto. A impregnação ocorreu até atingir-se o ponto de umidade incipiente. Posteriormente, o material foi seco à 100 °C durante 24 horas.

Após a incorporação do cobalto, os catalisadores 20Co/xCeO₂/SBA-15 (x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%) foram calcinados a 300 °C, sob fluxo de ar, com taxa de aquecimento de 1 °C/min e vazão de 1000 mL/ (min.g_{cat}), permanecendo nesta temperatura por 3 horas.

A Tabela 3 apresenta a nomenclatura utilizada para os catalisadores a serem avaliados na reação de Fischer Tropsch, baseada nos percentuais do óxido de cério e de cobalto utilizados para prepará-los.

Tabela 3 - Nomenclatura dos catalisadores a serem avaliados na reação de Fischer-Tropsch.

Amostra	CeO₂ (%)	Co (%)
20Co/SBA-15	0,0	20,0
20Co/1CeO ₂ /SBA-15	1,0	20,0
20Co/2,5CeO ₂ /SBA-15	2,5	20,0
20Co/5CeO ₂ /SBA-15	5,0	20,0
20Co/10CeO ₂ /SBA-15	10,0	20,0
20Co/20CeO ₂ /SBA-15	20,0	20,0

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 E DOS CATALISADORES Co/CeO₂/SBA-15

3.5.1 Análise Térmica Termogravimétrica e Diferencial (TG e DTG)

Esta técnica foi empregada para avaliar a perda de massa do precursor do óxido de cério utilizando uma taxa de aquecimento controlada, tendo como variável a temperatura. A curva da primeira derivada da perda de massa em função do tempo ou da temperatura, DTG, representa a velocidade da perda de massa exibindo a temperatura em que ocorre a taxa máxima de velocidade.

Visando a obtenção de um material com uma maior dispersão do óxido de cério, a análise térmica foi empregada para realização de um estudo sobre as melhores condições de ativação desse óxido. Esta análise foi realizada em um equipamento Mettler-Toledo TGA/SDTA 851.

3.5.2 Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente

Esta técnica teve como objetivo determinar a composição metálica dos catalisadores. Para esta finalidade foi utilizado um equipamento *Varian 715-ES* após a dissolução da amostra sólida em uma mistura ácida de 20% HNO₃: 20% HF: 60% HCl (% volume).

3.5.3 Análise Elementar de Compostos Orgânicos

Esta técnica teve o objetivo de quantificar o carbono e nitrogênio por meio de um analisador elementar *Fisons EA1108* empregando sulfanilamida como referência.

3.5.4 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX visa identificar a formação da estrutura da peneira molecular e as fases cristalinas nos catalisadores, determinar os parâmetros cristalográficos da peneira molecular, estudar a dispersão metálica do promotor e estimar quantitativamente o tamanho médio da partícula das fases metálicas dos catalisadores. As análises foram realizadas em um Difratorômetro Philips X'Pert usando radiação K α -Cu monocromática ($\lambda = 0,15406$ nm). Os difratogramas das peneiras moleculares foram obtidos na faixa de

ângulos $2\theta = 0 - 10^\circ$, enquanto que para os suportes contendo o óxido de cério e para os catalisadores de cobalto foram obtidos na faixa de ângulos $2\theta = 20 - 90^\circ$.

Os parâmetros cristalográficos, distância interplanar (d_{100}) e parâmetro de rede (a_H), foram determinados a partir da lei de Bragg descrita pela Equação 14:

$$n \cdot \lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \text{sen } \theta \quad (14)$$

Em que,

n é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$).

λ é o comprimento de onda, no caso $1,5406 \text{ \AA}$.

$d(hkl)$ é a distância entre o índice de planos hkl .

Hkl são os índices de Miller.

Para o plano 100 , o parâmetro de rede pode ser expresso pela Equação 15:

$$a_H = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (15)$$

Em que,

$d_{(100)}$ é distância interplanar para o plano (100)

a_H é o parâmetro de rede do arranjo hexagonal.

A contração da rede hexagonal foi determinada mediante a Equação 16:

$$\Delta a_H = 100 \cdot [(a_H)_{\text{sintetizada}} - (a_H)_{\text{calcificada}}] / (a_H)_{\text{sintetizada}} \quad (16)$$

Em que,

Δa_H é a contração da rede hexagonal após a calcinação.

$(a_H)_{\text{sintetizada}}$ é o parâmetro de rede da peneira molecular antes de calcinar.

$(a_H)_{\text{calcificada}}$ é o parâmetro de rede da peneira molecular após calcinar.

O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado por meio da equação de Scherrer (SCHERRER, 1918) descrita na Equação 13:

$$d_p = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (13)$$

Em que,

d_p é o diâmetro do cristalito.

k é a constante de proporcionalidade, uma função da forma geométrica da partícula, admite-se uma partícula esférica com valor de 0,9.

λ é a longitude da onda de radiação incidente (1,5405 Å).

FWHM é a largura da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima.

θ é a posição do sinal de difração analisado.

Foi determinado o tamanho médio do cristalito do óxido de cobalto $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$, utilizando o pico referente a $2\theta = 37^\circ$. Partindo deste valor, estimou-se o diâmetro médio dos cristalitos correspondentes às partículas reduzidas de Co^0 , utilizando a correlação volumétrica proposta por (SCHANKE et al.,1995) descrita na Equação 15:

$$d_{(\text{Co})^0} = 0,75 \cdot d_{(\text{Co}_3\text{O}_4)} \quad (15)$$

A partir do tamanho médio da partícula metálica, assumindo partículas esféricas uniformes com densidade atômica de 14,6 átomos/nm², pode-se estimar a dispersão (D) por meio da Equação 16:

$$D = \frac{96}{d_{(\text{Co})^0}} \quad (16)$$

3.5.5 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A redução a temperatura programada permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução das espécies metálicas do material.

As análises de RTP foram realizadas em um equipamento *Micromeritics Autochem* 2910. O material foi aquecido desde a temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de 50 mL/min. A mistura redutora foi 10% de H₂/ Ar.

Neste mesmo equipamento foi realizada a análise de Q-RTP, para estimar o grau de redução (GR) das nanopartículas de cobalto após o tratamento de redução como o empregado *in situ* no reator de Fischer-Tropsch antes dos testes catalíticos. Nesse caso, a amostra é reduzida a 400 °C durante 10 horas, com uma taxa de 1 °C/min, conforme a redução empregada antes dos testes catalíticos. Após a redução, limpou-se a superfície da amostra utilizando fluxo de ar na temperatura de redução durante 30 min. Em seguida substituiu-se o ar pela mistura redutora 10% de H₂/ Ar e aqueceu-se a amostra até 900 °C,

com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de 50 mL/min. O consumo de H₂ foi registrado por um detector de condutividade térmica.

Para o cálculo do grau de redução (%) realizou-se a análise de quimissorção de RTP (Q-RTP). Para este fim, assumiu-se que o óxido de cério não se reduz abaixo de 400 °C e a redução do Co₃O₄ a CoO ocorreu de forma quantitativa a T < 350 °C. O consumo de H₂ registrado durante a análise de H₂-RTP da amostra previamente reduzida (400 °C) foi associado a redução do CoO resistente ao tratamento prévio em H₂. Assim, o grau de redução foi calculado a partir da Equação 17:

$$GR_{(\%)} = \left[1 - \frac{F}{T} \right] \cdot 100 \quad (17)$$

Em que,

GR é o grau de redução.

F é a quantidade de cobalto que é reduzida durante o experimento de Q-RTP.

T é a quantidade de cobalto que é reduzida durante a análise de H₂-RTP.

No intuito de verificar se o óxido de cério reduz juntamente com o óxido de cobalto realizou uma análise de RTP da amostra 5CeO₂/SBA-15, a amostra preparada mediante dispersão física e calcinada à 350 °C durante 4 horas, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, sob fluxo de ar.

3.5.6 Quimissorção de Hidrogênio

A quimissorção de H₂ é uma técnica empregada para quantificar a superfície de catalisadores metálicos em sua forma reduzida, e é fundamentada na capacidade que as nanopartículas metálicas têm de quimissorver moléculas de H₂. A quimissorção de H₂ foi empregada no presente trabalho para determinar a dispersão metálica dos catalisadores de cobalto em sua forma reduzida.

Os experimentos de quimissorção de H₂ foram realizados em um equipamento *Quantachrome Autosorb-1C*. Uma massa da amostra, entre 0,3 – 1,0 g com um tamanho de partícula entre 0,2 – 0,4 mm, foi carregada em um tubo de quartzo em forma de U, em seguida foi seca em fluxo de hélio a 120 °C durante uma hora e reduzida durante 10 horas a 400 °C, empregando uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.

A dispersão metálica (D(%)) e o tamanho médio de partícula ($d(\text{Co}^0)_H$) foram estimados a partir do conteúdo metálico dos catalisadores, e corrigido pelo grau de redução (GR), assumindo uma estequiometria de quimissorção de H₂ : CO = 1 : 2, uma

geometria de partículas esféricas, uma densidade volumétrica para o Co^0 de $8,9 \text{ g/cm}^3$, e uma densidade atômica superficial de $14,6 \text{ átomos/nm}^2$. Para esta finalidade foram utilizando as Equações 18 e 19:

$$D_{(\%)} = \frac{A_{MS}}{A_{MTR}} \cdot 100 \quad (18)$$

$$D_{(\%)} = \frac{\left[H_{2 \text{ Ads}} \cdot \frac{NA}{10^{-6}} \right] \cdot 2}{\frac{ICP_{Co} (\%)}{100} \cdot \frac{1}{PA_{Co}} \cdot NA \cdot \frac{GR}{100}} \cdot 100 \quad (19)$$

A partir da dispersão metálica (D), determinou-se o tamanho médio da partícula metálica por meio da Equação 20:

$$d(\text{Co})^0 = \frac{96}{D} \quad (20)$$

Em que,

A_{MS} são os átomos metálicos superficiais.

A_{MTR} são os átomos metálicos totais reduzidos.

H_2 é a quantidade total de hidrogênio quimissorvido ($\mu\text{mol/g}$).

NA é o número de Avogadro.

PA_{Co} é o peso atômico do cobalto (g/mol).

D é a dispersão metálica (%).

ICP_{Co} é o teor metálico de cobalto no catalisador.

GR é o grau de redução do catalisador.

3.5.7 Fisissorção de N_2

Esta técnica é baseada no fenômeno de adsorção e dessorção gás-sólido visando a obtenção de dados sobre as propriedades texturais do adsorvente. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram medidas a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ em um equipamento ASAP-2420 (Micromeritics). A partir destas isotermas empregando as propriedades geométricas do adsorbato e a modelização matemática dos fenômenos superficiais que determinam a termodinâmica dos processos de adsorção e dessorção permite obter informação acerca da superfície específica, o diâmetro dos poros e o volume de poros do sólido estudado. Sendo assim, A superfície específica foi calculada utilizando o modelo de Brunauer-

Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938) e a distribuição de diâmetro de poros, assim como o diâmetro médio de poro foram obtidos mediante o modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951) aplicado sobre um ramo de adsorção da isoterma.

a) Área Superficial Específica de BET

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa.

Segundo Teixeira et al. (2001), a área específica ocupada pela monocamada pode ser obtida conhecendo-se a área ocupada por uma molécula do gás σ , pela Equação 21.

$$S(w) = N_{\sigma} V_m / M_v \quad (21)$$

Em que,

N é o número de Avogadro;

V_m é o volume da monocamada;

M_v , o volume molar.

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg), e considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se na Equação 22:

$$S_{BET}(m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad (22)$$

b) Distribuição do Tamanho de Poros

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado (TEIXEIRA et al., 2001). Este fenômeno é descrito pela Equação 23, de Kelvin:

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma M_v \cos\theta / RT r_m) \quad (23)$$

3.5.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta técnica foi utilizada para avaliar a morfologia, a direção e o tamanho dos poros do suporte mesoporoso SBA-15. A análise foi realizada em campo escuro para os catalisadores 20Co/SBA-15 e 20Co/5CeO₂/SBA-15, no intuito de se obter informações sobre a distribuição e tamanho de partículas metálicas sobre a superfície do suporte. No catalisador contendo cério e cobalto, foi utilizada a combinação do MET (campo escuro) com a espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS), gerando mapas de composição química de algumas regiões da amostra.

Os catalisadores foram analisados em sua forma reduzida, ou seja, foram submetidos, primeiramente, a um tratamento de redução em fluxo de H₂ a 400 °C durante 10 horas em um reator de leito fixo e, posteriormente, passivados em uma atmosfera de < 1% O₂/N₂, permanecendo sob esta atmosfera até a preparação da amostra para a análise de MET. O tratamento de passivação gera uma camada de óxido na superfície externa das nanopartículas de cobalto, diminuindo a cinética de difusão do oxigênio, preservando as nanopartículas em estado reduzido, e permitindo a exposição do catalisador passivado ao ambiente sem que sofra reoxidação espontânea, processo exotérmico que promove a redistribuição e aglomeração das fases metálicas González (2010).

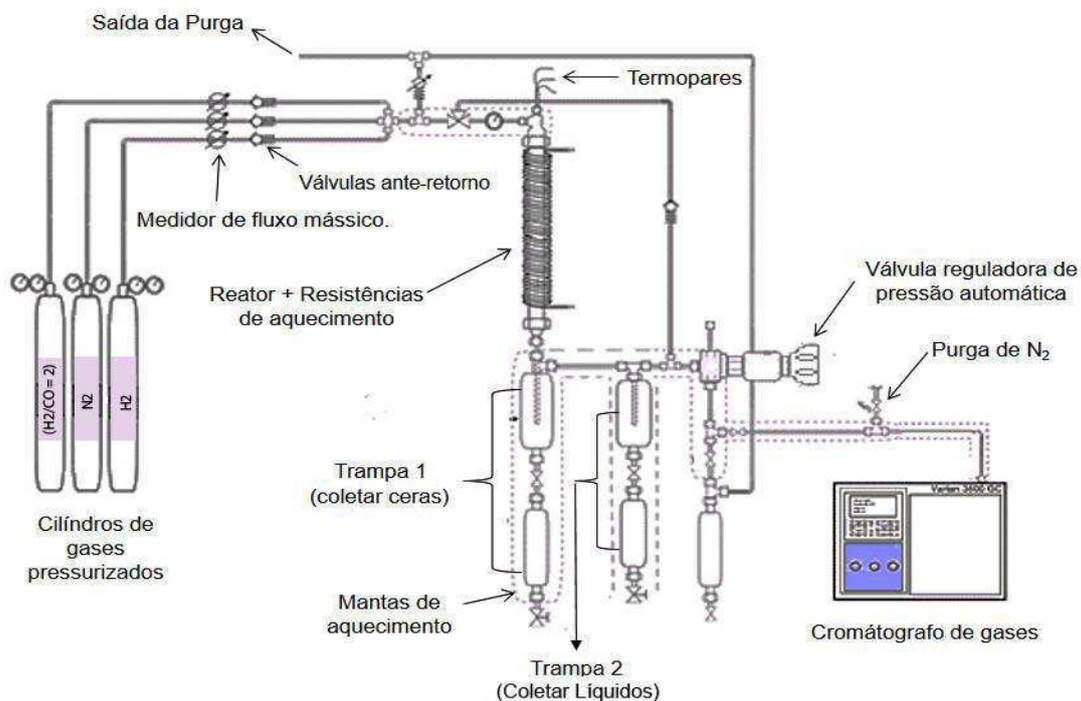
A distribuição de partículas de Co⁰ foi realizada a partir das medidas diretas de 150 partículas, a partir de diferentes micrografias em posições diferentes da amostra. Estas medidas foram realizadas utilizando o software Gatan Microscopy.

3.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA – REAÇÃO DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

3.6.1 Sistema de reação para Síntese de Fischer-Tropsch

A avaliação catalítica foi realizada em um reator de leito fixo desenhado e construído no Instituto de Tecnología Química – ITQ González (2010). O sistema utilizado para realizar os testes catalíticos de Fischer-Tropsch encontra-se esquematizado de maneira simplificada na Figura 23.

Figura 23 - Esquema do sistema de reação utilizado para os testes catalíticos de Fischer-Tropsch.



Fonte: Martínez et al. (2007)

O sistema de reação pode ser dividido em três partes: alimentação, reação e análise de produtos.

A alimentação consiste em três fluxômetros mássicos para gases (H_2 , N_2 e H_2 , N_2 e o gás de síntese $H_2/CO = 2$), com três válvulas ante retorno, um manômetro hidráulico, uma chave de três vias e uma válvula de segurança conectada com uma saída de purga. Os gases são fornecidos mediante cilindros de alta pressão conectados diretamente aos fluxômetros.

A zona de reação consiste, por um lado, de um reator tubular de leito fixo de 10,3 mm de diâmetro interno, fabricado em aço inoxidável 310 e, por outro lado, de uma linha de *by-pass* que permite desviar os gases alimentados evitando que circulem pelo reator. O reator é aquecido por duas resistências de 600 W de potência, controladas de forma independente por dispositivos (Philips KS40) com ajuste de PID. A linha de *by-pass* está conectada diretamente com a válvula de regulação de pressão (BPR – *Back Pressure Regulator*). No interior do reator se encontra uma bainha para termopares, fabricada em aço inoxidável 316, de 3 mm de diâmetro externo, que percorre o reator longitudinalmente ao longo do seu eixo central. Em seu interior se introduz três termopares tipo K (ligas

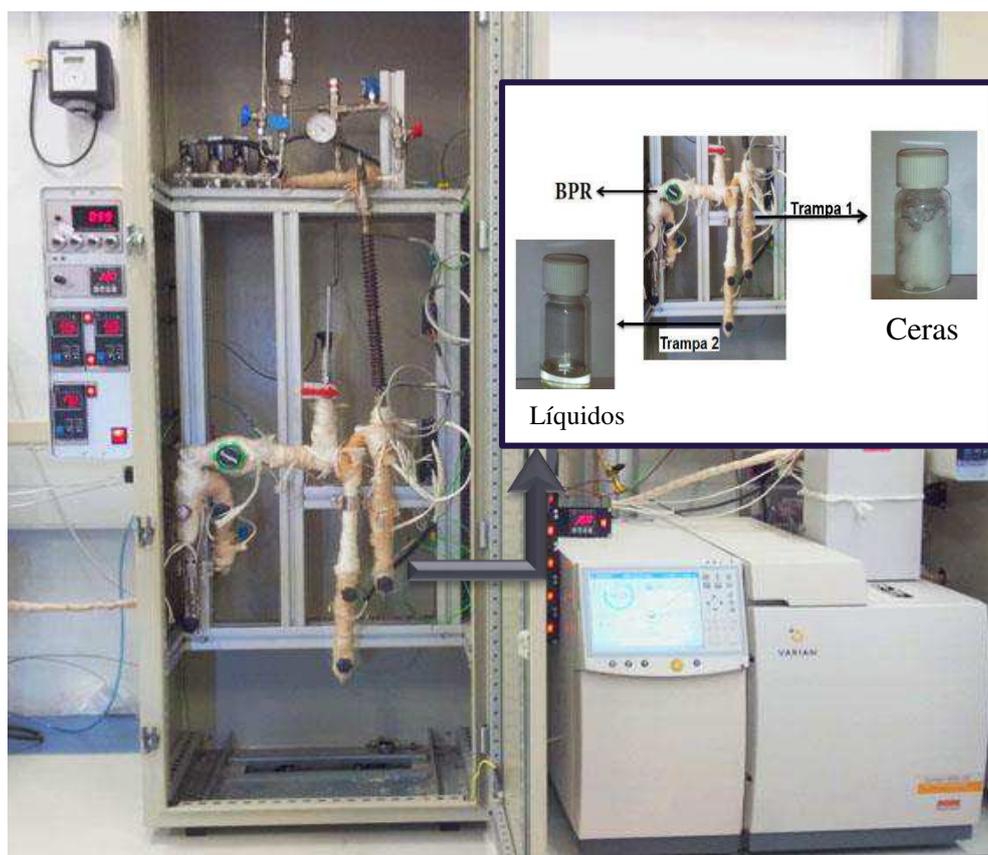
Inconel® 600, diâmetro 0.05 mm) de forma que o extremo de medida dos mesmos se encontre equidistante ao longo de toda a extensão do leito catalítico.

Os termopares, superior e inferior, correspondem com o ponto de medida dos sistemas de controle PID associados com as resistências aquecedoras superior e inferior, respectivamente. No entanto, diferente dos termopares superior e inferior, o termopar central não se encontra incorporado em nenhum sistema de controle e é utilizado como sonda móvel para registrar o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico em qualquer momento da reação.

A análise dos produtos de reação é composta, primeiramente, por duas trampas para produtos pesados e um filtro de partículas sólidas (*Swagelok SS-4F-7,7* µm), na região do equipamento que se mantém pressurizada durante os experimentos. As trampas denominadas trampa 1 (recolhe ceras) e trampa 2 (recolhe líquidos), mantêm-se a uma temperatura de 150 e 100 °C, respectivamente.

Subsequentemente, no sentido da linha de fluxo, se encontra a válvula reguladora de pressão, uma linha que conecta o sistema de reação com o cromatógrafo de gases e, por último uma linha de purga. Para evitar a condensação dos produtos, a linha que conecta o reator com o cromatógrafo se mantém aquecida à 200 °C. Ao mesmo tempo, uma linha auxiliar de N₂ de baixa pressão é utilizada para purgar a linha que conecta a válvula reguladora de pressão com o cromatógrafo de gases, entre duas análises consecutivas, com o objetivo de garantir a retirada de qualquer resíduo que possa ter sido gerado pelos produtos de menor volatilidade que foram analisados na linha. Na Figura 24 tem-se uma visão geral do sistema utilizado para a reação de síntese de Fischer-Tropsch.

Figura 24 - Sistema de reação de Fischer-Tropsch.



Fonte: Foto ilustrativa do sistema de reação de Fischer-Tropsch do ITQ.

Em termos de segurança, o sistema de reação completo encontra-se no interior de um armário que conta com um potente sistema de extração. O laboratório conta ainda com um detector de CO fixo (*Drager Regard-1*) com sensibilidade de 1 ppm e, um sensor de CO pessoal (*Drager Micropac St-Ds*) com uma sensibilidade de 5 ppm.

3.6.2 Procedimento Experimental para a Síntese de Fischer-Tropsch

Este processo consistiu nas seguintes etapas:

a) Carregamento do reator: Os experimentos da síntese de Fischer-Tropsch foram realizados utilizando 0,5 g de catalisador com uma granulometria de 0,2 – 0,4 mm, mesclado com carvão de silício (SiC) com uma granulometria 0,6 – 0,8 mm até atingir o volume do leito catalítico de 6,6 cm³. O carvão de silício tem por função garantir a homogeneidade do leito catalítico e evitar diferenças na concentração volumétrica local do catalisador ao longo do mesmo, que podem ocasionar pontos quentes nas regiões com

maior concentração catalisador/SiC devido a reação entre hidrogênio e CO ser exotérmica. Após fechar o reator e conectá-lo ao sistema, foi realizada a prova de fugas, que consistiu em pressurizar o sistema alimentando N₂ até a pressão de 2.0 MPa, para verificar a vedação do sistema.

b) Ativação do catalisador e início do ensaio catalítico: O catalisador foi reduzido *in situ* sob fluxo de H₂ (200 cm³/min·gcat) a uma temperatura de 400 °C durante 10 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 1°C/min, a pressão atmosférica. Após a redução, o reator foi resfriado até 100 °C sob fluxo de H₂ e, em seguida, trocou-se o fluxo de H₂ pelo fluxo do gás de síntese (H₂:CO = 2) aumentando lentamente a pressão do sistema até 2,0 MPa. Por fim, a temperatura do reator foi elevada até 220 °C utilizando uma taxa de 2°C/min.

c) Ensaio catalítico: Registrou-se como momento inicial da reação o tempo em que o sistema atingiu a temperatura dos ensaios catalíticos, 220 °C. Nos primeiros minutos de reação analisou-se o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico, quando detectava-se a presença de regiões que se desviavam da temperatura de reação, ajustava-se a posição das resistências de aquecimento até obter-se um perfil de temperatura uniforme ao longo do leito ($T = 220 \pm 2$ °C). Este procedimento foi realizado muito antes da primeira análise no cromatógrafo.

Nas condições de reação empregadas, ocorre uma diminuição na atividade catalítica durante as primeiras 6 horas de experimento. Após este período transitório inicial, é atingido o estado pseudo-estacionário no qual as variações de atividade e seletividade são mínimas. De uma maneira geral, em todos os ensaios catalíticos da síntese de Ficher-Tropsch aplica-se uma velocidade espacial (GHSV – *Gas Hourly Space Velocity*) constante durante as 8 horas iniciais de reação. Após este período, reduziu-se a temperatura do sistema para 100 °C permanecendo pressurizado sob fluxo de gás de síntese, até o segundo dia de reação. Neste segundo dia, a velocidade espacial foi ajustada para atingir uma determinada conversão de CO (em torno de 40%), permitindo, assim, estabelecer comparações entre o comportamento catalítico de diferentes catalisadores a nível de conversão constante, tendo em vista que a conversão é um parâmetro que influencia fortemente o padrão de seletividade da reação.

A cada hora durante os experimentos de reação, a corrente de produtos gasosos que saíam do sistema catalítico foi desviada até o cromatógrafo de gases para análise *online*. No caso dos produtos recolhidos nas trampas a alta pressão, sua extração ocorreu ao final de cada dia de reação. Os produtos recolhidos nas trampas são, geralmente, sólidos na

trampa 1 e líquidos na trampa 2, os quais são armazenados em fracos vedados e sob refrigeração.

d) Análise dos produtos da reação: A análise dos produtos de reação foi realizada em um cromatógrafo *Varian 3800*, composto por um sistema de 3 colunas empacotadas, uma coluna capilar e dois detectores: o detector de condutividade térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*) e o detector de ionização em chama (FID – *Flame Ionization Detector*). O sistema de colunas empacotadas (uma peneira molecular 13X e duas colunas *Porapak HysepQ*), conectadas com o detector TCD, permite separar e quantificar os gases permanentes como CO, CO₂, Ar, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, assim como a água. A coluna capilar conectada ao detector FID permite analisar hidrocarbonetos desde o C₁ até o C₂₀, determinando entre n-parafinas, α-olefinas, olefinas lineares internas, álcoois e outros componentes oxigenados, isoparafinas e isoolefinas. Todos estes produtos de reação foram previamente identificados mediante análise de padrões comerciais.

Os produtos analisados *online* com o sistema de reação foram injetados diretamente na forma de gás mediante *loops* de injeção nos canais dos detectores TCD e FID. No entanto, os produtos líquidos e sólidos recolhidos nas trampas durante os ensaios catalíticos passaram por um tratamento antes de serem analisados em cromatógrafo. As amostras recolhidas na trampa 1 consistiam, principalmente, em ceras sólidas, as quais foram dissolvidas em dissulfeto de carbono (CS₂), aproximadamente 40 mg/mL, antes de serem injetadas em um cromatógrafo de destilação simulada. As amostras recolhidas na trampa 2, consistiam em duas fases líquidas, uma aquosa e outra orgânica que continha hidrocarbonetos líquidos com álcoois de cadeia curta dissolvidos. Estas fases foram separadas por decantação em uma pipeta *Pasteur*, de modo que a massa da fase orgânica foi empregada no balanço de massa da reação. Uma alíquota da fase orgânica foi diluída em dissulfeto de carbono e injetada manualmente no cromatógrafo, como anteriormente para os produtos da trampa 1. Na análise *online* são detectados hidrocarbonetos na faixa de C₁-C₂₀, enquanto nas análises das trampas 1 e 2 contém, tipicamente, hidrocarbonetos nas faixas C₆-C₃₀ e C₈-C₅₀, respectivamente.

A atividade catalítica por massa de cobalto (Cobalt-Time-Yield – CTY) foi calculada a partir do conteúdo nominal de cobalto (20% em peso) utilizando a Equação 24. Os resultados de seletividade foram obtidos a partir da adição de massa de produtos C₂₁₊ (ceras) até fechar o balanço de massa em 100% através das Equações 25 e 26. O balanço foi feito devido à presença de ceras nas paredes da saída do reator.

$$CTY = \frac{W_{CO}^{in} \cdot X_{CO}}{m_{cat} \cdot ICP_{Co}} \quad (24)$$

$$S_i = \left[\frac{W_i^{out} \cdot N(C)_i}{\sum_i (W_i^{out} \cdot N(C)_i)} \right] \cdot 100 \quad (25)$$

$$BC = \left[\frac{\sum_i (W_i^{out} \cdot N(C)_i)}{W_{CO}^{in}} \right] \cdot 100 \quad (26)$$

Em que,

CTY é a atividade catalítica por massa de cobalto (mol CO/h.g_{Co}).

W_{CO}^{in} é o fluxo molar de CO na entrada (in) do reator (mol/h).

X_{CO} é a conversão de monóxido de carbono.

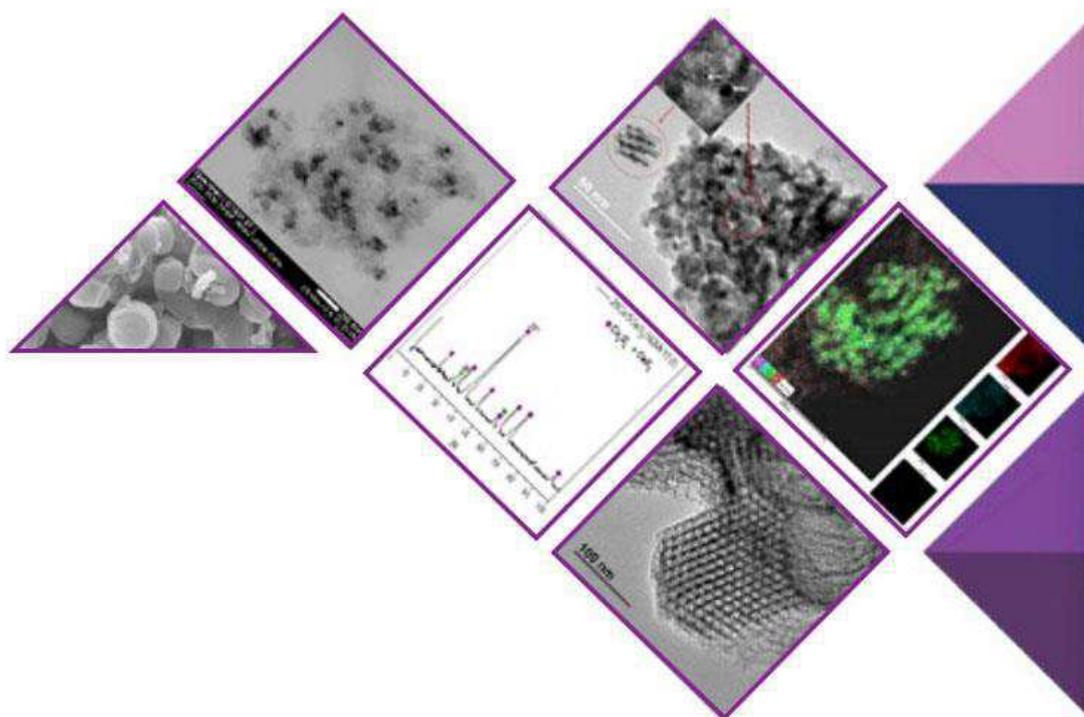
ICP_{Co} carga metálica de cobalto no catalisador.

S_i é a seletividade para cada produto i obtido.

W_i^{out} é o fluxo molar para cada um dos produtos i na saída do reator (mol/h); $N(C)_i$ - número de átomos de carbono na molécula do produto i .

BC(%) – Balanço molar de carbono.

Resultados e Discussão



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo foi dividido em subseções: primeiro foram analisadas as propriedades estruturais, texturais e morfológicas da peneira molecular SBA-15 utilizada como suporte catalítico. Em seguida, foi realizado um estudo sobre diferentes técnicas de impregnação do óxido de cério no suporte e sua ativação sobre o suporte. Com base nos resultados de caracterização desses materiais, o óxido de cobalto foi incorporado ao suporte catalítico, $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$. Os catalisadores do tipo $\text{Co}/\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ foram avaliados na síntese de Fischer-Tropsch, por meio da atividade catalítica e seletividade destes materiais aos diversos produtos formados na reação.

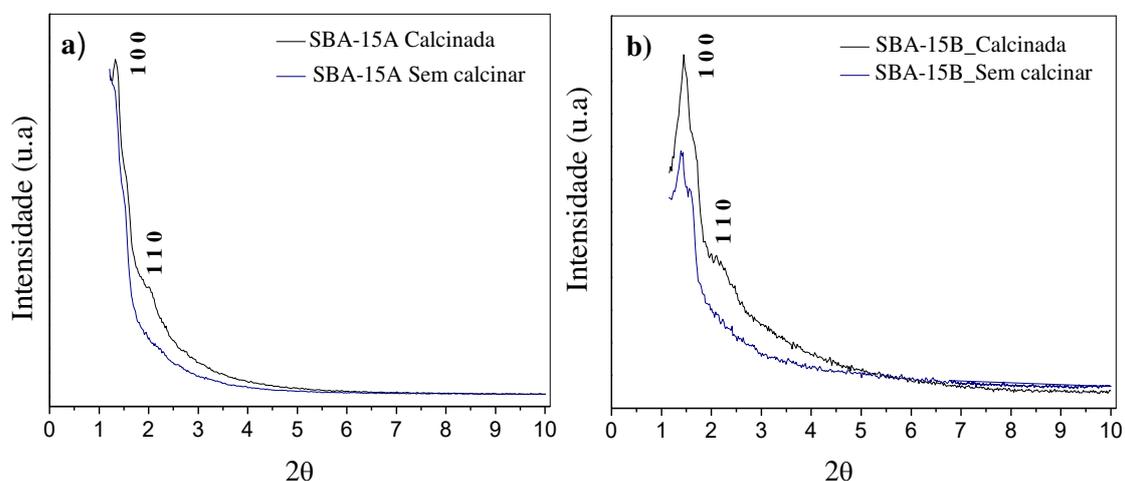
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA SBA-15

4.1.1 Difração de Raios X

A síntese da SBA-15 foi realizada duas vezes, SBA-15A e SBA-15B, sendo a segunda utilizada apenas como suporte para o catalisador $20\text{Co}/1\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$.

Mediante os difratogramas apresentados na Figura 25, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa SBA-15 por meio dos picos de difração referente aos planos cristalinos cujos índices de Miller são (1 0 0) e (1 1 0) sinais característicos de uma rede hexagonal de canais mesoporosos bem organizada, conforme relatado por Zhao, Dongyuan et al. (1998).

Figura 25 - Difratogramas de raios X das peneiras moleculares SBA-15A e SBA-15B.



Os parâmetros cristalográficos foram obtidos mediante a Lei de Bragg, e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores dos ângulos 2θ , suas respectivas distâncias interplanares e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (1 0 0) para os suportes SBA-15A e SBA-15B.

Suporte	2θ	h k l	d_{100} (Å)	a_H (Å)	Δa_H (%)
SBA-15A calcinada	1,45	1 0 0	60,9	70,4	4,0
SBA-15A Sem calcinar	1,39	1 0 0	63,5	73,4	
SBA-15B Calcinada	1,32	1 0 0	66,9	77,3	2,3
SBA-15B Sem calcinar	1,29	1 0 0	68,5	79,1	
SBA-15 convencional*	–	1 0 0	105,0	120,0	–

*Valores obtidos por Zhao, Dongyuan et al. (1998)

Verificou-se um espaçamento $d_{(100)}$ de 60,9 e 66,9 Å, correspondendo aos parâmetros de unidade de célula (a_0) de 70,4 e 77,3 Å para SBA-15A e SBA-15B, respectivamente. Comparando estes resultados com os obtidos por Zhao, Dongyuan et al. (1998) nas mesmas condições de temperatura de síntese (35 e 100 °C), podemos observar que os parâmetros cristalográficos deste trabalho são menores, este fato pode ser atribuído a um desordenamento na estrutura evidenciado no difratogramas pelo alargamento do pico (1 0 0).

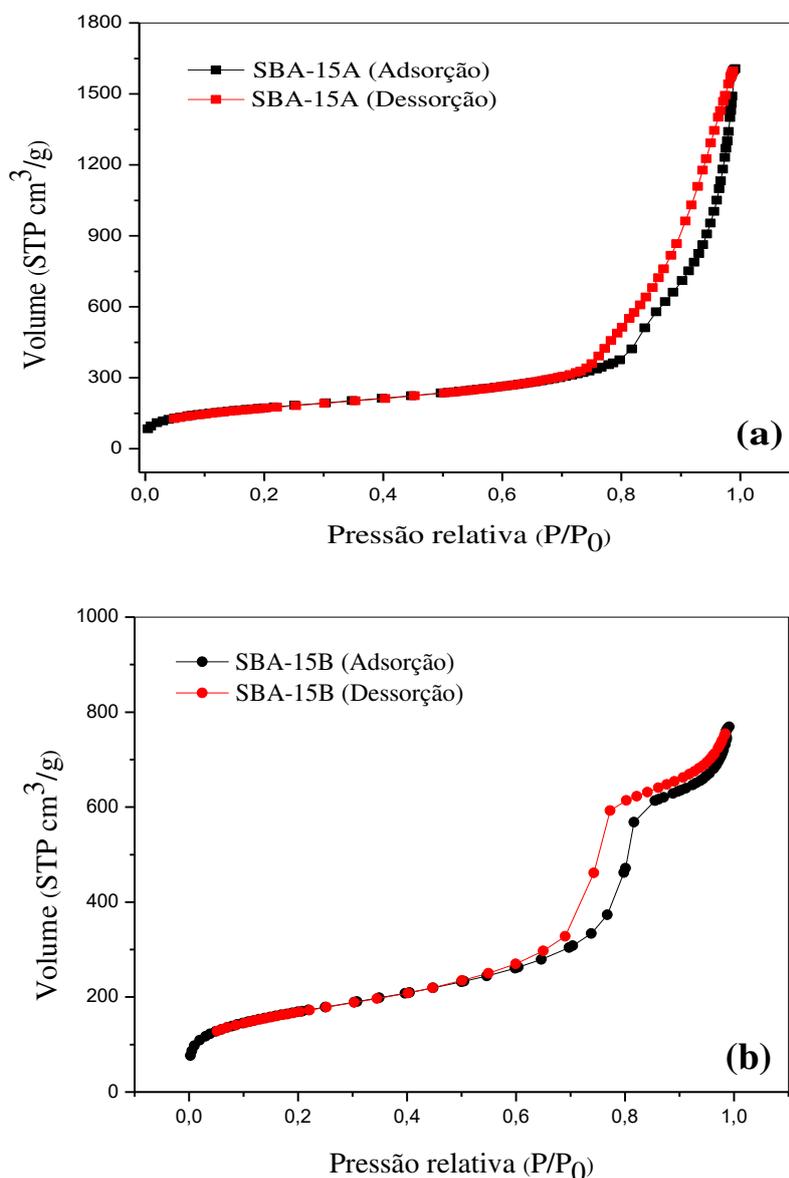
Ao compararmos os parâmetros da SBA-15A e SBA-15B observa-se que apesar de terem sido sintetizadas nas mesmas condições, a SBA-15B apresenta uma menor contração de rede após a calcinação (2,3%), consequência de uma melhor organização estrutural e de uma rede bem polimerizada, uma vez que a contração é o resultado do efeito combinado do grau de polimerização das paredes e da concentração de grupos silanóis na superfície dos poros.

4.1.2 Fisissorção de N₂

A Figura 26 apresenta as isotermas de fisissorção de N₂ e a distribuição de diâmetro de poros das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15A utilizada nos estudos sobre impregnação e ativação dos suportes CeO₂/SBA-15 e nos catalisadores Co/xCeO₂/SBA-

15 (em que $x = 2,5; 5; 10$ e 20%), e da SBA-15B utilizadas como suporte catalítico para o catalisador $\text{Co}/1\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$.

Figura 26 - Isotermas de fisissorção de N_2 para as peneiras moleculares SBA-15A e SBA-15B.



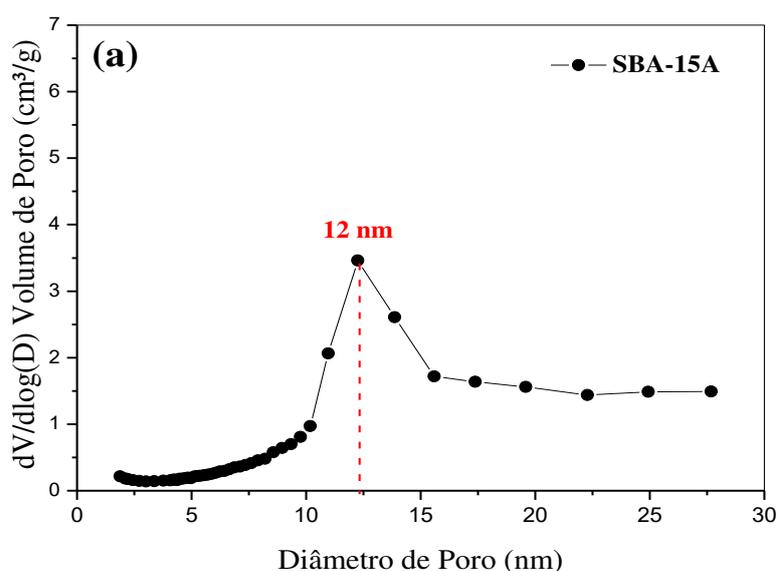
Pode-se observar nas Figuras 27 (a) e (b) que as peneiras moleculares SBA-15A e SBA-15B exibem isotermas do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer, Emmett, Teller (1938), cuja característica é típica de materiais mesoporosos. Verifica-se que, as condensações capilares são acompanhadas por histereses do tipo H1, encontradas em materiais que exibem uma estreita faixa de mesoporos uniformes e geometria cilíndrica, de acordo com a classificação da *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* –

IUPAC (THOMMES et al., 2015), porém em intervalos de pressão relativa diferentes (P/P_0).

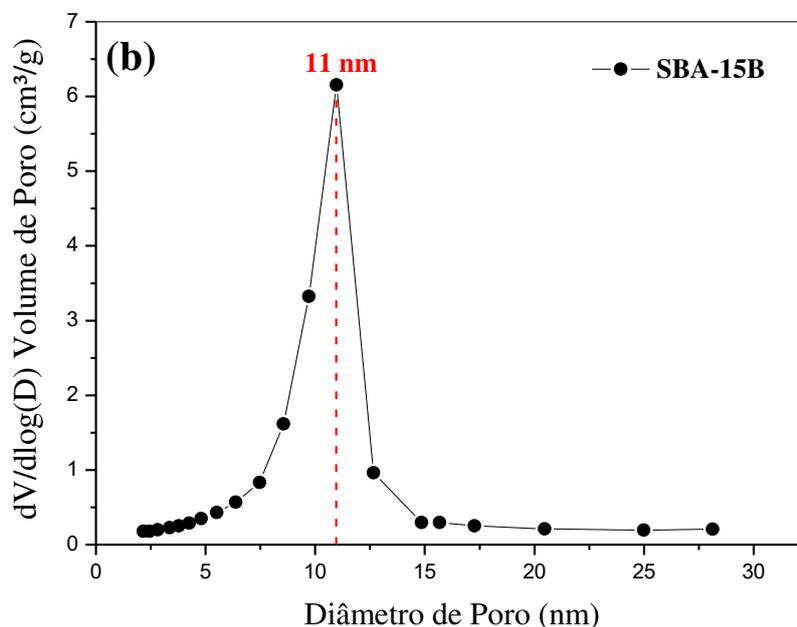
Duas regiões podem ser distinguidas nestas isotermas: a primeira, dada a baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,3$) para ambas as amostras corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,5 - 1,0$ para a SBA-15A e $P/P_0 = 0,5 - 0,9$ para a SBA-15B ocorre a condensação capilar característica de materiais mesoporosos. A diferença observada entre as duas isotermas é atribuída a organização estrutural da peneira molecular, conforme apresentado nos difratogramas a SBA-15B apresenta uma estrutura mais organizada, logo apresenta uma isoterma com as regiões mais definidas. Segundo Prieto et al. (2009) o evento de condensação acentuado mostrado pela isoterma de N_2 na SBA-15B é indicativo de uma elevada uniformidade de diâmetro de poros.

As Figuras 27a e b mostram a distribuição de diâmetro de poros das peneiras moleculares SBA-15A e SBA-15B, respectivamente, nas quais pode-se perceber um alargamento na distribuição de poros em torno de 10 a 15 nm com um máximo em 12 nm para SBA-15A, e, de 5 a 15 nm com um máximo de 11 nm para SBA-15B. Estas distribuições de diâmetro de poro, monomodais e centradas em torno de 11nm, encontram-se em conformidade com a apresentada na literatura por Prieto et al. (2009).

Figura 27 - Distribuição de diâmetro de poros para as peneiras moleculares SBA-15A e SBA-15B.



(continuação)



Na Tabela 5 estão apresentados os resultados calculados a partir das isotermas. Os diâmetros de poros (DP) e os volumes de poros (VP) utilizando o método de BJH, as áreas específicas, utilizando o método de BET e as áreas de microporos utilizando o t-plot.

Tabela 5 - Análise textural das peneiras moleculares SBA-15A e SBA-15B.

Peneira Molecular	Área			Porosidade	
	BET (m ² /g)	A mesop ^a (m ² /g)	A micro (m ² /g)	V _{TOTAL} (cm ³ /g)	DP (nm)
SBA-15A	614,0	455,0	159,0	2,5	11,0
SBA-15B	598,0	520,5	77,1	1,1	8,2
SBA-15_Prieto ^b	630,0	467,0	163,0	1,3	10,9

^a Área de mesoporos, calculada a partir da diferença entre a área de microporos (t-plot) e a área BET.

^b Valores obtidos por Prieto; Martínez; Murciano; et al. (2009).

A partir da Tabela 5, observa-se elevadas áreas de superfície específica medidas pelo método de BET e elevados volumes de poros indicando estruturas porosas bem ordenadas. As propriedades texturais da peneira molecular SBA-15A encontram-se mais

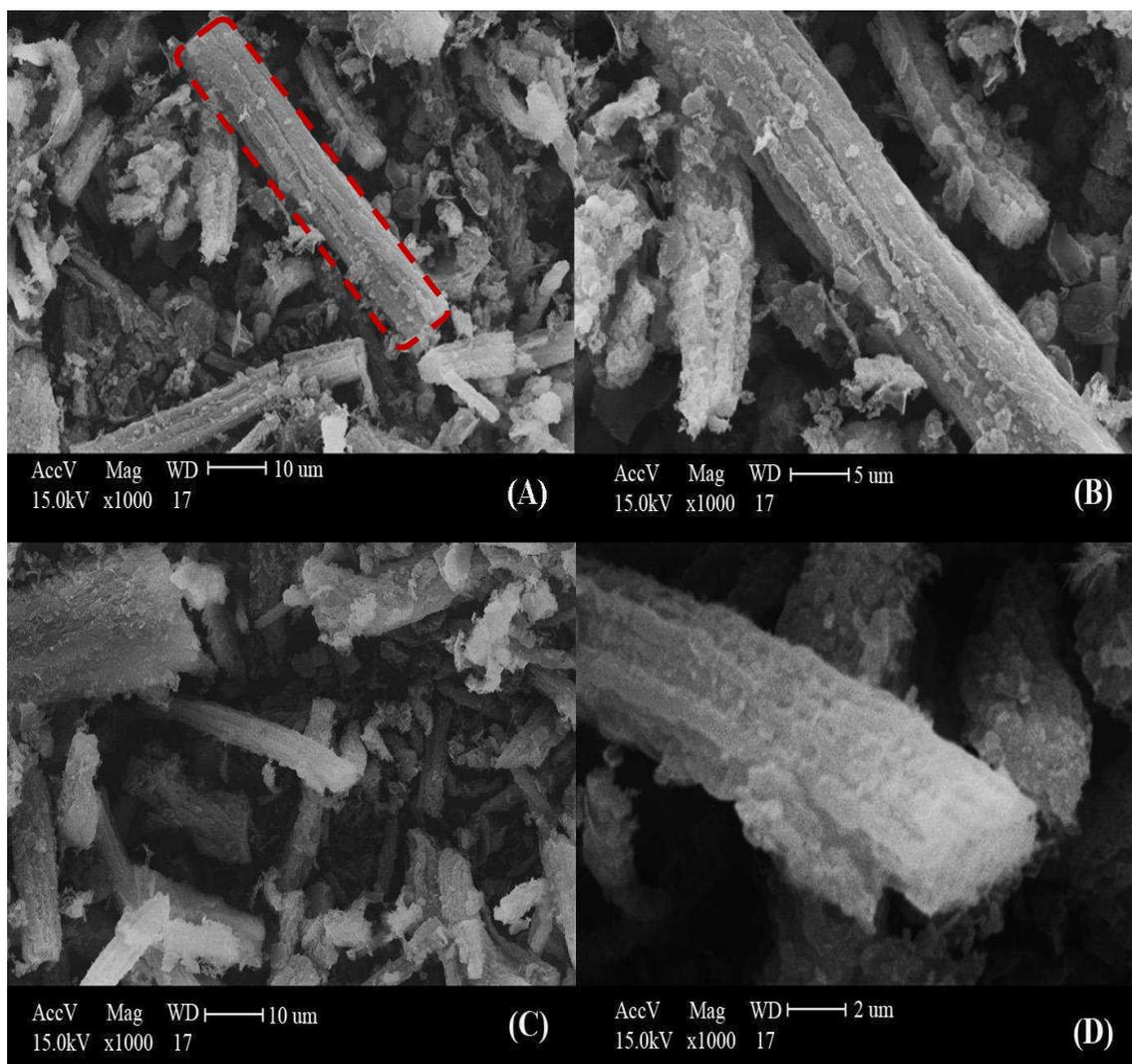
próximas as apresentadas na literatura por Prieto et al. (2009a), enquanto os valores apresentados para SBA-15B encontram-se um pouco abaixo.

Pode-se destacar ainda, o diâmetro médio de poros de 11 nm para SBA-15A, fator importante na determinação do tamanho da partícula de cobalto metálico. Uma vez que, a atividade do catalisador está relacionada ao tamanho da partícula de cobalto metálico (fase ativa), podendo a SBA-15 formar seletivamente um tamanho de partícula de cobalto metálico na faixa considerada ótima 8 – 10 nm (BEZEMER et al., 2006; PRIETO et al. 2009).

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia obtida para a peneira molecular SBA-15A calcinada está apresentada na Figura 28 (a, b, c e d).

Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da peneira molecular SBA-15A calcinada.

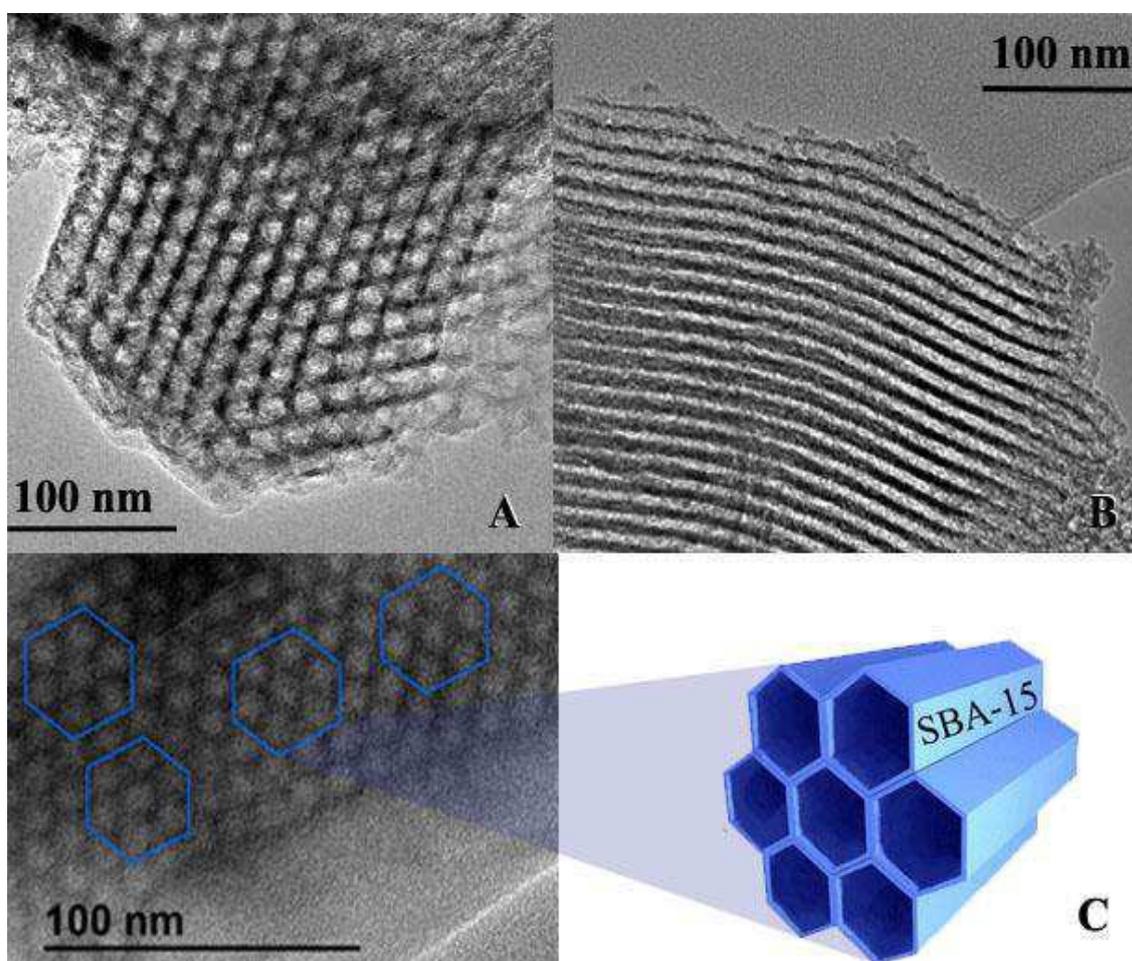


Pode-se observar grupos de partículas alinhadas em forma de haste, com tamanho médio de 38 μm longitudinalmente. Essas hastes são geralmente retas, embora algumas partículas que apresentem um grau limitado de curvatura sejam encontradas (PRIETO et al., 2009).

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 29 apresenta as micrografias da estrutura da peneira molecular SBA-15A.

Figura 29 - Micrografias obtidas por MET representativa da peneira molecular SBA-15.



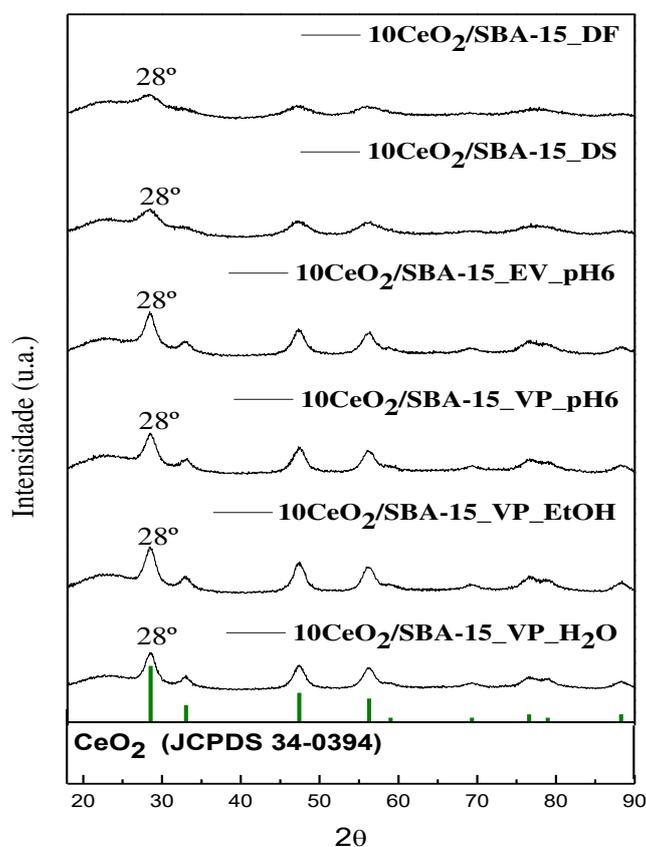
Pode-se observar na imagem da Figura 29B a projeção na direção perpendicular aos canais no eixo longitudinal do suporte catalítico. Quando a projeção ocorre na direção paralela aos mesocanais pode-se observar ainda a simetria hexagonal bem ordenada dos poros (Figura 29A), característica desse tipo de material, confirmando a formação da estrutura hexagonal da SBA-15. É possível perceber o ordenamento estrutural por meio dos arranjos hexagonais evidentes na Figura 29C. Verifica-se que os mesoporos

apresentam diâmetros de aproximadamente 11,5 nm (medidos na Figura 29B). Este resultado encontra-se em conformidade com o apresentado na análise textural para SBA-15A na seção 5.1.2.

4.2 ESTUDO DA PREPARAÇÃO DO SUPORTE $\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$

A Figura 30 apresenta os difratogramas de raios X dos suportes impregnados com o óxido de cério, 10% de CeO_2 em relação à massa do suporte, por meio das técnicas de impregnação volume de poros utilizando água como solvente (VP_ H_2O), volume de poros utilizando etanol como solvente (VP_EtOH), volume de poros com ajuste de pH (VP_pH6), excesso de volume de poros com ajuste de pH (EV_pH6), técnica dos dois solventes (DS) e dispersão física (DF). Todos os suportes foram calcinados a 400 °C durante 5 horas, utilizando uma rampa de 1 °C/min, sob fluxo de ar.

Figura 30 - Difratogramas de raios X dos suportes $10\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$ calcinados, obtidos por diferentes técnicas de incorporação.



Pode-se identificar em todos os difratogramas de raios X da Figura 30 a presença da fase cristalina mais estável do óxido de cério a partir da carta cristalográfica JCPDS: 34-

0394 com estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) do tipo fluorita (28° , 33° , 47° , 55° , 78° e 88°).

Apesar da presença do halo amorfo da peneira molecular SBA-15 modificando a linha base dos difratogramas e dificultando a identificação de picos pouco intensos, é possível perceber que os picos apresentados no difratogramas do suporte 10CeO₂/SBA-15_DF são menos intensos. Este fato pode ser atribuído a dispersão do precursor do óxido de cério para valores abaixo da monocamada (34%) que levou a uma má cristalização do óxido formando cristalitos menores, como também pode ser atribuído a orientação preferencial devido a peneira molecular apresentar imperfeições no seu cristalito. O efeito do alargamento dos picos ocorre devido ao tamanho do cristalito, uma vez que, cristalitos menores possuem um menor número de planos que difratam os raios X.

O tamanho do cristalito de óxido de cério d(CeO₂) foi determinado, por meio da equação de Scherrer, utilizando-se o pico referente à reflexão sobre $2\theta = 28^\circ$. A porcentagem real do óxido de cério na peneira molecular SBA-15 foi determinada mediante ICP-OES. A Tabela 6 apresenta o tamanho dos cristalitos de óxido de cério, bem como, o percentual em massa deste óxido suportado na peneira molecular SBA-15.

Tabela 6 – Tamanho de cristalito (d) e percentual em massa do óxido de cério (% em peso) suportado na peneira molecular SBA-15 a partir de diferentes técnicas de impregnação.

Suportes	d (CeO ₂) (nm)	CeO ₂ (% em peso)
10CeO ₂ /SBA-15_VP_H ₂ O	7,0	8,0
10CeO ₂ /SBA-15_VP_EtOH	7,0	8,0
10CeO ₂ /SBA-15_VP_pH6	5,0	7,0
10CeO ₂ /SBA-15_EV_pH6	6,0	8,0
10CeO ₂ /SBA-15_DS	4,0	5,0
10CeO ₂ /SBA-15_DF	5,0	10,0

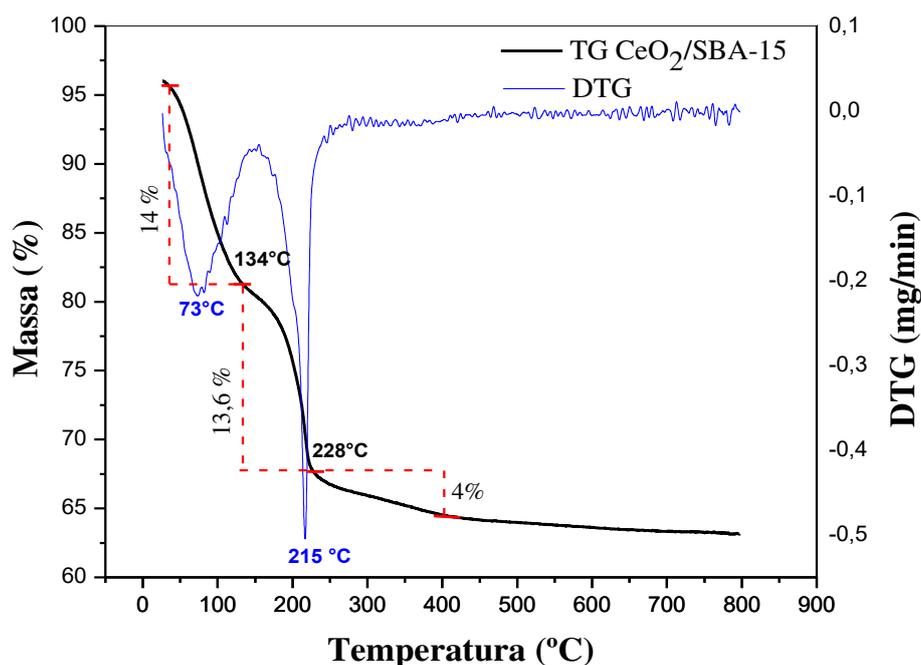
Diante das técnicas realizadas para incorporação do precursor do óxido de cério na peneira molecular SBA-15, o suporte preparado pelo método de dispersão física 10CeO₂/SBA-15_DF apresentou %CeO₂ igual ao valor pretendido e tamanho de cristalito de 5 nm. Esta possível melhor dispersão dos cristalitos no suporte mediante a técnica de dispersão física ocorre porque a redistribuição de precursores é bastante reduzida devido

à ausência de solventes, permitindo, assim, a preparação de catalisadores com dispersão homogênea, sendo possível ainda a impregnação de grandes teores metálicos ($\geq 20\%$ em peso) bem dispersos e termicamente estáveis (TANG et al., 2011).

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE ATIVAÇÃO ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_2)

Para determinar as condições de ativação do óxido de cério realizou-se, inicialmente, uma análise termogravimétrica (TG), monitorando as variações mássicas do precursor do óxido de cério suportado na SBA-15 ($20\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$). O perfil termogravimétrico obtido encontra-se apresentado na Figura 31.

Figura 31 - Perfil de TG do precursor do óxido de cério impregnado no suporte SBA-15 ($20\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$).

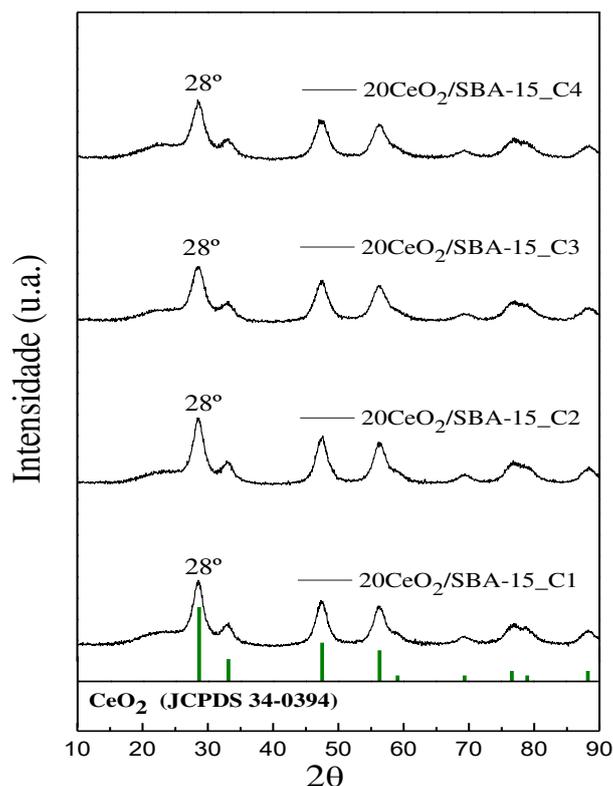


O perfil de TG (Figura 31) apresenta as seguintes inflexões: até aproximadamente 134 °C, ocorre uma perda de massa de 14%, com pico máximo apresentado na DTG de 73 °C, que corresponde a perda de água fisissorvida; entre 134 e 400 °C ocorre a decomposição do nitrato de cério, com pico máximo apresentado na DTG de 215 °C, e uma perda de massa de 17%. Esta perda de massa total de 31,6% referente a decomposição total do nitrato em óxido encontra-se um pouco abaixo da perda teórica

estimada em 49,8%, no entanto, estes resultados encontram-se similares aos descritos na literatura por Fang et al. (2018). A partir deste termograma estimou-se as condições de ativação por calcinação entre 300 e 400 °C, no intuito de obter cristalitos de óxido de cério com menor tamanho evitando a formação de possíveis aglomerados de CeO₂ devido a temperaturas elevadas neste processo.

A Figura 32 apresenta os difratogramas do óxido de cério suportado na SBA-15 ativados por diferentes programas térmicos.

Figura 32 - Difratogramas de raios X do suporte SBA-15 incorporado com o óxido de cério e ativado por diferentes programas térmicos (C1: Tcalc = 400 °C, rampa 1 °C/min; C2: Tcalc = 350 °C, rampa 1 °C/min; C3: Tcalc = 300 °C, rampa 1 °C/min e C4: Tcalc = 350 °C, rampa 0,2 °C/min).



Pode-se observar em todos os difratogramas de raios X da Figura 32 a presença da fase cristalina mais estável do óxido de cério (CeO₂ – JCPDS: 34-0394) com estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) do tipo fluorita (28°, 33°, 47°, 55°, 69°, 78° e 88°). A fim de determinar o tamanho do cristalito deste óxido na peneira molecular SBA-15 utilizou-se a equação de Scherrer no pico referente à reflexão sobre 2θ = 28°. A composição do óxido de cério nos suportes foi determinada mediante ICP–OES.

A Tabela 7 apresenta o tamanho dos cristalitos de óxido de cério, bem como, a composição deste óxido suportado na peneira molecular SBA-15.

Tabela 7 – Percentual de óxido de cério determinada por ICP–OES e tamanho de cristalito (d) para os suportes do tipo 20CeO₂/SBA-15 ativados por diferentes programas térmicos.

Suportes	d(CeO₂) (nm)	CeO₂ (%)
20CeO ₂ /SBA-15_C1	6	18
20CeO ₂ /SBA-15_C2	5	23
20CeO ₂ /SBA-15_C3	4	24
20CeO ₂ /SBA-15_C4	5	21

Diante dos programas de ativação térmica avaliados pode-se perceber que todos os suportes apresentaram porcentagem de CeO₂ próximos aos valores pretendidos (20% em peso). Observa-se ainda uma redução no tamanho de partícula, de 6 para 4 nm ao reduzir a temperatura de calcinação de 400 para 300 °C, minimizando a possibilidade de ter ocorrido a formação de aglomerados de CeO₂. A redução da rampa de aquecimento não alterou o tamanho de partícula do óxido de cério, como pode ser observado nos programas de tratamento térmico C2 e C4.

Ao observar os resultados da Tabela 7, destacam-se os suportes CeO₂/SBA-15_C2 e CeO₂/SBA-15_C3, o primeiro por apresentar menor tamanho de partícula de óxido de cério em uma taxa de aquecimento maior à 350 °C, levando a um menor tempo de calcinação e, o segundo por apresentar um menor tamanho de partícula a uma menor temperatura (300 °C). A fim de determinar em qual desses dois suportes a decomposição do nitrato de cério em óxido de cério ocorreu completamente foi realizada uma análise elementar, cujos resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados da análise elementar dos suportes CeO₂/SBA-15_C2 e CeO₂/SBA-15_C3.

Suporte	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
20CeO ₂ /SBA-15_C2	0	0.25	0.50	0	–
20CeO ₂ /SBA-15_C3	0,28	0.24	0.73	0	–

A partir da Tabela 8, pode-se verificar que para o suporte CeO₂/SBA-15_C2 ativado à 350 °C, todo nitrato foi decomposto em óxido de cério, enquanto o suporte CeO₂/SBA-15_C3 ativado à 300 °C apresenta traços de nitrogênio, indicando a presença de precursor de nitrato remanescente que não foi decomposto a essa temperatura.

Diante dos resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8, definiu-se o segundo programa térmico (350 °C e taxa de aquecimento de 1 °C/min) como o mais adequado para ativação do óxido de cério por calcinação, pois todo o composto de nitrato presente foi oxidado em CeO₂.

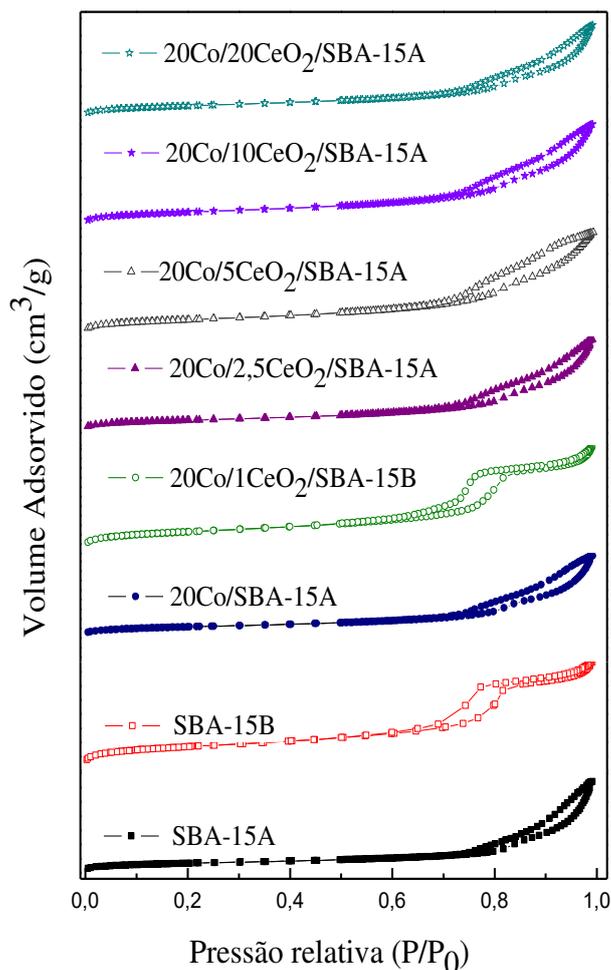
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES AVALIADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Os catalisadores avaliados na síntese de Fischer-Tropsch foram os catalisadores de cobalto (20Co/xCeO₂/SBA-15, em que x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%). Estes catalisadores foram caracterizados mediante as técnicas de fisissorção de N₂, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, redução a temperatura programada (RTP) e quimissorção de H₂.

4.4.1 Fisissorção de N₂

A Figura 33 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção referente aos catalisadores de cobalto 20Co/xCeO₂/SBA-15, em que x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%.

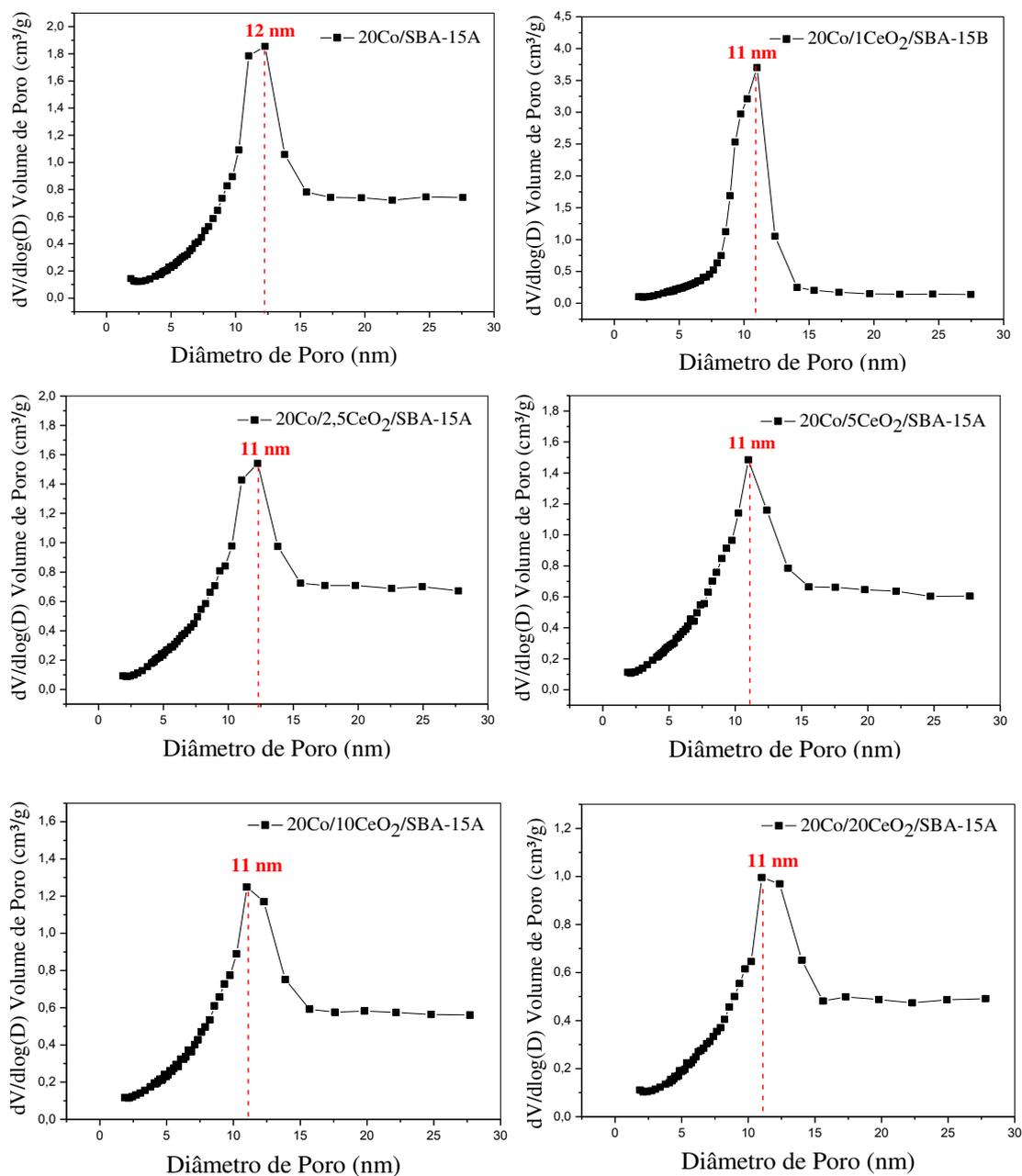
Figura 33 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores de cobalto $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, em que $x = 0; 1; 2,5; 5; 10$ e 20% .



As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os catalisadores $20\text{Co}/20\text{CeO}_2/\text{SBA-15A}$, $20\text{Co}/10\text{CeO}_2/\text{SBA-15A}$, $20\text{Co}/5\text{CeO}_2/\text{SBA-15A}$ e $20\text{Co}/2,5\text{CeO}_2/\text{SBA-15A}$ apresentaram perfis similares ao da peneira molecular SBA-15A, sendo tipicamente do Tipo IV (THOMMES et al., 2015). O catalisador $20\text{Co}/1\text{CeO}_2/\text{SBA-15B}$ apresenta perfil semelhante à peneira molecular SBA-15B, utilizada como suporte para este catalisador, sendo tipicamente do tipo IV igual aos outros catalisadores, no entanto, inflexão atribuída a condensação capilar apresenta-se em intervalos de pressão relativa diferentes. Isotermas do tipo IV são características de materiais mesoporosos. Verifica-se que para todos os catalisadores e suportes, a condensação capilar é acompanhada por uma histerese do tipo H1, encontrada em materiais que exibem uma estreita faixa de mesoporos uniformes e geometria cilíndrica, de acordo com a classificação da *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC* (THOMMES et al., 2015).

A Figura 34 apresenta a distribuição de diâmetro de poros para os catalisadores de cobalto $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, em que $x = 0; 1; 2,5; 5; 10$ e 20% .

Figura 34 - Isotermas de isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores de cobalto $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, em que $x = 0; 1; 2,5; 5; 10$ e 20% .



Mediante as distribuições de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para os catalisadores de cobalto $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, pode-se perceber que todos os catalisadores exibiram um pico alargado da distribuição de poros no intervalo entre 8 e 15 nm com máximos em 11 e 12 nm, relativos aos mesoporos.

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados calculados a partir das isotermas da Figura 35 para os catalisadores de cobalto 20Co/xCeO₂/SBA-15. Os diâmetros de poros (DP) e os volumes de poros (VP) utilizando o método de BJH, as áreas específicas, utilizando o método de BET e as áreas de microporos utilizando o t-plot.

Tabela 9 - Análise textural dos catalisadores de cobalto 20Co/xCeO₂/SBA-15, em que x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%.

Catalisador	Área BET (m ² /g)	A mesop ^a (m ² /g)	A micro (m ² /g)	Porosidade	
				VP (cm ³ /g)	DP (nm)
20Co/SBA-15A	415,0	336,0	78,0	1,4	9,2
20Co/1CeO ₂ /SBA-15B	403,0	340,0	63,0	0,9	8,2
20Co/2,5CeO ₂ /SBA-15A	357,0	310,0	47,0	1,2	9,4
20Co/5CeO ₂ /SBA-15A	365,0	323,0	42,0	1,0	8,7
20Co/10CeO ₂ /SBA-15A	341,0	300,0	41,0	0,5	8,6
20Co/20CeO ₂ /SBA-15A	300,0	257,0	42,0	0,8	8,6

Pode-se observar na Tabela 9 uma diminuição na área de superfície específica de BET ao incorporar os precursores óxido de cério e cobalto em relação à peneira molecular SBA-15 (614 m²/g). Esse comportamento é mais pronunciado para o catalisador com o maior percentual de CeO₂ (20Co/20CeO₂/SBA-15A), onde ocorre uma diminuição de 51% da área de superfície específica de BET. Um dos motivos principais desta diminuição é o preenchimento dos poros do suporte pelos óxidos de cério e cobalto (MOHAMED et al., 2005; MU et al., 2008; THOMMES et al. 2015).

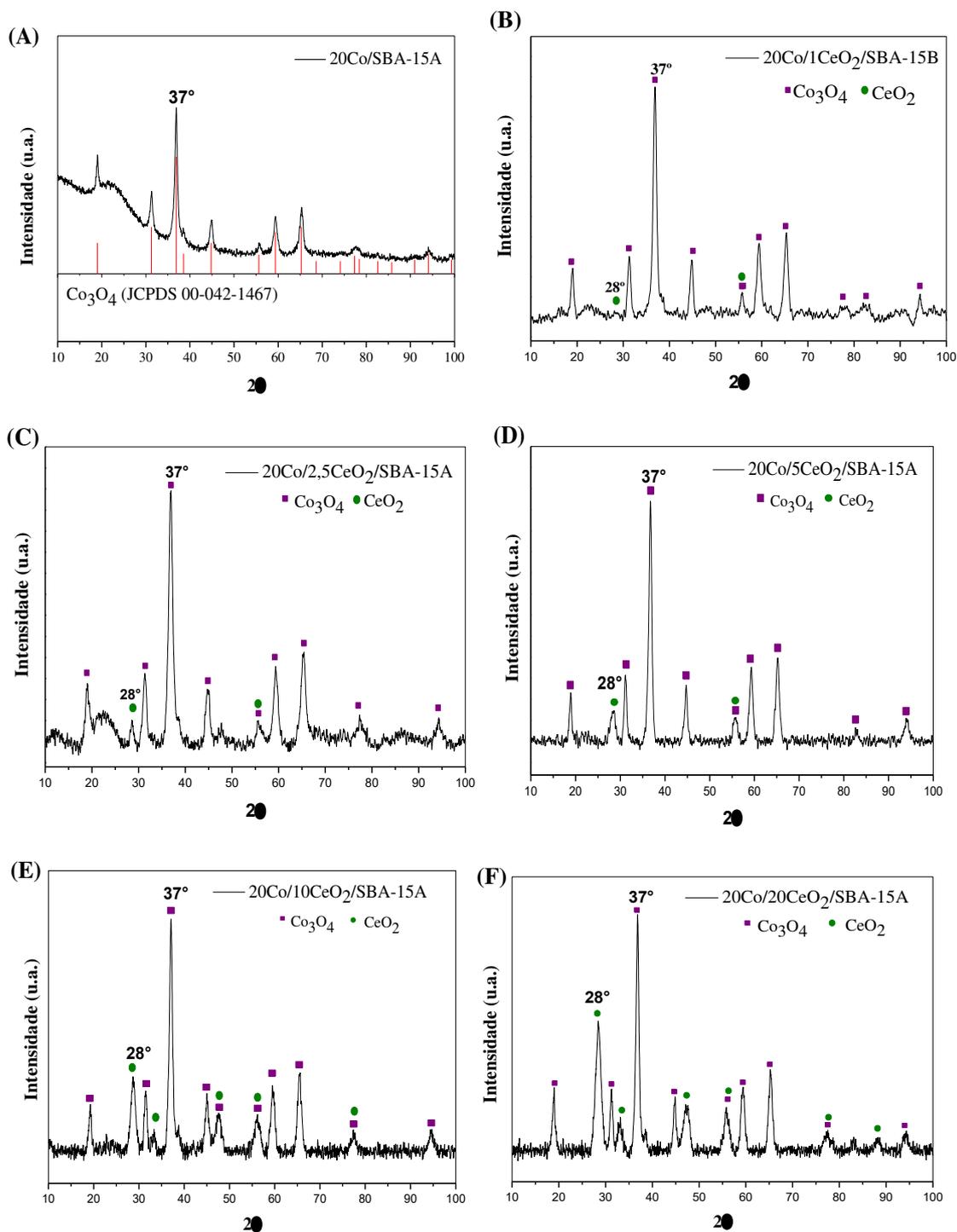
A partir da Tabela 9 é possível perceber que o diâmetro de poros para o catalisador 20Co/1CeO₂/SBA-15B não varia, porém ocorre uma diminuição no seu volume de poros, enquanto os demais catalisadores exibiram uma redução tanto no diâmetro de poros quanto no volume de poros, o que indica que as partículas dos óxidos podem estar dispersas no interior da peneira molecular e na superfície do mesmo, assumindo uma morfologia alongada conforme sugerido por Khodakov et al. (2002).

4.4.2 Difração de raios X

O tamanho de cristalito e a dispersão metálica do cobalto foram avaliadas pela combinação das técnicas de difração de raios X, quimissorção de H_2 , ICP-OES e Q-RTP.

A Figura 35 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores de cobalto $20Co/xCeO_2/SBA-15$, em que $x = 0; 1; 2,5; 5; 10$ e 20% .

Figura 35 - Difratogramas de raios X dos catalisadores de cobalto sem promotor (A) e promovidos pelo óxido de cério (B, C, D, E, F).



O padrão de raios X apresentado na Figura 35A (catalisador de cobalto não promovido), mostra que a espinela do óxido de cobalto (Co_3O_4 – JCPDS: 42-1467) é a única fase cristalina detectada no catalisador 20Co/SBA-15A cujos picos foram $2\theta = 18, 31, 37, 38, 45, 56, 59, 65, 77$ e 94° .

Nos difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 35B, 35C, 35D, 35E e 35F (catalisadores promovidos) pode-se identificar a presença da fase cristalina atribuída ao óxido de cério (CeO_2 – JCPDS: 34-0394) com estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) do tipo fluorita em $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 55^\circ, 78^\circ$ e 88° ; e a fase referente a espinela do óxido de cobalto (Co_3O_4 – JCPDS 42-1467) em $2\theta = 18^\circ, 31^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 65^\circ, 77^\circ$ e 94° .

Empregando-se a equação de Scherrer sobre as reflexões $2\theta = 28^\circ$ e 37° , calculou-se o tamanho de partícula para o óxido de cério e cobalto, respectivamente. Cujos resultados estão apresentados na Tabela 10, bem como os respectivos percentuais do óxido de cério e do cobalto.

Tabela 10 - Tamanho de partículas e percentuais de óxido de cério e de cobalto para os catalisadores 20Co/xCeO₂/SBA-15 com x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%.

Catalisadores	% CeO ₂	% Co	d(CeO ₂) (nm)	d(Co ₃ O ₄) (nm)
20Co/SBA-15A	–	22,0	–	19
20Co/1CeO ₂ /SBA-15B	0,7	18,0	–	11
20Co/2,5CeO ₂ /SBA-15A	2,0	20,0	7,0	9
20Co/5CeO ₂ /SBA-15A	5,0	22,0	7,0	12
20Co/10CeO ₂ /SBA-15A	7,0	22,0	7,2	13
20Co/20CeO ₂ /SBA-15A	15,0	22,0	6,8	15

A partir da Tabela 10, percebe-se que o tamanho de cristalito de óxido de cério praticamente não varia com o teor de óxido de cério nos catalisadores. Observa-se que o teor de óxido de cério e cobalto encontram-se próximos aos valores pretendidos indicando que os métodos de impregnação utilizados são satisfatórios. Pode-se observar ainda, que o tamanho da partícula do óxido de cobalto aumenta de 9 a 15 nm ao aumentarmos o teor de óxido de cério de 2,5 a 20% em relação a massa do suporte, enquanto o tamanho da partícula de óxido de cério praticamente não varia ao aumentarmos o teor deste óxido.

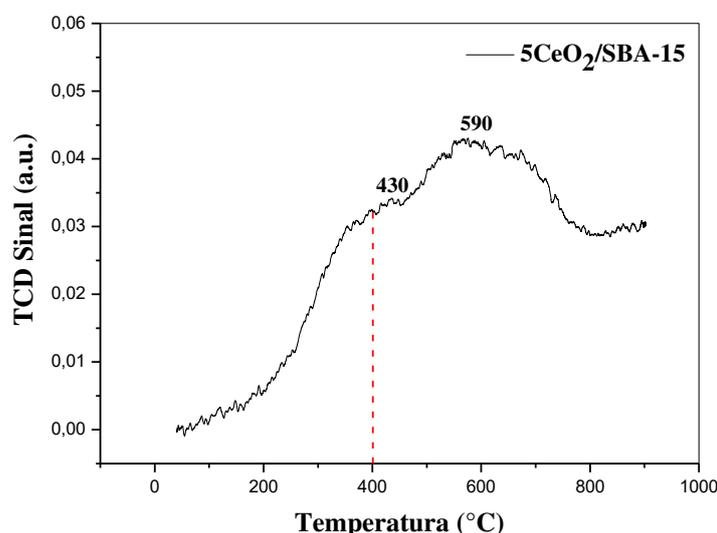
Os dados apresentados na Tabela 10, pode-se perceber que os tamanhos das partículas do óxido de cobalto $d(\text{Co}_3\text{O}_4)_x$ excedem o diâmetro de poro do suporte

catalítico SBA-15 (11 nm), medido pela fisissorção de N_2 . Já foi observado anteriormente em catalisadores de cobalto suportados em SBA-15 (Prieto et al., 2009b), no entanto, este comportamento não exclui a possibilidade das partículas metálicas estarem localizadas no interior dos poros do suporte catalítico. Sendo assim, Khodakov et al. (2002) propuseram a teoria que, as fases metálicas adquirem uma morfologia alongada, ao invés da esférica. Embora este argumento aponte para o fato da maioria das partículas de Co_3O_4 poderem estar localizadas no interior da estrutura porosa do suporte catalítico, não se pode descartar a presença de uma fração dessas partículas na superfície externa do mesmo.

4.4.3 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A redutibilidade do óxido de cério suportado na peneira molecular SBA-15, na ausência de cobalto foi avaliada por meio do perfil de RTP do catalisador $5CeO_2/SBA-15$ no intuito de verificar se o óxido de cério é reduzido durante o processo de ativação dos catalisadores na síntese de FT. A Figura 36 apresenta o perfil de RTP do catalisador $5CeO_2/SBA-15$.

Figura 36 - Perfil de RTP para o suporte $5CeO_2/SBA-15$.



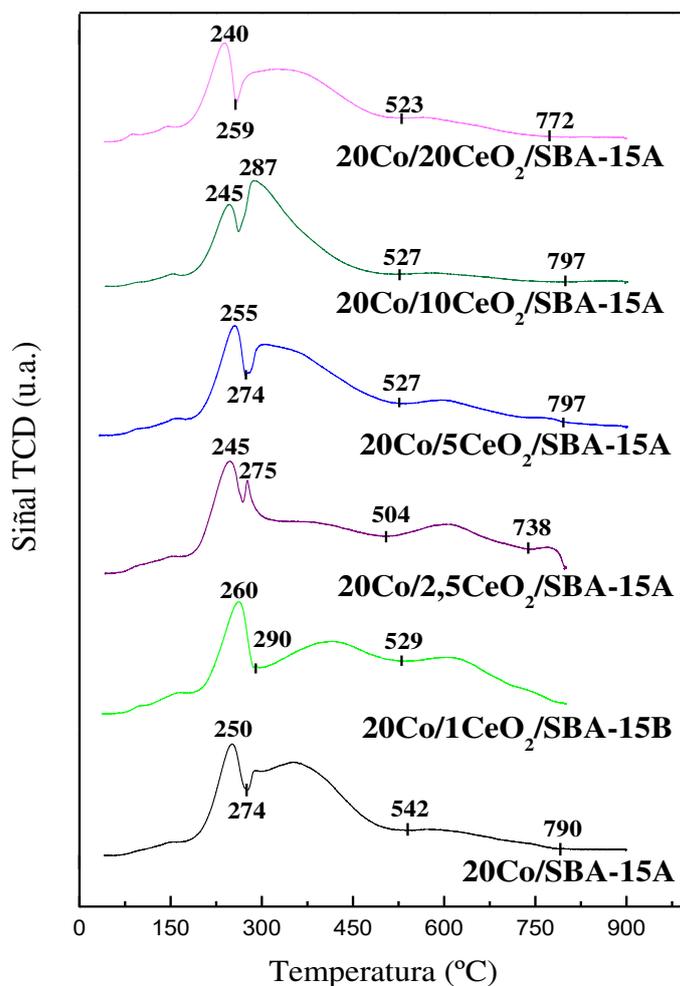
No perfil de RTP apresentado na Figura 36, pode-se observar dois eventos de redução que estão definidos no intervalo entre 157 e 805 °C. Estes eventos podem ser atribuídos à existência de dois tipos de ânions de oxigênio no óxido de cério (CeO_2), o

oxigênio de superfície, situado em um sítio de coordenação tetraédrico ligado a um íon Ce^{4+} (redutível em torno de 400 °C), e o oxigênio mássico ligado ao Ce^{4+} , conforme descrito por Ernst et al. (1999). A reação que ocorre para o óxido de cério é descrita na Equação 26:



A Figura 37 apresenta o perfil de RTP dos catalisadores 20Co/xCeO₂/SBA-15, em que x= 0, 1, 2,5, 5, 10 e 20%.

Figura 37 - Perfil de RTP para os catalisadores 20Co/xCeO₂/SBA-15 (x = 0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%).



Observa-se na Figura 37 que o catalisador 20Co/SBA-15A, exibe um pico de redução em 250 °C e dois ombros entre 274 e 790 °C, indicando a existência de diferentes espécies de cobalto reduzidas. O pico a 250 °C pode ser atribuído a primeira etapa de

redução do cobalto (I), enquanto que o ombro entre 274 e 542 °C está relacionado a segunda etapa de redução do cobalto (II) (PRIETO et al., 2009; BERTELLA et al., 2017). A redução gradual do Co_3O_4 a Co^0 ocorre de acordo com as seguintes Equações:



O ombro formado em temperaturas acima 518 °C pode ser atribuído as espécies de cobalto que interagem com o suporte e tem dificuldade de serem reduzidas, como também, as espécies de silicato de cobalto (Co_2SiO_4) que interagiram fortemente com o suporte e não foram identificadas no DRX, provavelmente, por apresentar pequeno tamanho de cristalito. Resultados semelhantes foram apresentados na literatura por Ernst; Hilaire; Kiennemann (1999); Suvanto; Pakkanen (2000) e Mu et al. (2008).

Para os catalisadores do tipo $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA}-15$ ($x = 2,5; 5$ e 10%) percebe-se que os ombros se tornaram picos definidos e deslocaram-se para temperaturas menores em relação ao catalisador $20\text{Co}/\text{SBA}-15\text{A}$. No caso do catalisador $20\text{Co}/20\text{CeO}_2/\text{SBA}-15\text{A}$, verifica-se que o ombro referente a segunda etapa de redução do cobalto ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) está mais definido. Para o catalisador $20\text{Co}/1\text{CeO}_2/\text{SBA}-15\text{B}$ observa-se que tanto o pico referente à primeira etapa de redução do cobalto, quanto o ombro referente à segunda etapa de redução deslocaram-se para temperaturas maiores quando comparado ao catalisador $20\text{Co}/\text{SBA}-15\text{A}$, indicando uma maior interação do cobalto com o suporte devido a menor quantidade de óxido de cério nos poros do suporte e ao menor tamanho de partícula de óxido de cobalto neste catalisador. O comportamento diferenciado deste catalisador em relação ao catalisador não promovido pode ser atribuído, as diferentes propriedades texturais do suporte $\text{SBA}-15\text{B}$, por apresentar-se mais organizado estruturalmente as partículas de cobalto podem ter migrado mais facilmente para o interior dos mesoporos do suporte o que dificultou a redução a cobalto metálico. Observa-se ainda que, os ombros referentes as espécies de cobalto que interagiram mais fortemente com o suporte, permaneceram os mesmos. Podendo serem atribuídos também a redução parcial do óxido de cério ($\text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeO}_{2-x}$).

Baseado no que foi apresentado pelo Grau de Redução (Tabela 11) e nos perfis de RTP (Figura 36 e 37), observa-se que provavelmente tenha ocorrido uma redução parcial do óxido de cério para os catalisadores $\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA}-15$ ($x = 2,5; 5$ e 10%), visto que esta medida foi maior do que o catalisador $20\text{Co}/\text{SBA}-15$, enquanto que o catalisador de

20Co/20CeO₂/SBA-15A apresentou o mesmo grau de redução e menor tamanho de partícula de Co⁰. De acordo com Dai et al. (2006), quantidades elevadas de CeO₂ dificultam a redução do Co₃O₄ o que leva a um menor Grau de Redução. Porém o catalisador 20Co/1CeO₂/SBA-15B além de apresentar menor GR em relação ao catalisador 20Co/SBA-15A, apresentou também menor tamanho de partícula de cobalto metálico.

A Tabela 11 exibe um resumo das propriedades dos catalisadores de cobalto promovidos por diferentes percentuais do óxido de cério, focando na dispersão metálica da fase ativa (Co⁰).

Tabela 11 - Dispersão metálica e redutibilidade dos catalisadores de cobalto promovidos pelo óxido de cério.

Catalisadores	Dispersão Metálica					GR ^b (%)
	DRX		Quimissorção			
	d(Co ⁰) _x (nm)	(D ^a) _x (%)	H ₂ ads. (μmol/g)	(D ^a) _H (%)	d(Co ⁰) _H (nm)	
20Co/SBA-15A	14	7	126	9	11	78
20Co/1CeO ₂ /SBA-15B	8	12	138	14	7	59
20Co/2,5CeO ₂ /SBA-15A	7	13	155	17	6	92
20Co/5CeO ₂ /SBA-15A	9	11	124	8	12	80
20Co/10CeO ₂ /SBA-15A	10	10	123	7	13	89
20Co/20CeO ₂ /SBA-15A	11	9	148	10	10	78

^a Dispersão metálica.

^b Grau de Redução (400 °C, 10h, H₂).

A partir dos dados apresentados na Tabela 11 observa-se que os tamanhos de partículas de cobalto metálico obtido mediante quimissorção de hidrogênio d(Co⁰)_H para os catalisadores promovidos com 5, 10 e 20% de CeO₂ são próximos ao do catalisador 20Co/SBA-15A, enquanto que para os percentuais menores 1 e 2,5% de CeO₂ ocorre uma diminuição no tamanho da partícula. Porém, ao comparar estes resultados com os tamanhos das partículas de cobalto metálico (Co⁰) estimados por DRX, verifica-se que para os catalisadores promovidos com 5, 10 e 20% de CeO₂ ocorre um pequeno aumento indicando que a sinterização de Co⁰ durante a redução é muito pequena.

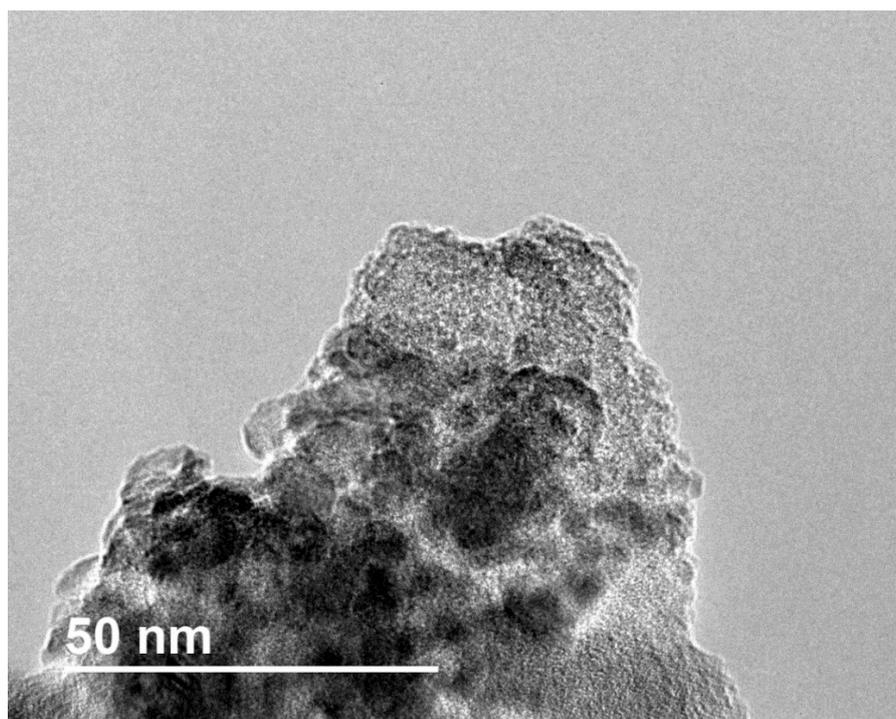
A partir do consumo de H_2 obtido por meio da Q-RTP, observou-se elevados graus de redução de cobalto para todos os catalisadores promovidos, exceto para o catalisador 20Co/1CeO₂/SBA-15B (Tabela 11). Isto ocorre devido à redução parcial de CeO₂ para CeO_{2-x}, conforme observado no perfil de RTP (Figura 35), fazendo com que a quantidade real de H_2 consumida para reduzir CoO a Co⁰ seja menor. Este comportamento sugere que o efeito do promotor sobre a redutibilidade está intimamente associado ao *spillover* de H_2 ao invés de uma fase ativa mais redutível (GARCILASO et al., 2019). Neste caso o hidrogênio (H_2) é dissociado pelo óxido de cério e migra para a superfície do cobalto, ou seja, o óxido de cério torna-se uma fonte de *spillover* de hidrogênio para o óxido de cobalto e, portanto, promove sua redução a baixas temperaturas.

Valores de GR elevados são desejáveis não apenas para maximizar a quantidade de sítios ativos (Co⁰), mas também para evitar efeitos colaterais potenciais sobre a atividade na SFT devido à presença de espécies de Co que interagiriam mais fortemente com o suporte (BERTELLA et al., 2017).

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 38 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 20Co/SBA-15A reduzido e passivado.

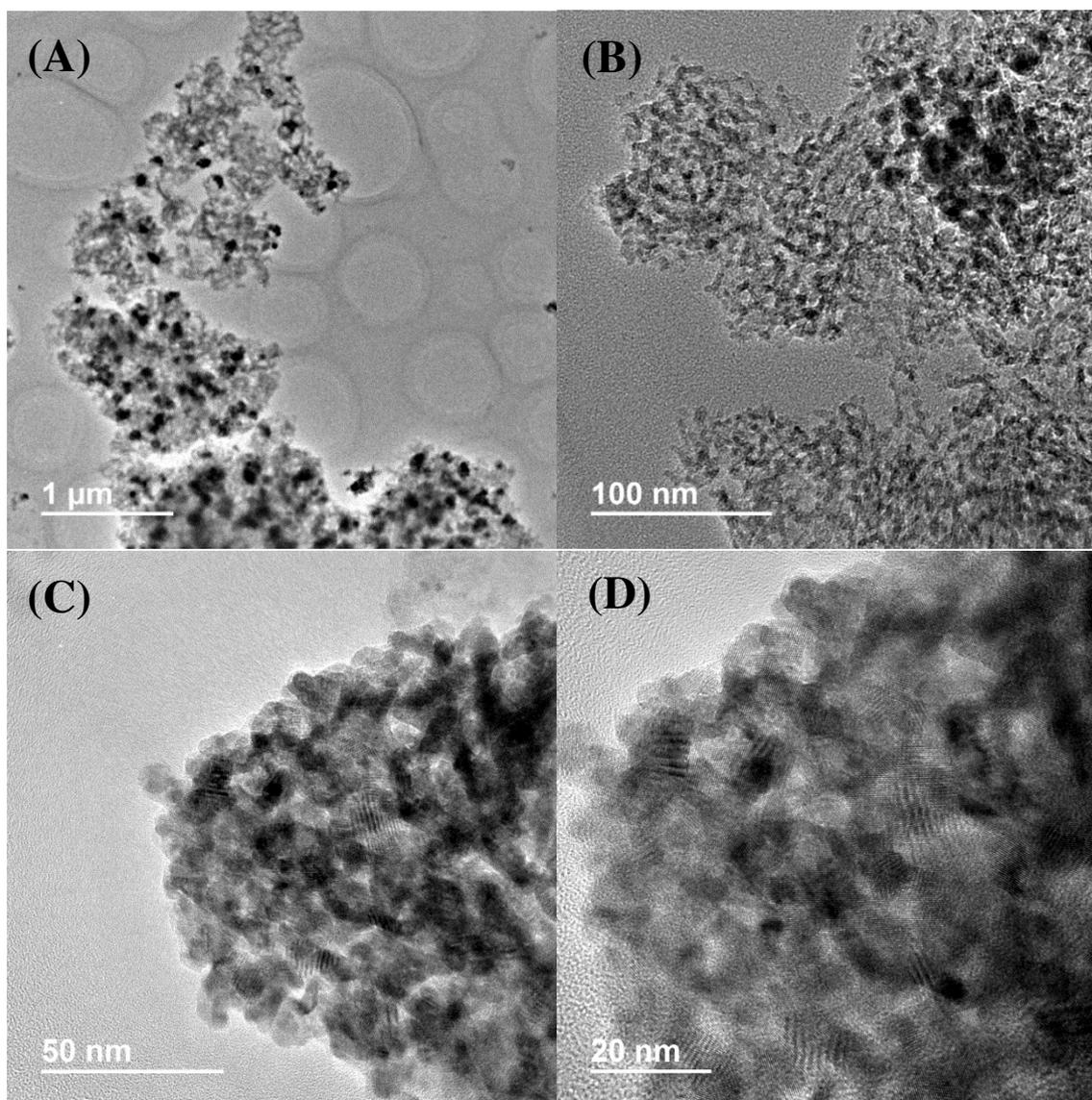
Figura 38 - Micrografia do catalisador 20Co/SBA-15 reduzido e passivado.



Pode-se verificar a distribuição heterogênea da fase ativa, cobalto metálico (Co^0), no suporte, evidenciando que há regiões de maior concentração do metal. Observa-se ainda que, provavelmente exista cobalto depositado nos poros da SBA-15.

A Figura 39 apresenta imagens representativas do catalisador $20\text{Co}/5\text{CeO}_2/\text{SBA-15A}$ obtidas por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 39 - Micrografia representativa de MET para o catalisador $20\text{Co}/5\text{CeO}_2/\text{SBA-15A}$ reduzido e passivado em diferentes resoluções.



Por meio da imagem apresentada na Figura 39, percebe-se uma distribuição heterogênea, das partículas que podem ser de CeO_2 ou de Co^0 no suporte, mostrando regiões de diferentes concentrações metálicas (áreas pretas na micrografia). Além disso,

observa-se que essa distribuição ocorre não apenas dentro, mas também fora dos poros do suporte SBA-15, o que também foi observado para o catalisador 20Co/SBA-15A.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo STEM – Transmissão em Campo Escuro.

O tamanho das partículas de Co^0 suportadas na peneira molecular SBA-15 foi medido por meio de MET em campo escuro utilizando a amostra reduzida e passivada. As imagens em modo STEM e o histograma de tamanho de partícula correspondente são mostrados nas Figuras 40, 41 e 42 respectivamente.

Figura 40 - Imagens MET em campo escuro (A, B, C e D) do catalisador 20Co/SBA-15A em diferentes resoluções.

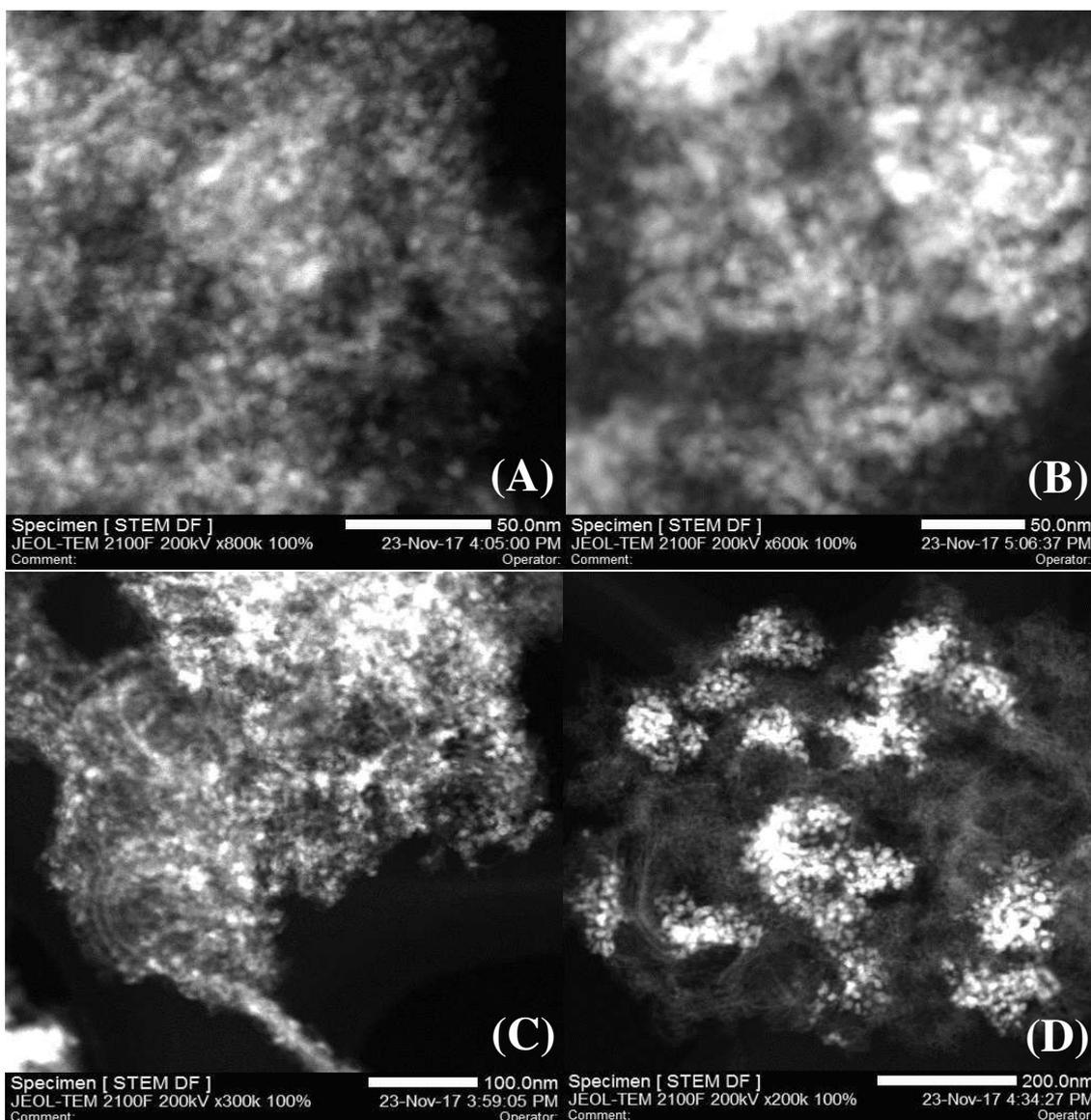
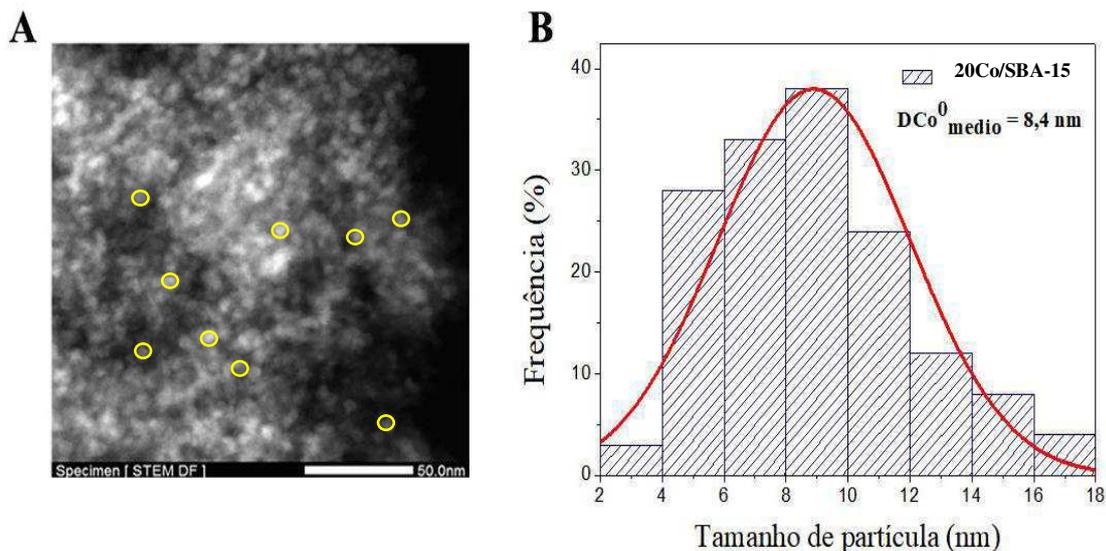


Figura 41 - Imagem em modo STEM (A) representativa do catalisador 20Co/SBA-15 e o histograma de tamanho de partícula correspondente (B).

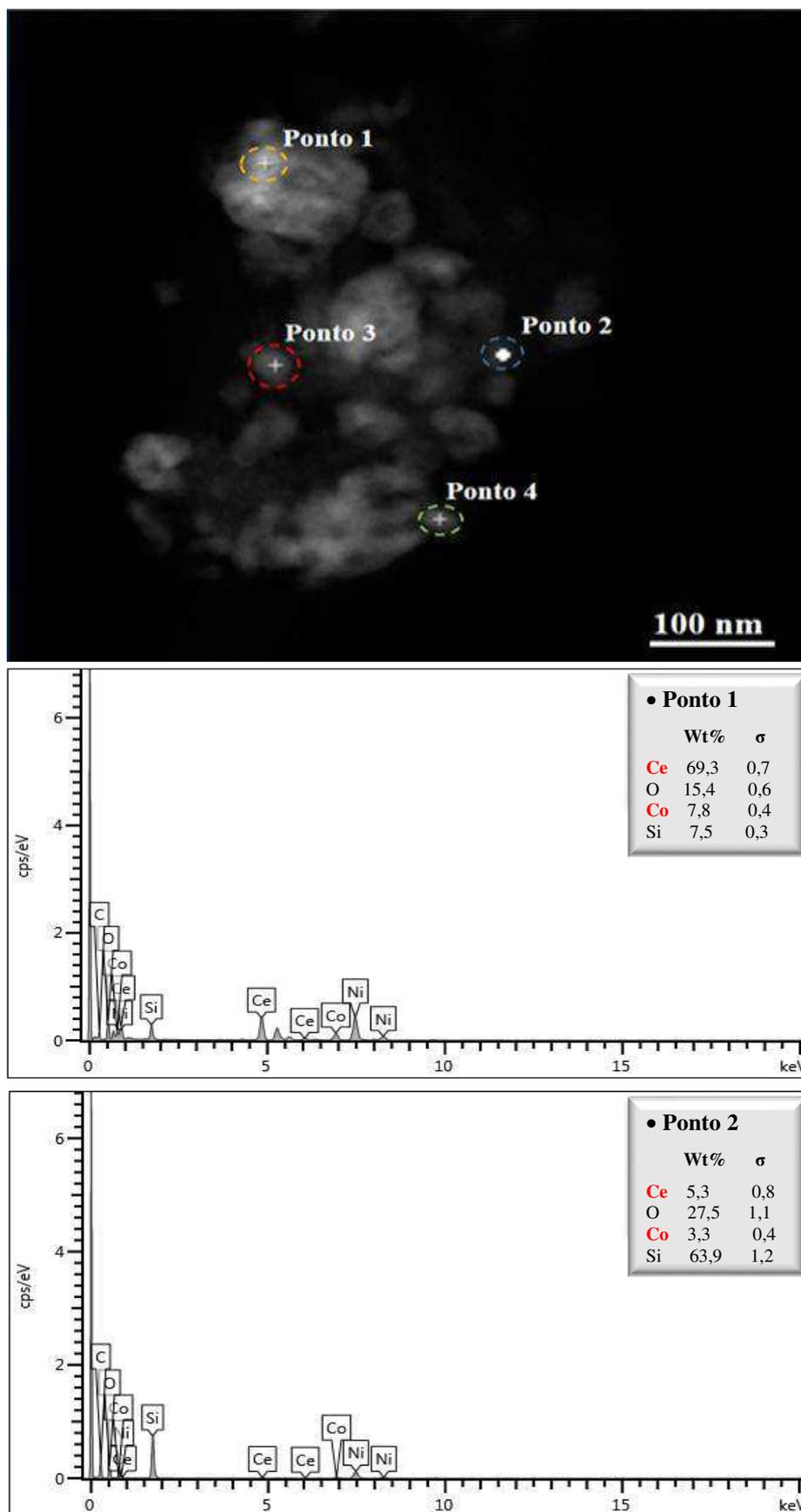


A partir das Figuras 40 e 41A, observa-se partículas de cobalto bem distribuídas sobre o suporte SBA-15. No entanto, percebe-se a presença de algumas regiões de aglomerados, comumente identificados em catalisadores que usam o nitrato de cobalto como precursor conforme descrito por Bertella et al (2017).

O histograma da Figura 41B exibe a distribuição de partículas de Co⁰ variando de 2 a 18 nm, predominando o tamanho de partícula de 8 a 10 nm, com um diâmetro médio de partícula de 8,4 nm.

As Figuras 42 e 43 apresentam o mapeamento da composição química do catalisador 20Co/5CeO₂/SBA-15A, obtido por meio da combinação do MET em campo escuro com a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

Figura 42 - Imagem STEM do catalisador 20Co/5CeO₂/SBA-15A e os espectros de composição metálica de diferentes áreas da microscopia.



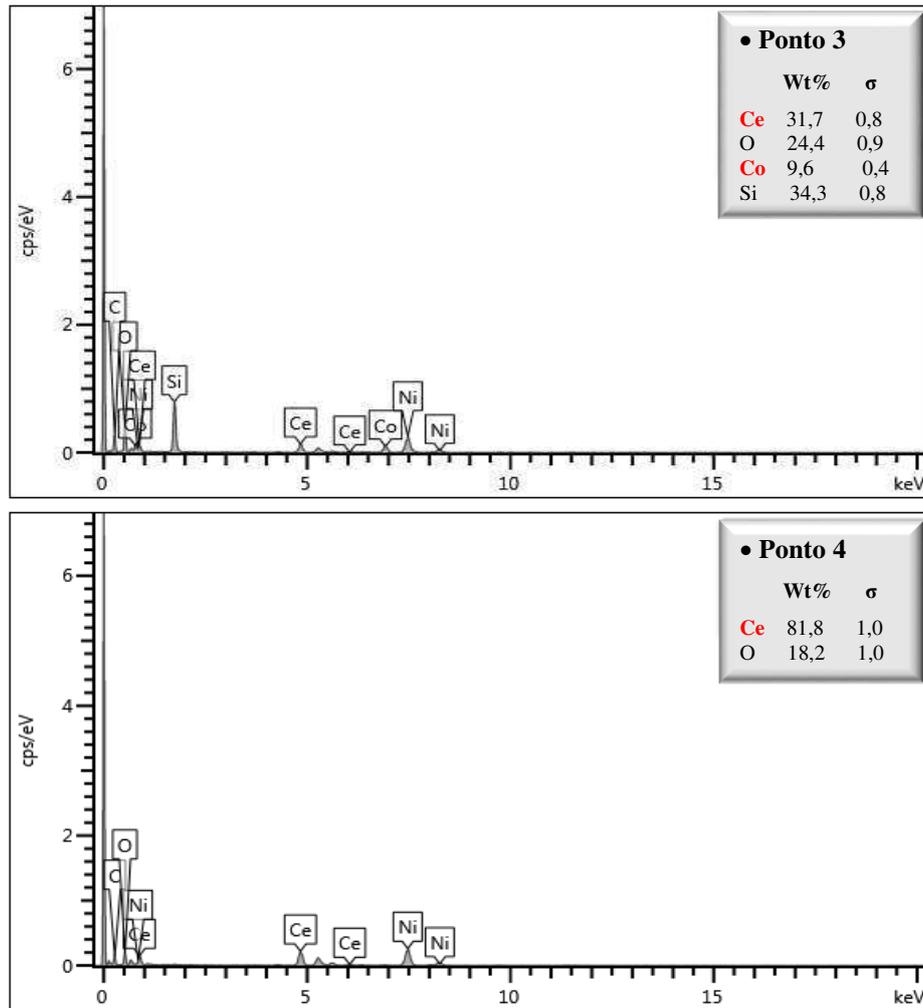
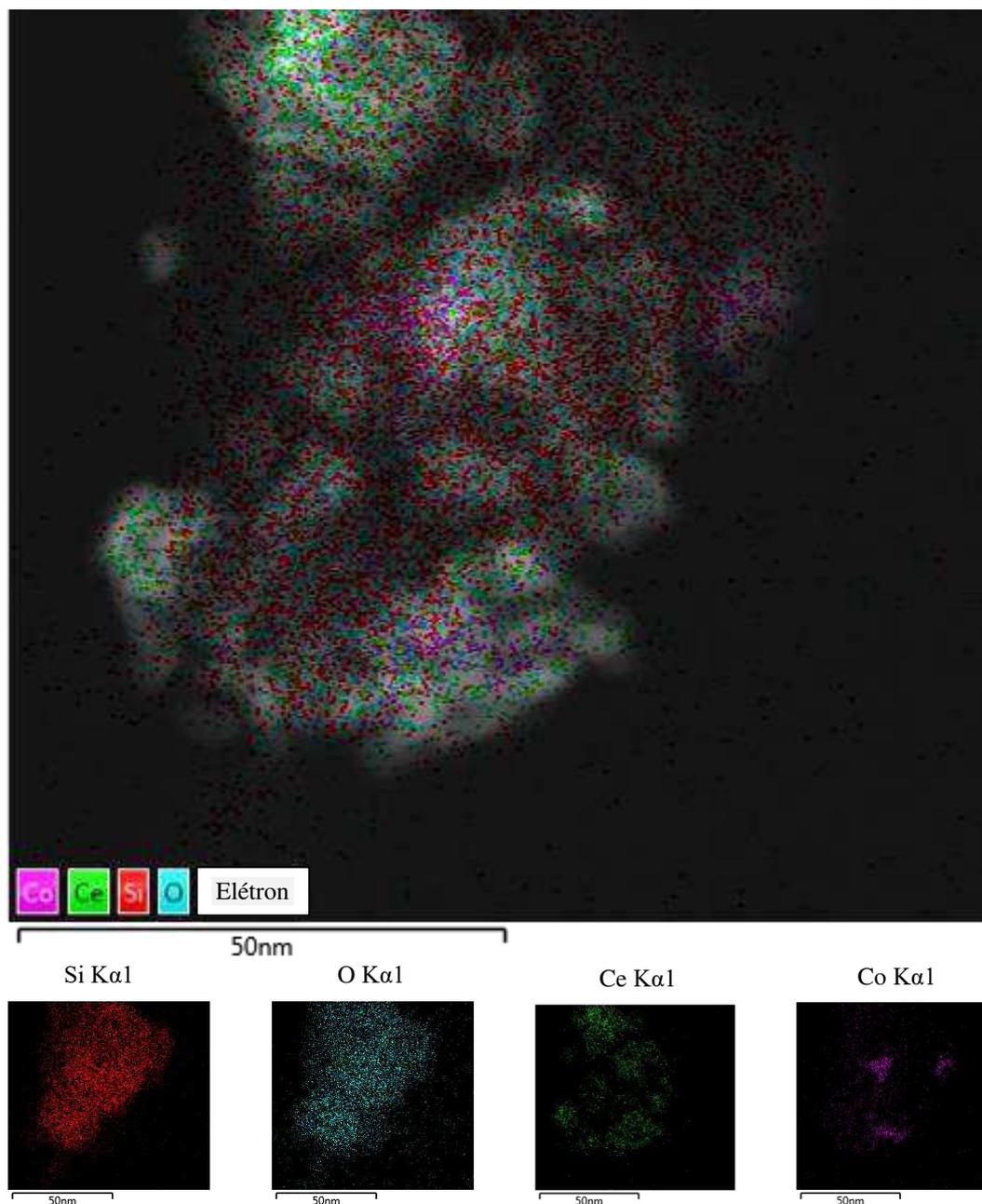


Figura 43 - Mapeamento por EDS do catalisador 20Co/5CeO₂/SBA-15A para os elementos Ce, Co, Si e O na mesma região.



O mapeamento apresentado nas Figuras 42 e 43 permite observar pontos da micrografia com maiores concentrações de cobalto que outros, concordando com os resultados anteriores que apresentam regiões com aglomerados de cobalto. O mesmo comportamento é observado para o óxido de cério que apresenta uma distribuição não uniforme de partículas, exibindo regiões com maiores concentrações metálicas. Pode-se deduzir, mediante estes mapeamentos, que o cobalto metálico tende a formar aglomerados nas regiões com menor concentração de óxido cério.

4.4.6 Avaliação Catalítica – Reação de Fischer-Tropsch

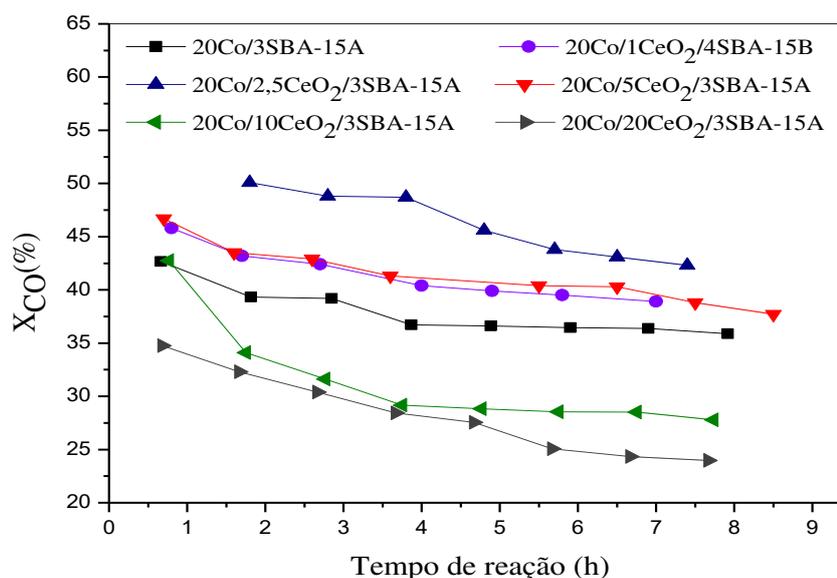
Os ensaios catalíticos tiveram a duração total de até 16 horas (220 °C, 2 Mpa, $H_2/CO = 2$) e foram divididos em duas etapas.

Na primeira etapa, denominada estado transitório inicial (8h), ocorre uma redução acentuada da conversão de CO devido ao preenchimento dos poros do catalisador com hidrocarbonetos líquidos, introduzindo restrições difusionais para as moléculas de CO provocando uma diminuição na atividade catalítica (GONZÁLEZ, 2010). Nesta etapa realiza-se os ensaios a uma velocidade espacial constante, a fim de comparar os catalisadores em termos de conversão de CO.

Após o total preenchimento dos poros, atinge-se a segunda etapa da reação, denominada estado pseudo-estacionário (após 8h). Nesta etapa da reação, a velocidade espacial foi ajustada para atingir uma determinada conversão de CO (em torno de 40%), permitindo, assim, estabelecer comparações entre a seletividade a produtos de diferentes catalisadores a nível de conversão constante, tendo em vista que, a conversão é um parâmetro que influencia fortemente o padrão de seletividade da reação.

A Figura 44 apresenta a conversão do CO no estado transitório inicial em função do tempo de reação.

Figura 44 - Avaliação da conversão de CO em relação ao tempo de reação para os catalisadores do tipo $20Co/xCeO_2/SBA-15$, em que $x = (0; 1; 2,5; 5; 10 \text{ e } 20\%)$ referentes ao primeiro dia de reação.



A partir da Figura 44 verificou-se que os catalisadores promovidos pelo óxido de cério 20Co/1CeO₂/SBA-15B, 20Co/2,5CeO₂/SBA-15A, 20Co/5CeO₂/SBA-15A e 20Co/1CeO₂/SBA-15A apresentaram conversões de CO iniciais maiores ou iguais ao catalisador de cobalto não promovido (20Co/SBA-15A). Porém, o catalisador promovido com o maior percentual de CeO₂ (20Co/20CeO₂/SBA-15A) apresentou menor conversão de CO.

Os catalisadores com menores percentuais de óxido de cério (20Co/1CeO₂/SBA-15B, 20Co/2,5CeO₂/SBA-15A e 20Co/5CeO₂/SBA-15A) exibiram perda relativa de conversão de CO semelhantes ao catalisador de cobalto não promovido.

É possível perceber que os catalisadores 20Co/10CeO₂/SBA-15A e 20Co/20CeO₂/SBA-15A apresentaram desativação mais rápida e menor conversão de CO, causadas tanto pelo preenchimento dos poros pelo promotor estrutural (CeO₂) e pelo metal (Co⁰), como também, pelo preenchimento dos poros com ceras e líquidos gerados durante a reação fazendo com que a resistência à difusão de CO nesses poros seja maior (ZHANG et al., 2016).

Os valores correspondentes a conversão de CO, *Turnover Frequency* (TOF) e *Cobalt-time-yield* (CTY) no estado inicial e pseudo-estacionário (E.E.) de cada catalisador avaliado na síntese de Fischer-Tropsch estão apresentadas na Tabela 12. As atividades iniciais foram estimadas por extrapolação das curvas de conversão X_{CO}-TOS, em TOS = 0.

Tabela 12 - Atividades catalíticas no estado inicial e no estado pseudo-estacionário (E.E.) do catalisador de cobalto não promovido e dos catalisadores promovidos pelo CeO₂, na síntese de Fischer-Tropsch.

Catalisador	X _{Co} (%)		CTY.10 ⁻³ (mol _{Co} /g _{Co} .h) ^c		TOF. 10 ² (s ⁻¹) ^d	
	Inicial ^a	E.E. ^b	Inicial	E.E.	Inicial	E.E.
20Co/SBA-15A	44,0	42,0	340,0	306,2	8,3	7,4
20Co/1CeO ₂ /SBA-15B	47,0	42,0	487,8	371,5	9,9	7,5
20Co/2,5CeO ₂ /SBA-15A	53,0	41,0	513,9	397,5	9,2	7,1
20Co/5CeO ₂ /SBA-15A	47,0	43,0	363,2	303,1	9,0	7,5
20Co/10CeO ₂ /SBA-15A	45,0	41,0	347,7	206,4	8,7	5,2
20Co/20CeO ₂ /SBA-15A	36,0	41,0	278,1	170,6	5,8	3,6

^a As atividades iniciais foram calculadas extrapolando as curvas de conversão X_{CO}-TOS, em TOS = 0 a GHSV constante de 14,1 Lsyngas / (gcat · h).

^b As atividades em estado pseudo-estacionário foram calculadas para as próximas 8 h de reação após o ajuste do GHSV para cada catalisador obter uma conversão de CO em torno de 40%.

^c CTY = *Cobalt-time-yield* (atividade por massa de cobalto).

^d TOF = *Turnover frequency* (atividade catalítica intrínseca, medida por quimissorção H₂).

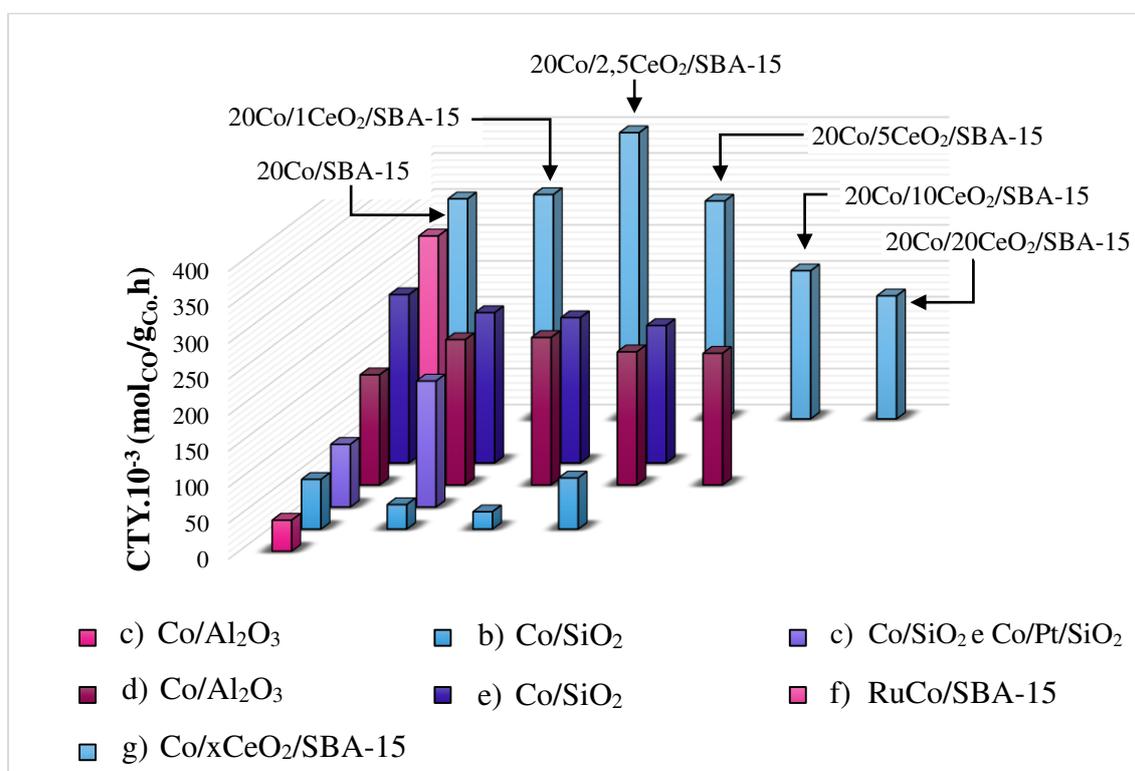
A partir dos valores obtidos para a *Turnover Frequency* (TOF) no estado inicial, observa-se que a atividade catalítica intrínseca nos catalisadores promovidos pelo CeO₂, com exceção do catalisador 20Co/20CeO₂/SBA-15A, foi superior à do catalisador não promovido. Garcilaso *et al.* (2019) utilizando catalisadores de cobalto promovidos com cério e zircônia suportados em alumina verificaram que o óxido de cério em grandes quantidades (50 e 90% de cério) influencia negativamente a atividade catalítica intrínseca (TOF) dos catalisadores de cobalto, que reduziu de 0,1 s⁻¹ para 0,02 s⁻¹ após o aumento do percentual de cério de 10 para 50 e 90% nos catalisadores.

No estado pseudo-estacionário, os valores de CTY para os catalisadores do tipo 20Co/xCeO₂/SBA-15, em que x = (0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%), oscilaram entre 170,6 e 397,5 mol CO/g_{cat}.h. Este comportamento demonstra que a disponibilidade de espécies de cobalto facilmente redutíveis, aumentadas pelos promotores de óxido, é determinante para o aumento da atividade catalítica por uma disponibilidade superior de sítios ativos (Co⁰) para a síntese de FT (GARCILASO *et al.*, 2019). Observa-se que os catalisadores com menores percentuais de óxido de cério 20Co/1CeO₂/SBA-15A e 20Co/2,5CeO₂/SBA-15A exibiram maiores valores de CTY em relação aos demais catalisadores. Escamilla-Perea *et al.* (2010) e Mikheeva *et al.* (2019) atribuíram essa

maior reatividade à maior dispersão da fase ativa e maior formação de vacâncias de oxigênio na superfície de pequenas partículas de CeO_2 (6nm).

A Figura 45 apresenta uma comparação entre as CTY obtidas para os catalisadores $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, em que $x = (0; 1; 2,5; 5; 10 \text{ e } 20\%)$ e as CTY reportadas em diferentes literaturas utilizando diferentes suportes.

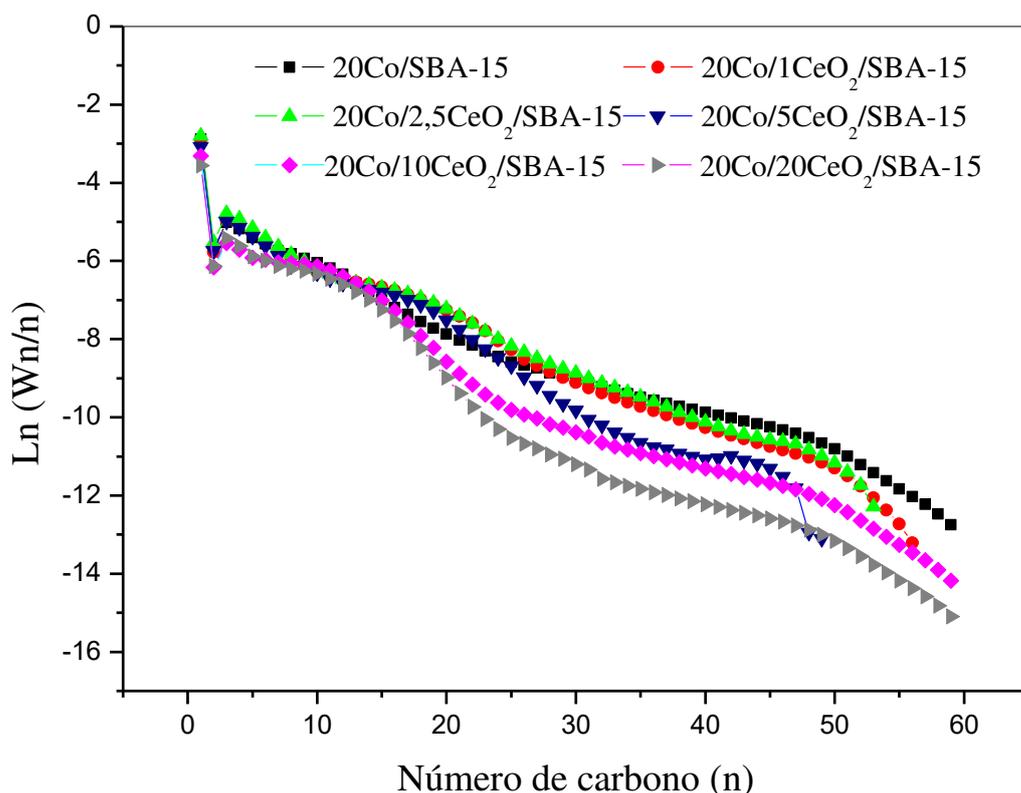
Figura 45 - Comparação das atividades catalíticas (CTY) obtidas para os catalisadores do tipo $20\text{Co}/x\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$, em que $x = (0; 1; 2,5; 5; 10 \text{ e } 20\%)$, com as CTY de catalisadores de cobalto (20% em peso) reportados na literatura por: a) Fu et al. (2017), b) Prieto et al. (2013), c) Den Breejen et al. (2010), d) Martínez et al. (2009), e) Munnik et al. (2014), f) Prieto; Martínez; Murciano; et al. (2009) e g) catalisadores deste trabalho.



A partir da Figura 45, observa-se que tanto os catalisadores de cobalto promovidos pelo óxido de cério quanto o catalisador de cobalto não promovido sintetizados neste trabalho exibiram atividades catalíticas (CTY) maiores que as apresentadas na literatura para catalisadores de cobalto suportados em diferentes suportes, incluindo SiO_2 , Al_2O_3 e SBA-15. Estando estes valores de CTY dentre os mais elevados reportados para catalisadores de Fischer-Tropsch a base de cobalto (20% em peso).

A Figura 46 apresenta a distribuição dos produtos Anderson-Schulz-Flory (ASF) para os catalisadores 20Co/xCeO₂/SBA-15, em que x = (0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%).

Figura 46 - Distribuição de Anderson-Schulz-Flory para hidrocarbonetos nos produtos de reação para o catalisador de cobalto não promovido e para os catalisadores promovidos, condições de reação: 220 °C, 2 MPa, H₂/CO = 2.



Pode-se observar desvios na distribuição dos produtos Anderson-Schulz-Flory (ASF) para todos os catalisadores, comumente observados para catalisadores à base de cobalto (JACOBS; DAVIS, 2014; PRIETO et al., 2015). Estes desvios incluem maiores seletividades à metano CH₄, e menor seletividade a C₂, em comparação as seletividades previstas pelo modelo de ASF.

Gaube e Klein (2008), estudaram os mecanismos da síntese de Fischer-Tropsch e a distribuição de produtos para catalisadores de cobalto e ferro, e propuseram que a curva de distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF) apresenta duas probabilidades de crescimento da cadeia, α_1 e α_2 , que podem ser determinados por regressão linear. A primeira probabilidade (α_1) refere-se aos produtos com menos de 10 carbonos e a segunda probabilidade (α_2) refere-se aos produtos acima de 11 carbonos, e está relacionada com o mecanismo de inserção de CO. A distribuição de produtos leves, representado por α_1

segue o fenômeno de readsorção preferencial para o etileno, desencadeando novas inserções de um novo grupamento alquílico e dando continuidade ao crescimento da cadeia ou hidrogenação. Na distribuição de produtos pesados (α_2) é visto uma maior seletividade para produtos de cadeia longa derivada da participação das α -olefinas readsorvidas.

A Tabela 13 apresenta os valores de α_1 e α_2 para os catalisadores 20Co/xCeO₂/SBA-15, em que x = (0; 1; 2,5; 5; 10 e 20%).

Tabela 13 - Probabilidades de crescimento da cadeia, α_1 e α_2 , para o catalisador de cobalto não promovido e para os catalisadores de cobalto promovidos pelo CeO₂.

Catalisador	α_1	α_2
20Co/SBA-15	0,78	0,85
20Co/1CeO ₂ /SBA-15	0,78	0,87
20Co/2,5CeO ₂ /SBA-15	0,78	0,88
20Co/5CeO ₂ /SBA-15	0,75	0,89
20Co/10CeO ₂ /SBA-15	0,79	0,78
20Co/20CeO ₂ /SBA-15	0,79	0,75

Pode-se verificar que os catalisadores com menor percentual de CeO₂ apresentam maiores valores de α_2 , indica que a etapa de propagação da cadeia prevalece, e produtos de maior massa molecular devem ser formados, principalmente hidrocarbonetos na faixa de diesel. Esses resultados estão em conformidade com os resultados de seletividades a hidrocarbonetos apresentados na Tabela 13. O aumento na probabilidade de crescimento da cadeia juntamente com o aumento do tamanho da cadeia de hidrocarbonetos é atribuído a reações secundárias sofridas pelos produtos primários (α -olefinas lineares). Essas reações secundárias podem ser hidrogenação, isomerização, reinserção, hidrogenólise e hidroformilação. Sendo assim, pode-se dizer que pequenas quantidades de CeO₂ melhoraram a probabilidade de crescimento da cadeia e a seletividade a hidrocarbonetos pesados, o que favoreceu a formação do óleo diesel e lubrificante de alto valor.

A Tabela 14 apresenta a seletividade para as diferentes frações de hidrocarbonetos no estado pseudo-estacionário obtidas para o catalisador de cobalto não promovido e para os catalisadores promovidos pelo óxido de cério a conversão constante de CO ($40 \pm 3\%$).

Tabela 14 - Seletividade a produtos do catalisador de cobalto não promovido e dos catalisadores promovidos pelo óxido de cério à 220 °C, 2 MPa, H₂/CO = 2 e X_{CO} = 40 ± 3%.

Catalisador	S _{CO2} (% C)	Seletividade (%)				
		CH ₄	C ₂ – C ₄	C ₅ – C ₂₀	Diesel ^a	Gasolina ^b
20Co/SBA-15	0,10	10,5	10,2	61,5	23,3	38,6
20Co/1CeO ₂ /SBA-15	0,10	9,6	10,0	60,5	32,2	33,0
20Co/2,5CeO ₂ /SBA-15	0,25	9,7	10,9	58,9	30,0	33,2
20Co/5CeO ₂ /SBA-15	0,10	9,7	11,6	65,2	32,7	36,4
20Co/10CeO ₂ /SBA-15	0,20	10,1	8,9	70,4	27,8	46,4
20Co/20CeO ₂ /SBA-15	0,20	9,6	11,9	70,7	25,7	49,9

^a Seletividade para fração de hidrocarbonetos na faixa de diesel C₁₃-C₂₂.

^b Seletividade para fração de hidrocarbonetos na faixa de gasolina C₅-C₁₂.

Mediante os dados obtidos na Tabela 14, observa-se que todos os catalisadores apresentaram baixa seletividade à CO₂ (<1% C) conforme esperado, devido à baixa atividade a reação de deslocamento de água (WGSR – *Water Gas Shift Reaction*) conhecida para os catalisadores de cobalto (BERTELLA, 2018).

A partir dos dados de seletividades apresentadas observa-se que todos os catalisadores promovidos apresentaram baixa seletividade a metano (C₁) variando entre 9,6 e 10,5%. Estes resultados são semelhantes aos apresentados por Prieto et al. (2009), para catalisadores de Co/SBA-15 promovidos por rutênio. No entanto, são menores que os apresentados na literatura por Gheitanchi et al. (2006), para catalisadores de Co/SiO₂ e Co/γAl₂O₃ promovidos pelo óxido de cério.

Ao compararmos todos catalisadores promovidos com o catalisador 20Co/SBA-15A, constata-se que a adição do óxido de cério como promotor em diferentes percentuais favorece a formação de diesel, tendo um aumento na seletividade desta fração de produtos de 23,3% a até 32,7%. Observa-se ainda que, ao reduzir o percentual de óxido de cério nos catalisadores ocorre um aumento na seletividade a esta fração, sendo os catalisadores 20Co/1CeO₂/SBA-15B, 20Co/2,5CeO₂/SBA-15A e 20Co/5CeO₂/SBA-15A os mais seletivos a diesel. Este fato pode ser atribuído a difusão das moléculas de CO nos poros que ocorre mais facilmente nestes catalisadores por possuírem menores quantidades de óxido de cério, permitindo o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos. Contudo, ao

aumentarmos o percentual de óxido de cério nos catalisadores ocorre uma redução na seletividade a fração de diesel (C_{13} - C_{22}) e um aumento na seletividade a fração de gasolina (C_5 - C_{12}) em relação ao catalisador de cobalto não promovido. Estes resultados corroboram com os resultados da conversão de CO, visto que, os catalisadores 20Co/10CeO₂/SBA-15A e 20Co/20CeO₂/SBA-15A apresentaram menores conversões.

Gheitanchi et al. (2006) investigaram catalisadores de Co/SiO₂ e Co/ γ Al₂O₃ promovidos pelo óxido de cério, utilizando 10% de cobalto e 5% de CeO₂, na síntese de Fischer-Tropsch à 215 °C, P = 1 MPa, H₂/CO = 2, GHSV = 1800 h⁻¹. Observou-se que a adição de cério aos catalisadores suportados em alumina e sílica aumentou a fração C₅–C₁₀ (gasolina) de 34 para 37% e de 36 para 40%, respectivamente. Ao comparar estes resultados com os valores obtidos para os catalisadores Co/SBA-15 promovidos pelo óxido de cério (Tabela 14), verifica-se que os catalisadores suportados em SBA-15 apresentaram seletividades a gasolina superiores à apresentada na literatura, para condições de reação similares.

Dai et al. (2006) empregaram catalisadores CeO₂-Co/SiO₂ na síntese de Fischer-Tropsch à 220 °C, 2 MPa, H₂:CO = 2 e GHSV = 300 h⁻¹, verificaram que a adição de pequenas quantidades de CeO₂ (Co/Ce = 0,28) a catalisadores de cobalto suportado em sílica melhorou a atividade inicial e a seletividade a produtos C₅₊. Dentro da fração C₅₊, destacou-se uma diminuição na fração de gasolina (C₅ – C₁₁) de 56,5% para 18,2%, enquanto o teor de óleo diesel e óleo lubrificante (C₁₁₊) aumentou de 43,5% para 81,8%. Mediante resultados de XPS os pesquisadores atribuíram a melhoria na atividade catalítica e a seletividade a produtos C₅₊ ao aumento de número de sítios ativos na superfície do catalisador Co/SiO₂ após a adição do CeO₂, esta mudança nos sítios ativos na superfície do catalisador ocorreu devido à redução parcial do óxido de cério de CeO₂ para CeO_{2-x}.

Os dados obtidos para a seletividade a C₅₊ dos catalisadores de Co/SBA-15 promovidos pelo óxido de cério (Tabela 14) são similares aos apresentados na literatura por He et al. (2015), Zeng et al. (2011) utilizando diferentes suportes catalíticos. Porém, são maiores que a seletividade a C₅₊ (42,3%) apresentada por Khobragade et al. (2012) para catalisadores de Co/SiO₂, promovidos com pequenas quantidades de óxido de cério (Co/Ce = 0,28).

Portanto, o óxido de cério como promotor de catalisadores Co/SBA-15 resulta em novos catalisadores mais ativos e mais seletivos as frações de diesel e gasolina, dependendo do percentual de CeO₂ utilizado.

Considerações Finais

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A partir das propriedades estruturais e texturais dos suportes conclui-se que a SBA-15A exibiu melhores propriedades texturais enquanto que a SBA-15B apresentou maior organização estrutural.
- O método de incorporação por dispersão física e as condições de ativação a 350 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min possibilitou a impregnação de grandes quantidades de óxido de cério (CeO_2) com um menor tamanho de cristalito.
- O efeito *spillover* de H_2 no óxido de cério promoveu a redução do óxido de cobalto em temperaturas menores, exceto para o catalisador 20Co/1CeO₂/SBA-15B.
- Com base nas propriedades texturais dos catalisadores promovidos pelo óxido de cério tem-se que, ao incorporar os precursores de óxido de cério e cobalto ocorre uma diminuição da área de superfície específica de BET, principalmente no catalisador 20Co/20CeO₂/SBA-15A devido ao preenchimento dos poros do suporte pelos óxidos de cério e cobalto. Além disso, a redução tanto no diâmetro de poros quanto no volume de poros dos catalisadores promovidos indicou que as partículas dos óxidos assumiram uma morfologia alongada, estando dispersas no interior da peneira molecular e na superfície do mesmo.
- A promoção dos catalisadores de cobalto por pequenos percentuais de óxido de cério possibilitou a produção de catalisadores com elevada atividade catalítica intrínseca, elevada atividade por massa de cobalto, melhores conversões de CO e menor perda relativa de conversão de CO.
- A promoção dos catalisadores de cobalto por grandes percentuais de óxido de cério gerou limitações difusionais que aumentaram a resistência a difusão do CO diminuindo, assim, as conversões de CO e fazendo com que os catalisadores desativassem mais rapidamente em relação aos demais catalisadores.
- A promoção de catalisadores de cobalto pelo óxido de cério aumentou a seletividade da fração de diesel em até 40% em relação ao catalisador de cobalto não promovido. O aumento no percentual do óxido de cério nos catalisadores gerou maiores seletividades a fração de gasolina ($\text{C}_5 - \text{C}_{12}$) e reduziu a seletividade a fração de diesel.

REFERÊNCIAS

ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: Travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 345–367, 1996.

AHN, C. IL; PARK, Y. M.; CHO, J. M.; et al. Fischer-Tropsch Synthesis on Ordered Mesoporous Cobalt-Based Catalysts with Compact Multichannel Fixed-Bed Reactor Application: A Review. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 20, n. 4, p. 210–230, 2016.

ALFREDSSON, V.; WENNERSTRÖM, H. The Dynamic Association Processes Leading from a Silica Precursor to a Mesoporous SBA-15 Material. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 7, p. 1891–1900, 2015.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Anuário es ed. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

ARSALANFAR, M.; MIRZAEI, A. A.; BOZORGZADEH, H. R.; et al. Structural characteristics of supported cobalt-cerium oxide catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 9, p. 119–129, 2012.

BARBIER, A.; TUEL, A.; MARTIN, G. A.; et al. Characterization and catalytic behavior of CO/SiO₂ catalysts: Influence of dispersion in the Fischer-Tropsch reaction. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p. 106–116, 2001.

BARRAULT, J.; PROBST, S.; ALOUCHE, A.; et al. Characterization and Catalytic Properties of Nickel Oxide Supported on Rare Earth Oxides. Description of the Metal — Support Interaction. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 61, p. 357–365, 1991.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1948, p. 373–380, 1951.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of Industrial Ventilation**. 2^o ed. New Jersey, 2006.

BARTOLINI, M.; MOLINA, J.; ALVAREZ, J.; et al. Effect of the porous structure of the support on hydrocarbon distribution in the Fischer e Tropsch reaction. **Journal of Power Sources**, v. 285, p. 1–11, 2015.

BERTELLA, F. **Structural, promotion, and metal-support interaction effects in Co/TiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis**, 2018. Universitat Politècnica de València.

BERTELLA, F.; CONCEPCIÓN, P.; MARTÍNEZ, A. TiO₂ polymorph dependent SMSI effect in Co-Ru/TiO₂ catalysts and its relevance to Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 289, p. 181–191, 2017. Elsevier B.V.

BEZEMER, G. L.; BITTER, J. H.; KUIPERS, H. P. C. E.; et al. Cobalt Particle Size

Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 3956–3964, 2006.

BJÖRK, E. M.; MÄKIE, P.; ROGSTRÖM, L.; et al. Formation of block-copolymer-templated mesoporous silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 521, p. 183–189, 2018.

BORG, Ø.; DIETZEL, P. D. C.; SPJELKAVIK, A. I.; et al. Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 161–164, 2008.

BORG, Ø.; ERI, S.; BLEKKAN, E. A.; et al. Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. **Journal of Catalysis**, 2007.

BOUDART, M. Catalysis by Supported Metals. **Advances in Catalysis**, v. 20, n. C, p. 153–166, 1969.

BREEJEN, J. P. DEN; RADSTAKE, P. B.; BEZEMER, G. L.; et al. On the Origin of the Cobalt Particle Size Effect in Fischer-Tropsch Catalysts Supporting information. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 22, p. Supporting 1-12, 2009.

DEN BREEJEN, J. P.; SIETSMA, J. R. A.; FRIEDRICH, H.; BITTER, J. H.; DE JONG, K. P. Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 270, n. 1, p. 146–152, 2010.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CAMPBELL, C. T.; PEDEN, C. H. F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. **Science**, v. 309, n. 5735, p. 713–714, 2005.

CARVALHO, A. **Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch**, 2014. Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

CHEDID, R.; KOBROSLY, M.; GHAJAR, R. The potential of gas-to-liquid technology in the energy market: The case of Qatar. **Energy Policy**, v. 35, n. 10, p. 4799–4811, 2007.

CHEN, W.; LIN, T.; DAI, Y.; et al. Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, v. 311, p. 8–22, 2018.

CHENG, J.; SONG, T.; HU, P.; et al. A density functional theory study of the α -olefin selectivity in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 255, n. 1, p. 20–28, 2008.

CIOBÎCĂ, I. M.; KRAMER, G. J.; GE, Q.; NEUROCK, M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanisms for chain growth in Fischer-Tropsch synthesis over Ru(0001). **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 2, p. 136–144, 2002.

COSTA, F. O.; MISAEL, C. G. A.; DA SILVA, A. M.; et al. Synthesis and

Characterization of Co/SBA-15 Catalysts. **Materials Science Forum**, v. 881, p. 35–40, 2016.

DAI, X.; YU, C.; LI, R. Deactivation of CeO₂-Promoted Co/SiO₂ Fischer – Tropsch Catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 28, n. 12, p. 1047–1052, 2007.

DAI, X.; YU, C.; LI, R.; SHI, H.; SHEN, S. Role of CeO₂ Promoter in Co/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 10, p. 904–910, 2006.

DAI, X.; YU, C.; LI, R.; SHI, H.; SHEN, S. Role of CeO₂ Promoter in Co/SiO₂ Catalyst for Fischer- Tropsch Synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. October, p. 904–910, 2006.

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, n. 1, p. 1–15, 2008.

DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, n. 1–2, p. 271–282, 2002.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Current mechanism and futuristic needs. **Fuel Processing Technology**, v. 71, n. 1–3, p. 157–166, 2001.

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

DELGADO, E. Caracterización química física de la superficie de adsorbentes y catalizadores: Fisi y Quimisorción de gases en el estudio de la superficie de sólidos. Caracterización química física de la superficie de adsorbentes y catalizadores. **Anais... .** p.233-263 (slides), 2017. Jarandilla de la Vera - Cáceres.

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

DRY, M. E. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1–2, p. 1–3, 2004.

DRY, M. E.; HOOGENDOORN, J. C. Technology of the Fischer-Tropsch Process. **Catalysis Reviews**, v. 23, n. 1–2, p. 265–278, 1981.

ENGER, B. C.; HOLMEN, A. Nickel and Fischer-Tropsch Synthesis Nickel and Fischer-Tropsch. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 54, n. 4, p. 437–488, 2012.

ERNST, B.; HILAIRE, L.; KIENNEMANN, A. Effects of highly dispersed ceria addition on reducibility, activity and hydrocarbon chain growth of a Co/SiO₂ Fischer–Tropsch catalyst. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 413–427, 1999.

ESCAMILLA-PEREA, L.; NAVA, R.; PAWELEC, B.; et al. SBA-15-supported gold

nanoparticles decorated by CeO₂: Structural characteristics and CO oxidation activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, n. 1–2, p. 42–53, 2010.

FANG, N.; DING, Y.; LIU, C.; CHEN, Z. Role of SiO₂ in synthesis of SiO₂-supported CeO₂ composites. **Ceramics International journal**, v. 44, n. 11, p. 12363–12369, 2018.

FERRO, F.; TEIXEIRA, P. **Os desafios do Pré-Sal**. Edições Câ ed. Brasília, 2009.

FU, X. P.; SHEN, Q. K.; SHI, D.; et al. Co₃O₄-Al₂O₃ mesoporous hollow spheres as efficient catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 176–187, 2017.

GABRIEL, K. J.; NOURELDIN, M.; EL-HALWAGI, M. M.; et al. Gas-to-liquid (GTL) technology: Targets for process design and water-energy nexus. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 5, p. 49–54, 2014.

GALVIS, H. M. T.; JONG, K. P. DE. Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 2130–2149, 2013.

GARCILASO, V.; BARRIENTOS, J.; BOBADILLA, L. F.; et al. Promoting effect of CeO₂, ZrO₂ and Ce/Zr mixed oxides on Co/γ-Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Renewable Energy**, v. 132, p. 1141–1150, 2019.

GAUBE, J.; KLEIN, H. F. Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron and cobalt. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 283, n. 1–2, p. 60–68, 2008.

GHASVAREH, P.; SMITH, K. J. Effects of Co Particle Size on the Stability of Co/Al₂O₃ and Re-Co/Al₂O₃ Catalysts in a Slurry-Phase Fischer-Tropsch Reactor. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 11, p. 9721–9729, 2016.

GHEITANCHI, R.; KHODADADI, A. A.; TAGHIZADEH, M.; MORTAZAVI, Y. Effects of ceria addition and pre-calcination temperature on performance of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 88, n. 2, p. 225–232, 2006.

GHORBANI, A.; JAFARI, M.; RAHIMPOUR, M. R. A comparative simulation of a novel gas to liquid (GTL) conversion loop as an alternative to a certain refinery gas flare. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 11, n. x, p. 23–38, 2013.

GOMMES, C. J.; FRIEDRICH, H.; WOLTERS, M.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Quantitative characterization of pore corrugation in ordered mesoporous materials using image analysis of electron tomograms. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 7, p. 1311–1317, 2009.

GOMMES, C. J.; PRIETO, G.; DE JONGH, P. E. Small-angle scattering analysis of empty or loaded hierarchical porous materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 3, p. 1488–1506, 2016.

GOMMES, C. J.; PRIETO, G.; ZECEVIC, J.; et al. Mesoscale Characterization of

Nanoparticles Distribution Using X-ray Scattering. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 40, p. 11804–11808, 2015.

GONZÁLEZ, G. P. **Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis**, 2010. Universidad Politécnica de Valencia.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press, London.**, v. 4, 1982.

GRIBOVAL-CONSTANT, A.; BUTEL, A.; ORDOMSKY, V. V.; CHERNAVSKII, P. A.; KHODAKOV, A. Y. Cobalt and iron species in alumina supported bimetallic catalysts for Fischer-Tropsch reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 116–126, 2014. Elsevier B.V.

HAUKKA, S.; LAKOMAA, E.-L.; SUNTOLA, T. Adsorption controlled preparation of heterogeneous catalysts. , v. 120, p. 715–750, 2007.

HE, L.; TENG, B.; ZHANG, Y.; FAN, M. Development of composited rare-earth promoted cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts with high activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 276–283, 2015.

HUANG, J.; QIAN, W.; ZHANG, H.; YING, W. Influences of ordered mesoporous silica on product distribution over Nb-promoted cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 216, n. October 2017, p. 843–851, 2018.

IBP, P. **Gás do Pré-Sal : Oportunidades , Desafios e Perspectivas**. 2017.

IGLESIA, E.; SOLED, S. L.; FIATO, R. A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 137, n. 1, p. 212–224, 1992.

IMPEROR-CLERC, M.; BAZIN, D.; APPAY, M.-D.; BEAUNIER, P.; DAVIDSON, A. Crystallization of β -MnO₂ Nanowires in the Pores of SBA-15 Silicas: In Situ Investigation Using Synchrotron Radiation. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 9, p. 1813–1821, 2004.

JIAO, L.; REGALBUTO, J. R. The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: II. Mesoporous silica SBA-15. **Journal of Catalysis**, v. 260, n. 2, p. 342–350, 2008.

JOHNSON, G. R.; BELL, A. T. Effects of Lewis acidity of metal oxide promoters on the activity and selectivity of Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 338, p. 250–264, 2016.

KAVALOV, B.; PETEVES, S. D. **Status and perspectives of biomass-to-liquid fuels in the European union**. 2005.

KHOBRADE, M.; MAJHI, S.; PANT, K. K. Effect of K and CeO₂ promoters on the activity of Co/SiO₂ catalyst for liquid fuel production from syngas. **Applied Energy**, v.

94, p. 385–394, 2012.

KHODAKOV, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 144, n. 3–4, p. 251–257, 2009.

KHODAKOV, A. Y.; BECHARA, R.; GRIBOVAL-CONSTANT, A. Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: Mesoporous structure versus cobalt surface density. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, n. 2, p. 273–288, 2003.

KHODAKOV, A. Y.; GIRARDON, J.-S.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; LERMONTOV, A. S.; CHERNAVSKII, P. A. Genesis of active sites in silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of cobalt precursor and support texture. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, p. 295–300, 2004.

KHODAKOV, A. Y.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Pore size effects in Fischer Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 230–241, 2002.

KLERK, A. DE. Fischer-Tropsch process. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley ed., 2012.

KLERK, A.; FURIMSKY, E. **Catalysis in the Refining of Fischer – Tropsch Syncrude**. 2010.

KOKUNEŠOSKI, M.; GULICOVSKI, J.; MATOVIĆ, B.; et al. Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2–3, p. 1248–1252, 2010.

KULLGREN, J. **Oxygen Vacancy Chemistry in Ceria**, 2012. Uppsala University.

LI, C.; ZHANG, J.; RUAN, L.; et al. Ce-doped SiO₂@TiO₂ nanocomposite as an effective visible light photocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 800–804, 2013.

LIOTTA, L. F.; DI CARLO, G.; PULEO, F.; PANTALEO, G.; DEGANELLO, G. Mesoporous SBA-15 silica modified with cerium oxide: Effect of ceria loading on support modification. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 401–404, 2010. Elsevier B.V.

LIU, A.; DENG, J.; CUI, H.; ZHAO, J.; AI, X. Oxidation Resistance of CrN and CrAlN Coating Tools. **Advanced Materials Research**, v. 189–193, p. 137–141, 2011.

LOX, E. S.; FROMENT, G. F. Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modeling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 1, p. 71–82, 1993.

LU, Y.; ZHOU, P.; HAN, J.; YU, F. Fischer–Tropsch synthesis of liquid hydrocarbons over mesoporous SBA-15 supported cobalt catalysts. **RSC Adv.**, v. 5, n. 73, p. 59792–59803, 2015. Royal Society of Chemistry.

MADON, R. J.; IGLESIA, E. The importance of olefin readsorption and H₂/CO reactant ratio for hydrocarbon chain growth on ruthenium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 139, n. 2, p. 576–590, 1993.

MANGALOĞLU, D. U.; BARANAK, M.; ATAÇ, Ö.; ATAKÜL, H. Effect of the promoter presence in catalysts on the compositions of Fischer–Tropsch synthesis products. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 298–310, 2018.

MARCEAU, E.; CHE, M.; ČEJKA, J.; ZUKAL, A. Nickel(II) Nitrate vs. Acetate: Influence of the Precursor on the Structure and Reducibility of Ni/MCM-41 and Ni/Al-MCM-41 Catalysts. **ChemCatChem**, v. 2, n. 4, p. 413–422, 2010.

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

MARTÍNEZ, A.; PRIETO, G.; ROLLÁN, J. Nanofibrous γ -Al₂O₃ as support for Co-based Fischer-Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance. **Journal of Catalysis**, 2009.

MARTÍNEZ, A.; ROLLÁN, J.; ARRIBAS, M. A.; et al. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 162–173, 2007.

MELLO, M. I. S. **Estudo de catalisadores para a produção de combustíveis alternativos: reação de Fischer-Tropsch e Síntese de Metanol via Hidrogenação de CO₂**, 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MIKHEEVA, N. N.; ZAIKOVSKII, V. I.; MAMONTOV, G. V. Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, n. October 2018, p. 10–16, 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Plano decenal de expansão de energia 2026**. Brasília, 2017.

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

MONTE, R. DI; KAŠPAR, J. Nanostructured CeO₂–ZrO₂ mixed oxides. **J. Mater. Chem.**, v. 15, n. 6, p. 633–648, 2004.

MORALES, F.; WECKHUYSEN, B. M. **Promotion Effects in Co-based Fischer–Tropsch Catalysis**. 2006.

MU, Z.; LI, J. J.; DUAN, M. H.; HAO, Z. P.; QIAO, S. Z. Catalytic combustion of benzene on Co/CeO₂/SBA-15 and Co/SBA-15 catalysts. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 9, p. 1874–1877, 2008.

MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Control and impact of the nanoscale distribution of supported cobalt particles used in fischer-tropsch catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 20, p. 7333–7340, 2014.

PACHECO, K. A. **Métodos de otimização global para cálculos de equilíbrio químico e de adsorção na síntese de Fischer Tropsch**, 2017. Universidade Estadual de Campinas.

PARDO-TARIFA, F.; CABRERA, S.; SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.; BOUTONNET, M. Ce-promoted Co/Al₂O₃ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 9754–9765, 2017.

PERRICHON, V.; LAACHIR, A.; ABOURNADASSE, S.; TOURET, O.; BLANCHARD, G. Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere. **Applied Catalysis A, General**, v. 129, n. 1, p. 69–82, 1995.

POUR, A. N.; HOUSAINDOKHT, M. R. Studies on product distribution of nanostructured iron catalyst in Fischer – Tropsch synthesis : Effect of catalyst particle size. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 591–596, 2014. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry.

PRIETO, G.; CONCEPCIÓN, P.; MARTÍNEZ, A.; MENDOZA, E. New insights into the role of the electronic properties of oxide promoters in Rh-catalyzed selective synthesis of oxygenates from synthesis gas. **Journal of Catalysis**, v. 280, n. 2, p. 274–288, 2011.

PRIETO, G.; CONCEPCIÓN, P.; MURCIANO, R.; MARTÍNEZ, A. The impact of pre-reduction thermal history on the metal surface topology and site-catalytic activity of Co / SiO₂Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 302, p. 37–48, 2013.

PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; CONCEPCIÓN, P.; MORENO-TOST, R. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 1, p. 129–144, 2009a.

PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, n. 1–2, p. 146–156, 2009b.

PRIETO, G.; MELLO, M. I. S. DE; CONCEPCIÓN, P.; et al. Cobalt-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis Chemical Nature of the.pdf. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 3323–3335, 2015.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V. DOS; et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.

RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂**Tese de doutorado, 2001.

RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 32–37, 2013.

ROUCHER, A.; BENTALEB, A.; LAURICHESSE, E.; et al. First Macro-Mesocellular Silica SBA-15-Si(HIPE) Monoliths: Conditions for Obtaining Self-Standing Materials. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 3, p. 864–873, 2018.

SANCHEZ GIL, J. J. **Síntesis y Estudios de Catalizadores Nanoestructurados de Óxido de Cerio soportado sobre Óxido de Magnesio con baja cantidad en Lantánido**, 2013. Universidad de Cádiz.

SCHANKE, D.; VADA, S.; BLEKKAN, E. A.; et al. Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 156, n. 1, p. 85–95, 1995.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Göttinger Nachrichten Gesell**, v. 2, p. 98, 1918.

SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Reactions of α -olefins of different chain length added during Fischer – Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor. **Applied Catalysis A, General**, v. 186, p. 71–90, 1999.

SHETTY, S.; VAN SANTEN, R. A. CO dissociation on Ru and Co surfaces: The initial step in the Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 168–173, 2011.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer -Tropsch**, 2009. Universidade Federal de Campina Grande.

STORSÆTER, S.; BORG; BLEKKAN, E. A.; HOLMEN, A. Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 2, p. 405–419, 2005.

SUN, J.; MA, D.; ZHANG, H.; et al. Organic molecule-modulated phase evolution of inorganic mesostructures. **Langmuir**, v. 24, n. 6, p. 2372–2380, 2008.

SUVANTO, S.; PAKKANEN, T. A. Temperature programmed studies of Co on MCM-41 and SiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 164, n. 1–2, p. 273–280, 2000.

TABARELLI, T. R. E. **Síntese e caracterização de catalisadores de céria e zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano**, 2008. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

TANG, C.; ZHANG, H.; SUN, C.; et al. An efficient strategy for highly loaded, well dispersed and thermally stable metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1075–1078, 2011.

TEIXEIRA, G. T.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V; et al. IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

VALE, S. F. M. **Precificação de flexibiilidades gerenciais em plantas GTL utilizando a metodologia de Opções Reais**, 2008. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

WAN, J.; QI, J.; ZHAO, S.; et al. Efficient water oxidation under visible light by tuning surface defects on ceria nanorods. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 41, p. 20465–20470, 2015. Royal Society of Chemistry.

WANG, P.; ZHANG, J.; BAI, Y.; et al. Ternary copper-cobalt-cerium catalyst for the production of ethanol and higher alcohols through CO hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 514, p. 14–23, 2016.

WANG, Y.; ZHANG, S.; LI, Y.; et al. Effect of oxygen vacancy on structural, optical, and photocatalytic properties of ceria films grown by magnetron sputtering deposition.pdf. **Surface & Coatings Technology**, v. 358, p. 36–42, 2019.

WANG, Z. J.; SKILES, S.; YANG, F.; YAN, Z.; GOODMAN, D. W. Particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis by cobalt. **Catalysis Today**, v. 181, n. 1, p. 75–81, 2012.

WOOD, D. A.; NWAOKA, C.; TOWLER, B. F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 9, p. 196–208, 2012.

WU, T.; HUANG, Z.; ZHANG, W. G.; FANG, J. H.; YIN, Q. Physical and chemical properties of GTL - Diesel fuel blends and their effects on performance and emissions of a multicylinder DI compression ignition engine. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 4, p. 1908–1914, 2007.

XIONG, H.; MOTCHELAHO, M. A. M.; MOYO, M.; JEWELL, L. L.; COVILLE, N. J. Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 26–40, 2011.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K.; LI, J. Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 295, n. 1–2, p. 68–76, 2008.

ZENG, S.; DU, Y.; SU, H.; ZHANG, Y. Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 13, n. 1, p. 6–9, 2011.

ZHANG, H.; SUN, J.; MA, D.; et al. Engineered complex emulsion system: Toward modulating the pore length and morphological architecture of mesoporous silicas. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 51, p. 25908–25915, 2006.

ZHANG, Q.; KANG, J.; WANG, Y. Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. **ChemCatChem**, v. 2, n. 9, p. 1030–1058, 2010.

ZHANG, X.; SU, H.; ZHANG, Y.; GU, X. Effect of CeO₂ promotion on the catalytic performance of Co/ZrO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 184, p. 162–168, 2016.

ZHAO, DONGYUAN; FENG, J.; HUO, Q.; et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998.

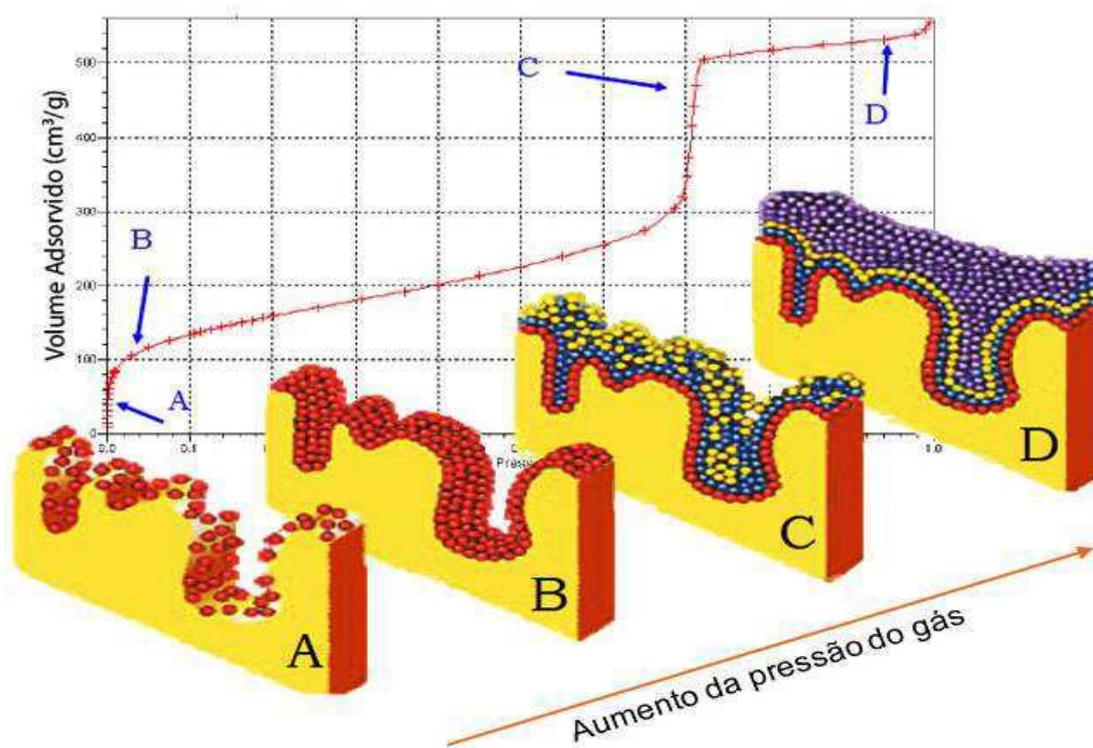
ZIENKIEWICZ-STRZAŁKA, M.; PIKUS, S.; DERYŁO-MARCZEWSKA, A.; BŁACHNIO, M. Noble Metal Nanoparticles in Mesoporous Ordered Silica Systems. , 2015.

ANEXO I

Fisissorção de N₂

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller Gregg; Sing (1982), propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção, o modelo de B.E.T., assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir, formação da monocamada. Nesse modelo as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas, cada molécula da monocamada fornece um sítio de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. Conforme ilustrado pela Figura 1.

Figura 1 – Fisissorção em multicamadas.



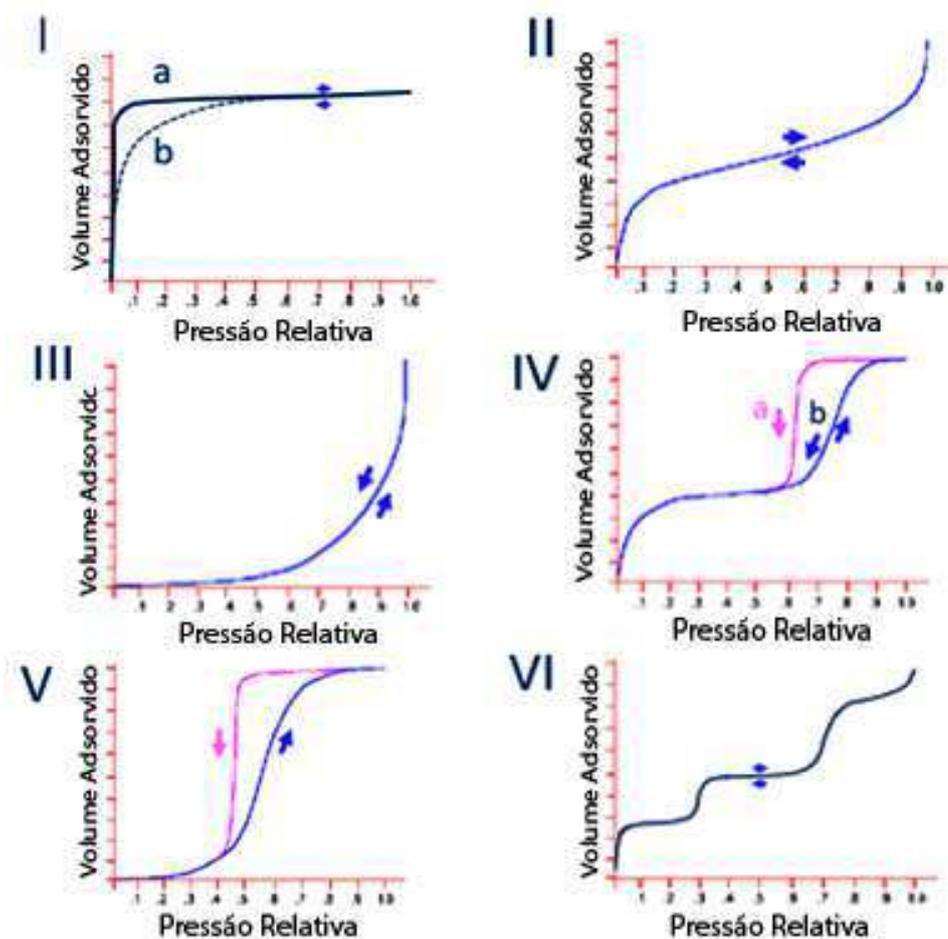
Fonte: Delgado (2017)

No ponto A, observa-se que locais isolados na superfície da amostra começam a adsorver moléculas de gás a baixa pressão. Com o aumento da pressão do gás (pressão relativa – P/P_0), a região coberta por moléculas adsorvidas aumenta para formar uma monocamada. O primeiro ponto de inflexão (ponto B) ocorre quando a primeira camada ficar completa. Com o aumento da pressão do gás irá ocorrer um recobrimento em multicamada, preenchendo-se primeiro os poros menores da amostra formando o segundo

ponto de inflexão (ponto C), que indica a adsorção na faixa de mesoporos. Assim, a medida que ocorre o aumento da pressão do gás irá acontecendo a adsorção em multicamadas até recobrimento completo da amostra, preenchendo todos os poros (ponto D).

O princípio desta técnica consiste na determinação da quantidade de adsorbato necessária para formar uma monocamada superficial sobre a área a ser medida, empregando o método de Braunauer, Emmet e Teller (B.E.T). A maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, um esboço dessas isotermas é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Isotermas de adsorção classificadas de I a VI.



Fonte: DELGADO (2017).

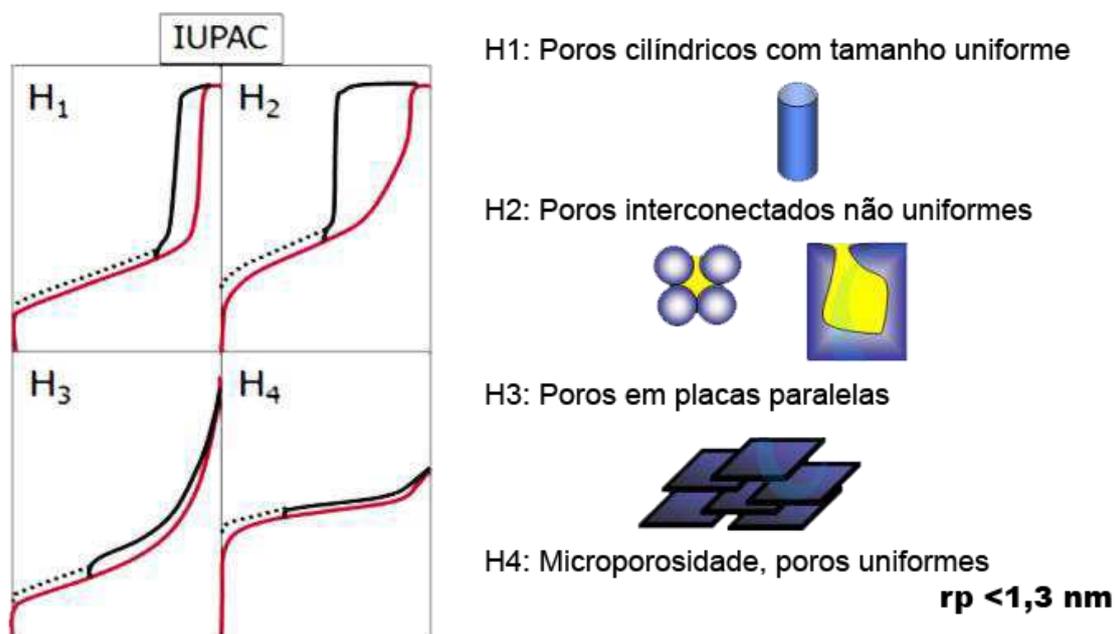
A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, a adsorção ocorre a baixas pressões relativas devido à forte interação entre as paredes do poro e o adsorbato. A condensação capilar ocorre na região de baixas pressões (<0.3). Este processo é indistinguível do processo de formação da monocamada. Uma vez que os microporos são

preenchidos a adsorção continua na superfície externa, seguindo o comportamento descrito para sólidos macro ou mesoporosos. As isotermas do tipo II são encontradas quando a adsorção ocorre em pós não-porosos ou com poros de diâmetro grande. A isoterma do tipo III, é caracterizada principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Características de sólidos mesoporosos as isotermas do tipo IV são as mais frequentes em catalisadores heterogêneos. Neste tipo de isoterma a baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece em sólidos macroporosos. Em pressões relativas elevadas a adsorção nos mesoporos conduz à formação das multicamadas. Normalmente, este tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para adsorção e dessorção. Para isoterma do tipo VI, característica de sólidos ultramicroporosos uniformes, a pressão em que a adsorção ocorre depende da interação entre a superfície e o adsorbato. Assim, se é energeticamente uniforme o processo inteiro acontece a uma pressão bem definida. Se a superfície contém poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, uma isoterma de degraus deve-se esperar. Cada degrau na isoterma corresponde a adsorção em um grupo de sítios Sousa (2009).

A histerese é um fenômeno que ocorre devido à diferença entre as curvas de adsorção e dessorção, resultante da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. A forma da histerese é determinada pela geometria dos poros do material.

Segundo a IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), os tipos mais frequentes de histereses observadas nos sólidos podem ser classificados em quatro tipos representados na Figura 3.

Figura 3 - Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros.



Fonte: adaptado de Delgado (2017)

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos e abertos ou fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida Rodella (2001).

ANEXO II

Cálculo da Monocamada de CeO₂ na SBA-15

$$S_{\text{BET}} = 600 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$m_{\text{SBA-15}} = 1,0 \text{ g}$$

$$N_{\text{Avogadro}} = 6,0221409 \cdot 10^{23}$$

$$PM_{\text{Ce}} = 140,12 \text{ g/mol}$$

$$PM_{\text{CeO}_2} = 172,12 \text{ g/mol}$$

Para 1,0 g de SBA-15, supondo 3 átomos/nm²

$$\begin{aligned} 600 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2 & \text{-----} X \\ 1 \text{ nm}^2 & \text{-----} 3 \text{ átomos de cério} \\ X & = 1,8 \cdot 10^{21} \text{ átomos de Cério} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} & \text{-----} 6,0221409 \cdot 10^{23} \text{ átomos} \\ X & \text{-----} 1,8 \cdot 10^{21} \text{ átomos} \\ X & = 2,9889 \cdot 10^{-3} \text{ mols} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 140,12 \text{ g} & \text{-----} 1 \text{ mol de Ce} \\ X & \text{-----} 2,9889 \cdot 10^{-3} \text{ mols} \\ X & = 0,4188 \text{ g de Ce} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 172,12 \text{ g de CeO}_2 & \text{-----} 140,12 \text{ g de Ce} \\ X & \text{-----} 0,4188 \text{ g de Ce} \\ X & = 0,5144 \text{ g de CeO}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 100\% & \text{-----} 1,0 \text{ g de SBA-15} + 0,5144 \text{ g de CeO}_2 \\ X & \text{-----} 0,5144 \text{ g de CeO}_2 \\ X & = \mathbf{33,97\% \text{ de CeO}_2} \end{aligned}$$