



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

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO

**AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Fe/Cu/K/SBA-15TEOS E
Fe/Cu/K/SBA-15CCA NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

CAMPINA GRANDE

2014

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO

**AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Fe/Cu/K/SBA-15TEOS E
Fe/Cu/K/SBA-15CCA NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG


- E24a Eduardo, Raphael da Silva.
Avaliação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch / Raphael da Silva Eduardo. – Campina Grande, 2014.
97 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
- "Orientação: Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues".
Referências.
1. Síntese de Fischer-Tropsch. 2. SBA-15. 3. Cinzas da Casca de Arroz. 4. Ferro. 5. Promotores. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.
- CDU 666.652.7(043)

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO

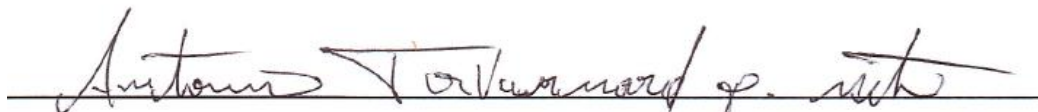
AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Fe/Cu/K/SBA-15TEOS E
Fe/Cu/K/SBA-15CCA NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina Grande, como requisito final para a obtenção do
grau de Mestre em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª. Dr.ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (Orientadora)
(UAEQ/UFCG)



Prof. Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto
(UFCG)



Dr.ª. Antonielly dos Santos Barbosa
(Pesquisadora/UFCG)

Aos meus pais, Maria do Socorro e Martinho Eduardo.

AGRADECIMENTOS

Sou grato a Deus em primeiro lugar, por ser a força que me impulsiona a buscar meus objetivos sempre de maneira sensata, e por proporcionar sempre momentos de glória em minha vida.

Sou grato aos meus pais e a toda minha família por nunca medirem esforços à busca do meu conhecimento, da minha educação e da minha felicidade, sempre me apoiando em todos os momentos e escolhas, e tornando concretos todos os sentimentos mais prazerosos e felizes.

Sou grato a Universidade Federal de Campina Grande pela minha formação quanto cidadão, sempre me guiando por caminhos desafiadores, com oportunidades ímpares de desenvolvimento de conhecimentos, proporcionando crescimento profissional e realização pessoal.

Sou grato aos meus professores pela transmissão de valores quanto à prática da Engenharia Química, especialmente à minha orientadora Meiry Gláucia, pela oportunidade de desenvolver trabalhos em parceria, por sempre me motivar, por acreditar na minha capacidade e por sempre se fazer presente nos estágios da construção do meu conhecimento.

Sou grato aos meus amigos pelo apoio em todos os passos de minha vida, participando dos momentos de forma contínua, e compartilhando do sentido verdadeiro da amizade. Em nomes, agradeço aos meus amigos, Rebeca de Almeida, Sandra Alves, Everton Ranny, Márcia Gabriely, Larissa Pinto, Beatriz de Melo, João Neto, Jocielys Rodrigues, Diego Nóbrega, Marina Nóbrega, Isley Virgínio e Mariaugusta Mota.

Sou grato ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da UFCG, ao Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processos (LADP) da UFC, e a todos que os fazem, por me proporcionar todos os subsídios necessários ao desenvolvimento desse trabalho e por ser mais que um local de trabalho, tornando-se uma família com a qual posso contar.

Sou grato à CAPES pelo incentivo financeiro à pesquisa.

A todos que fazem parte da minha vida, que compartilham dos meus momentos, e torcem pelo meu crescimento pessoal e profissional, sou grato.

*“Tudo é uma questão de manter a mente quieta,
a espinha ereta e o coração tranquilo!”*

Walter Franco

RESUMO

A síntese de Fischer-Tropsch, reação de polimerização de gás de síntese na presença de um catalisador, se apresenta como uma oportunidade sustentável de geração de combustíveis de alta qualidade. Diante da necessidade de desenvolvimento de novos materiais, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores foram preparados utilizando peneiras moleculares do tipo SBA-15 como suporte, sintetizadas com diferentes fontes de sílica (tetraortossilicato-TEOS e cinzas da casca de arroz-CCA). Os metais foram impregnados por via úmida, utilizando sais como precursores metálicos. As peneiras moleculares SBA-15TEOS e SBA-15CCA foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX), Espectrometria de raios x de Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Capacidade de Adsorção Física de Nitrogênio (BET). Os catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA foram caracterizados por Difração de raios X (DRX), Espectrometria de raios x de Energia Dispersiva (EDX), Capacidade de Adsorção Física de Nitrogênio (BET) e Redução a Temperatura Programada (RTP). Pelos resultados obtidos, a peneira molecular SBA-15CCA se assemelhou à SBA-15TEOS, sendo caracterizadas como materiais mesoporosos de morfologia típica, porém com resultados distintos de área específica (490 m²/g para SBA-15TEOS e 112 m²/g para SBA-15CCA). Os catalisadores apresentaram composições de sílica, ferro, cobre e potássio nas proporções pré-definidas e boa dispersão sobre a peneira molecular, a qual manteve sua estrutura mesoporosa, porém com redução de área específica após impregnação (257,3 m²/g para Fe/Cu/K/SBA-15TEOS, 91,7 m²/g para Fe/Cu/K/SBA-15CCA). Pelos resultados de RTP, foi possível verificar as faixas de temperatura de redução típicas das fases óxidas do ferro e a influência do cobre nesse processo. A avaliação catalítica na síntese de Fischer-Tropsch foi satisfatória na razão molar H₂/CO de 1:1, convergindo a altas frações de hidrocarbonetos líquidos. O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS proporcionou excelente conversão a hidrocarbonetos de frações mais pesadas C₁₀⁺ (78,18%); o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA apresentou moderada conversão a hidrocarbonetos líquidos C₅⁺ (54,47%).

Palavras-Chave: Síntese de Fischer-Tropsch, SBA-15, TEOS, Cinzas da casca de arroz, Ferro, Promotores.

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch polymerization reaction of synthesis gas in the presence of a catalyst, is presented as a sustainable opportunity to generate high quality fuels. Given the need for development of new materials, this work aims to evaluate the performance of catalysts Fe/Cu/K/SBA-15TEOS and Fe/Cu/K/SBA-15CCA in Fischer-Tropsch synthesis. The catalysts were prepared using molecular sieves type SBA-15 as support, synthesized with different silica sources (TEOS - tetraortosilicate and rice husk ash - CCA). The metals were impregnated wet method using metal salts as precursors. The molecular sieves SBA-15TEOS and SBA-15CCA were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Spectrometry Energy Dispersive (EDX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Physical Adsorption Capacity of Nitrogen (BET). The Fe/Cu/K/SBA-15TEOS and Fe/Cu/K/SBA-15CCA catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Spectrometry Energy Dispersive (EDX), Physical Adsorption Capacity of Nitrogen (BET) and Temperature Programmed Reduction (TPR). From the results obtained, the molecular sieve SBA-15CCA resembled the SBA-15TEOS, being characterized as mesoporous materials typical morphology, but with different results of specific area ($490 \text{ m}^2/\text{g}$ for SBA-15TEOS and $112 \text{ m}^2/\text{g}$ for SBA-15CCA). The catalysts showed compositions of silica, iron, potassium and copper in pre-defined and good dispersion of the molecular sieve, which retained its mesoporous structure proportions, but with reduced specific area after impregnation ($257.3 \text{ m}^2/\text{g}$ for Fe/Cu/K/SBA-15TEOS $91.7 \text{ m}^2/\text{g}$ for Fe/Cu/K/SBA-15CCA); By the TPR results, it was possible to check the temperature ranges typical reduction of iron oxides phases and the influence of copper in this process. The catalytic reviewed in Fischer-Tropsch synthesis was satisfactory molar ratio H_2/CO of 1:1, the converging high fractions of liquid hydrocarbons. The catalyst Fe/Cu/K/SBA-15TEOS provided excellent conversion to hydrocarbons heavier fractions C_{10+} (78.18%); Fe/Cu/K/SBA-15CCA catalyst showed moderate conversion to liquid hydrocarbons C_{5+} (54.47%).

Keywords: Fischer-Tropsch Synthesis, SBA-15, TEOS, rice husk ash, Iron, Promoters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Fluxograma completo do processo de geração de combustíveis pelo processo FTS.....	29
Figura 2.	Mecanismos de iniciação de cadeia para reação de STF.	34
Figura 3.	Mecanismo alquil para iniciação, crescimento e término de cadeia na reação de STF.....	35
Figura 4.	Mecanismo alquenil para reação de STF.....	36
Figura 5.	Gráfico de distribuição de hidrocarbonetos em função do fator probabilidade de crescimento da cadeia.....	38
Figura 6.	Reator de leito de lama.....	40
Figura 7.	Reator de leito de lama.....	41
Figura 8.	Reator de leito de fluidizado.....	43
Figura 9.	Esquema ilustrativo da espessura dos poros da SBA-15.....	47
Figura 10.	Esquema ilustrativo da formação da peneira molecular SBA-15.....	48
Figura 11.	Cinzas da Casca de Arroz.....	53
Figura 12.	Autoclave utilizada na síntese da SBA-15.....	55
Figura 13.	SBA-15CCA.....	55
Figura 14.	Materiais precursores do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA.....	56
Figura 15.	Sistema utilizado na impregnação dos metais ferro, cobre e potássio nas peneiras moleculares SBA-15 e SBA-15CCA.....	57
Figura 16.	Catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA após secagem em estufa.....	57
Figura 17.	Catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA pós-processo de calcinação.....	58
Figura 18.	Sistema reacional para síntese de Fischer-Tropsch.....	60
Figura 19.	Catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA pós-síntese de Fischer-Tropsch.....	61
Figura 20.	Difratograma da cinza da casca de arroz.....	63
Figura 21.	Imagem obtida por microscopia eletrônica das cinzas da casca de arroz.....	64
Figura 22.	Difratogramas de raios X da peneira molecular SBA-15TEOS (a) Sintetizada e (b) Calcinação e SBA-15CCA (c) Sintetizada e (d) Calcinação.....	65

Figura 23.	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da SBA-15TEOS.....	68
Figura 24.	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da SBA-15CCA.....	69
Figura 25.	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C das amostras de SBA-15TEOS e SBA-15CCA calcinada.....	70
Figura 26.	Difratograma de raios X dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b) após o processo de impregnação e calcinação.....	71
Figura 27.	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b).....	73
Figura 28.	Perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b)..	75
Figura 29.	Difratograma de Raios X dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b) pós utilização na síntese de Fischer-Tropsch em 240°C, 10atm e razão H ₂ :CO 1:1.....	76
Figura 30.	Distribuição dos produtos da reação de Fischer-Tropsch utilizando os catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 01.	Perspectivas de Investimentos 2014-2017 (em R\$ bilhões do 1º trimestre de 2013).....	26
Tabela 02.	Características dos principais reatores utilizados para SFT.....	40
Tabela 03.	Composição química das cinzas da casca de arroz.....	65
Tabela 04.	Valores dos ângulos 2θ , suas respectivas distâncias interplanares e os parâmetros mesoporosos (a_0) para o plano (1 0 0) da SBA-15TEOS e SBA-15CCA.....	67
Tabela 05.	Composição química da SBA-15TEOS e SBA-15CCA antes e após calcinação.....	67
Tabela 06.	Propriedades Texturais da SBA-15TEOS e SBA-15CCA.....	70
Tabela 07.	Composição química na forma de óxidos, dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA após impregnação e calcinação.....	72
Tabela 08.	Propriedades Texturais dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA	74
Tabela 09.	Resultados dos testes de síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA, a 240°C e 10atm.....	77

LISTA DE SIGLAS

% – Porcentagem

a_0 - Parâmetro de cela unitária

Al_2O_3 – Alumina

ASF - Anderson-Schulz-Flory

atm – Atmosfera (unidade de pressão)

BET - Brunnauer, Emmet e Teller – equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos de sólidos porosos

BTL – Tecnologia *Biomass To Liquid*

CCA – Cinzas da casca de arroz

CERTBIO – Laboratório de Caracterização de Biomateriais

CH – Metano

CH_2 – Metileno

CH_3 – Metil

Co – Elemento químico cobalto

CO – Monóxido de carbono

CO_2 – Dióxido de carbono

Cu – Elemento químico cobre

d_{100} - Distância interplanar entre os planos (100)

D_p - Diâmetro de poro

DRX - Difração de Raios-X

e - Espessura de parede

EDX - Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva

Fe – Elemento químico ferro

FID – Detectores de ionização em chama

g – Grama (unidade de massa)

GTL - Gas-To-Liquids

GTL – Tecnologia *Gas To Liquid*

H_2 – Hidrogênio

H_2O – Água

HCl – Ácido Clorídrico

IV – Técnica de Infravermelho

K – Elemento químico potássio

KV - Quilovolts

LABNOV – Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais

M – Molaridade

M41S - Molbil 41 Synthesis

MCM-41 – Composição do material, nº 41 Mobil

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

ml – Mililitro (unidade de volume)

N₂ – Nitrogênio

Ni – Elemento químico níquel

nm – Nanômetro (unidade de comprimento)

O₂ – Oxigênio

°C – Graus Celcius (unidade de temperatura)

P/P₀ – Pressão relativa

P123 - Copolímero desenvolvido pela BASF utilizado na preparação de estruturas micro/mesoporosas.

PEO - Polioxietileno

PPO - Polioxipropileno

R\$ – Real (unidade monetária)

Ru – Elemento químico rutênio

SBA -15 - Estrutura mesoporosa desenvolvida na Santa Barbara University, de número 15

S_{BET} - Área específica do sólido calculada pela equação de BET

SFT- Síntese de Fischer-Tropsch

SiO₂ - Sílica

TCD – Detectores de condutividade térmica

TEOS -Tetraetilortosilicato

TPR – Técnica de redução a temperatura programada

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

X_n – Fração molar

ZSM-5 – *Zeolite Socony Mobil*

α – Fator probabilidade de crescimento da cadeia

α -**Fe₃O₄** – Magnetita

γ -**Fe₃O₄** – Maghemita

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	23
2.1. Geral	23
2.2. Específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. Cenário energético atual	25
3.2. Processo de Fischer Tropsch	28
3.2.1. Breve histórico.....	28
3.2.2. Gás de Síntese.....	29
3.2.2.1. Geração do gás de síntese	29
3.2.3.1. Reação de Síntese de Fischer-Tropsch	31
3.2.3.2. Reação de Water Gas Shift.....	32
3.2.4. Hidroprocessamento	33
3.3. Mecanismos de reação.....	33
3.3.1. Iniciação da cadeia.....	34
3.3.2. Mecanismo Alquil	35
3.3.3. Mecanismo Alquenil	36
3.3.4. Readsorção de olefinas.....	37
3.3.5. Mecanismos de catálise do ferro.....	38
3.4. Distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch	38
3.5. Reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch	40
3.5.1. Reatores de leito fixo.....	41
3.5.2. Reatores de leito de lama	42
3.5.3. Reatores de leito fluidizado	43
3.6. Catalisadores utilizados na síntese de Fischer Tropsch	45
3.6.1. Catalisadores a base de ferro	45
3.6.2.1. Utilização de Promotores em catalisadores de ferro	46
3.7. Utilização de suportes.....	47
3.7.1. Peneiras moleculares.....	47
3.7.1.1. Peneira molecular SBA-15.....	48

3.7.1.1.2. Utilização de Fontes Alternativas de Sílica	49
3.8. Modelagem cinética da reação de Fischer tropsch.....	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1. Ativação térmica e ácida da casca de arroz	54
4.1.1. Materiais.....	54
4.1.2. Metodologia.....	54
4.2. Síntese da peneira molecular SBA-15 utilizando as fontes de sílica CCA e TEOS.....	55
4.2.1. Materiais.....	55
4.2.2. Metodologia.....	55
4.2.3. Tratamento térmico para retirada do direcionador (Calcinação)	56
4.3. Preparação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15 e Fe/Cu/K/SBA-15CCA	57
4.3.1. Materiais.....	57
4.3.2. Impregnação dos metais	57
4.3.3. Tratamento térmico dos catalisadores (Calcinação)	59
4.4. Caracterização.....	59
4.4.1. Difração de raios X (DRX).....	59
4.4.2. Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)	60
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
4.4.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)	60
4.4.5. Adsorção Física de Nitrogênio (BET).....	61
4.5. Síntese de Fischer-Tropsch.....	61
4.5. Catalisadores Pós-síntese de Fischer-Tropsch	61
5. RESULTADOS	64
5.1. Cinzas da Casca de Arroz (CCA)	64
5.1.1. Difração de Raios X (DRX)	64
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
5.1.3. Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)	66
5.2. SBA-15CCA.....	66
5.2.1. Difração de Raios X (DRX)	66
5.2.2. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	68
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
5.2.4. Adsorção Física de Nitrogênio (BET)	71

5.3. Catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA.....	72
5.3.1. Difração de raios X (DRX).....	72
5.3.2. Análise Química por Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	73
5.3.3. Adsorção Física de Nitrogênio (BET).....	72
5.3.4. Redução a Temperatura Programada (RTP).....	72
5.4. Difração de raios X (DRX) dos catalisadores utilizado na reação de Fischer-Tropsch.....	77
5.5. Testes Catalíticos.....	66
6. CONCLUSÕES.....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO, 2014

*Avaliação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e
Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch*

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais que possibilitem melhorias nos processos que anseiam a geração de energia como oferta final do produto, alcançadas graças ao desenvolvimento da pesquisa científica aplicada, sempre se fez presente no cotidiano da sociedade contemporânea. Vários aspectos técnicos levam a crer que essa vertente é bem sucedida, visto que a otimização dos métodos se sobrepõe à substituição dos mesmos, baseado no tempo necessário para implementação de um novo processo e nos altos custos de investimento inicial.

Os combustíveis fósseis sempre se fizeram presentes na matriz energética mundial em parcela majoritária, e projeções em longo prazo, apontam suas participações como sendo fontes indispensáveis na geração de energia. Porém, o cenário energético mundial é fragilmente dependente das ofertas naturais e da demanda do consumo, e novas fontes de energia sempre serão perspectivas com potencialidade de se tornarem realidade, dependendo do balanço dessas duas variáveis. É notório que o mundo passa por mudanças climáticas e as questões ambientais se tornam impreterivelmente relevantes quando são abordadas discussões sobre a geração de energia.

Nesse âmbito, a síntese de Fischer-Tropsch, processo utilizado para transformação de gases em combustíveis líquidos, enquadrado na tecnologia GTL (*Gas To Liquid*), se destaca por ser um processo de transformação de fontes primárias em combustíveis de valor comercial e se apresentar como tecnologia auxiliar ao processo produtivo tradicional. O gás de síntese, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, sob temperatura e pressão adequadas, na presença de catalisador, se transforma em combustíveis de diferentes pesos moleculares, podendo o produto se apresentar em diferentes frações nas fases gasosa, líquida e até sólida, dependendo das condições utilizadas. Os combustíveis gerados por esse processo apresentam qualidades superiores aos obtidos pelo refino do petróleo quando comparados os índices de enxofre, nitrogênio e até metais pesados.

A geração do gás de síntese para utilização na síntese de Fischer-Tropsch tem como principal subsidio o gás natural, associado ou não ao petróleo. A utilização dessa fonte primária se torna atrativa à geração do gás de síntese e à conversão a combustíveis líquidos devido a fatores logísticos de transporte e a agregação de valor ao produto final. Várias pesquisas se voltam à geração do gás de síntese

obtido por meio da utilização de biomassa, conhecida como tecnologia BTL (*Biomass To Liquid*). A ideia de partir de uma fonte alternativa de energia renovável e obter produtos tradicionalmente advindos de combustíveis fósseis se torna uma nova ferramenta de desenvolvimento energético, fortemente baseada no conceito de sustentabilidade.

Os catalisadores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch são geralmente formados por metais, preparados por processos de precipitação, impregnação ou troca iônica. Após vários anos de estudos sobre o desenvolvimento desses materiais, o ferro e o cobalto despontam como os metais mais favoráveis ao processo STF. O rutênio e o níquel também possuem atividade catalítica e desempenho considerável, porém o alto custo e a tendência à formação de metano, respectivamente, desfavorecem o uso industrial.

O ferro, metal de baixo custo e abundante no planeta, possui grande aplicabilidade no processo STF. Catalisadores e adsorventes à base de óxidos de ferro têm sido usados em diversos processos industriais. Visando maior seletividade e atividade, metais alcalinos estão normalmente presentes como promotores nos catalisadores de ferro. O potássio e o cobre, metais relativamente baratos, geralmente são empregados como promotores em catalisadores de ferro. Esses metais, quando presentes no catalisador, se encontram em estado iônico, cedendo boa parte dos seus elétrons de valência para a superfície do metal de transição, o que explica a promoção desse metal na STF. O potássio atua na atividade e seletividade do produto do catalisador. O cobre tem influência significativa na velocidade com que o catalisador de ferro alcança a máxima atividade.

Nos últimos anos, várias pesquisas realizadas sobre materiais empregados como suporte de catalisadores aplicados a STF, apresentam eficientes resultados. Materiais de elevada área e estrutura mesoporosa bem definida favorecem a reação de SFT, dado o fato de permitirem maior dispersão do metal e acesso dos reagentes e produtos aos poros do catalisador. Nessa visão, o uso de peneiras mesoporosas, que possuem as características positivas citadas, se enquadram no desenvolvimento de catalisadores otimizados, especificamente, a peneira molecular SBA-15, que possui características de grande área específica, sistema de poros geometricamente bem definidos, além de boa resistência térmica e mecânica, tornando-se um material próspero como suporte de catalisadores aplicados à síntese de Fischer-Tropsch.

A utilização de peneiras moleculares produzidas a partir de fontes alternativas de sílica se apresenta como uma tecnologia promissora, uma vez que substitui a fonte de sílica convencional de alto valor financeiro (TEOS e sílica aerosil) por outras fontes alternativas de sílica (cinza da casca de arroz), fontes essas, encontradas em abundância, além de ser matéria-prima de baixo custo. As cinzas vêm se mostrando uma ótima matéria-prima de sílica, gerando um material fino e com alta reatividade. Nesse sentido, a sílica obtida a partir da casca do arroz tem sido empregada com grande sucesso como matéria-prima para a produção de catalisadores, evidenciando o seu elevado potencial tecnológico. Entretanto, o uso dessa sílica em catálise requer, na maioria das vezes, processos de purificação para a retirada dos componentes minoritários presentes. Esses processos envolvem, em geral, tratamentos térmicos e ácidos.

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos sobre a síntese de catalisadores para serem utilizados na reação de Fischer-Tropsch. O Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) tem grande parcela de contribuição no desenvolvimento desses estudos, dos quais se podem destacar: GONZAGA (2007), que desenvolveu uma série de catalisadores contendo ferro suportado na zeólita ZSM-5 (Fe/HZSM-5) destinados à Síntese de Fischer-Tropsch (SFT); SOUSA (2009) sintetizou catalisadores Co/MCM-41; LIMA (2009) desenvolveu e caracterizou catalisadores 5% e 10% Co/SBA-15 destinados à síntese de Fischer-Tropsch; RODRIGUES (2011) preparou a peneira molecular SBA-15 utilizando métodos distintos de aquecimento e avaliou os catalisadores 20%Co/SBA-15 (convencional), 20%Co/SBA-15 (microondas) e 0,5%Ru20%Co/SBA-15 (convencional) na síntese de Fischer-Tropsch; LIMA (2011) sintetizou catalisadores contendo 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto suportado na peneira molecular SBA-15 e testou na reação de Fischer-Tropsch; NOGUEIRA (2012) sintetizou a peneira molecular mesoporosa SBA-15, através da síntese hidrotérmica, e desenvolveu catalisadores bifuncionais via impregnação úmida, com diferentes teores de ferro (10, 15 e 20%); SILVA (2012) preparou a zeólita ZSM-5 através da síntese hidrotérmica utilizando o caulim como fonte de silício e alumínio, desenvolvendo estudos sobre a influência do TPABr sobre a cristalinidade desta zeólita e dos catalisadores (Co/ZSM-5CCA, Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) sintetizados, com posterior avaliação desses catalisadores na reação de Fischer-Tropsch. Rodrigues (2012) avaliou a influência do rutênio em catalisadores de cobalto suportados em peneiras moleculares SBA-15, aplicados à

síntese de Fischer-Tropsch. Rodrigues (2013) sintetizou SBA-15 utilizando os métodos de aquecimento convencional e por micro-ondas, e empregou as peneiras moleculares obtidas na síntese de catalisadores Co/SBA-15 aplicados à síntese de Fischer-Tropsch.

Diferentemente destes estudos, e diante do exposto, este trabalho tem como objetivo sintetizar peneiras moleculares SBA-15 com duas fontes de sílica (TEOS e cinzas de casca de arroz), e preparar os catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA, visando seu uso na síntese de Fischer-Tropsch.

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO, 2014

*Avaliação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e
Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch*

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O trabalho tem como proposta principal o desenvolvimento de catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA e a avaliação desses catalisadores na reação de síntese de Fischer-Tropsch.

2.2. Específicos

- Sintetizar a peneira molecular SBA-15 variando a fonte de sílica, utilizando para isso cinzas da casca de arroz (CCA) como fonte alternativa e tetraortossilicato (TEOS) como fonte tradicional.
- Obter resultados de propriedades específicas das peneiras moleculares SBA-15TEOS e SBA-15CCA por meio das análises de Difração de raios X (DRX), Espectrometria de raios x de Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Capacidade de Adsorção Física de Nitrogênio (BET).
- Preparar os catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA e caracterizá-los por meio das análises de Difração de raios X (DRX), Espectrometria de raios x por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Capacidade de Adsorção Física de Nitrogênio (BET) e Redução a Temperatura Programada (TPR).
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de síntese de Fischer-Tropsch através da análise por cromatografia gasosa dos produtos formados;

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO, 2014

*Avaliação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e
Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch*

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cenário energético atual

Um dos fundamentos da sustentabilidade econômica de um país é a sua capacidade de prover logística e energia para o desenvolvimento de sua produção, com segurança e em condições competitivas e ambientalmente sustentáveis (TOLMASQUIM, 2012).

A eficiência energética e a autossuficiência são dois pilares da segurança energética que se traduzem nas preocupações relacionadas à matriz energética de cada país, aos tipos de fontes e às formas de energia. A matriz energética diz respeito ao conjunto e ao modo como são utilizados os recursos energéticos de dada sociedade, na qual esses recursos englobam desde as fontes de energia, primária ou secundária, o tipo de tecnologia usada na geração de energia, e as preocupações quanto ao consumo (SIQUEIRA, 2010).

A segurança energética é cada vez mais um fator prioritário na agenda política dos países. No contexto das políticas energéticas, os países buscam suprir suas necessidades de energia a preços estáveis sem riscos de descontinuidade e de dependência externa. É sabido que a energia ocupa um papel de destaque nas sociedades em função da sua forte relação com a economia, a tecnologia, o meio ambiente e com o quadro social. Nesse sentido, o estabelecimento de estratégias para o atendimento da demanda de energia de uma sociedade é fundamental para a estabilidade política dos países (QUEIROZ, 2010).

No Brasil, a parte energética, que diz respeito ao petróleo e ao gás natural, deve crescer significativamente, impulsionada pelos investimentos no pré-sal. De acordo com o Plano de Negócios e Gestão 2013-2017 da Petrobras, a produção de óleo e gás deverá duplicar até o ano de 2020. O mesmo Plano mostra que, em 2012, mais da metade dos investimentos foram realizados em exploração, já visando ao volume que se pretende alcançar (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2014). De acordo com levantamentos apresentados na Tabela 01, os índices previstos de investimentos no setor de petróleo e gás no país impulsionam esse crescimento, favorecendo paralelamente o desenvolvimento e a pesquisa em torno dessa área.

Tabela 01. Perspectivas de Investimentos 2014-2017 (em R\$ bilhões do 1º trimestre de 2013).

Setores	2009-2012	2014-2017	Δ (%)
Indústria	885	1100	24
Petróleo e gás	311	458	47
Extrativa mineral	70	48	-32
Automotivo	45	74	67
Papel e celulose	18	19	4
Química	21	25	20
Siderurgia	22	10	-68
Eletroeletrônica	21	26	26
Complexo ind. da saúde	10	13	29
Aeronáutica	3	9	175
Demais da indústria	354	418	18
Infraestrutura	408	510	25
Energia elétrica	171	176	3
Telecomunicações	93	125	16
Saneamento	40	45	13
Transporte rodoviário	54	62	16
Ferrovias	28	59	116
Portos	15	34	124
Aeroportos	7	8	20
Residências	711	867	22
Agricultura e serviços	1150	1505	31
TOTAL	3154	3982	26

Fonte. BNDES (2013).

Quanto ao petróleo, a média do preço ao longo de 2013 esteve em patamar levemente abaixo do dos anos anteriores, embora tenham havido movimentos de alta e de baixa nesse período. Espera-se que a trajetória da economia mundial leve a um crescimento firme da demanda global de petróleo, apesar da crescente aplicação de políticas de substituição de derivados e de eficiência energética, principalmente nos países grandes consumidores de energia.

A matriz de energia mundial, em um período de 30 anos, não apresentou modificações estruturais significativas, quanto à utilização das fontes energéticas primárias. O mundo utiliza majoritariamente no seu suprimento energético, as fontes energéticas primárias não renováveis, em particular, os combustíveis fósseis. Diversas organizações e entidades nacionais e internacionais desenvolvem estudos referentes à evolução da matriz de energia, contemplando um horizonte de médio prazo, até o ano 2030. Estes estudos indicam que não ocorrerão modificações

significativas, quanto às participações das fontes energéticas, no suprimento das demandas mundiais. A oferta de energia estará, majoritariamente neste horizonte, baseada nos combustíveis fósseis, e de forma complementar com reduzida participação de fontes renováveis. A matriz de energia nacional, ao contrário do mundo, passou por modificações importantes, quanto à utilização das distintas fontes energéticas com participação elevada das fontes renováveis. Com relação aos recursos energéticos, o Brasil encontra-se numa situação muito favorável, pois o país dispõe de todas as fontes energéticas primárias, com grandes disponibilidades, quando comparadas com as demandas energéticas de outros países, em longo prazo (VENTURA FILHO, 2009).

O mundo, em 2025, conforme as projeções da Agência Internacional de Energia (AIE), consumirá quase 15% menos de petróleo e 12% menos de carvão, mas o peso do gás aumentará 11% e o da energia nuclear, 25%. Já as fontes renováveis (bioenergia, energia hídrica e outras) passarão de 13,21% da matriz energética para 17,59%, crescimento muito elevado, superior a 33%. No Brasil, com projeções menos distantes (até 2022), cairá o peso de petróleo e derivados (quase 10%) e de carvão (10,1%), mas crescerá expressivamente a participação de gás (40%) e de urânio (15%). O aumento da participação de derivados de cana-de-açúcar e outras energias renováveis mal compensará a diminuição do peso da energia hídrica na matriz (-11,4%) e da lenha e carvão vegetal (-24,3%).

Dentro desse contexto, a matriz energética mundial, mesmo que a passos curtos, vem se alterando ao longo dos anos, abrindo espaço para uma maior gama de fontes energéticas, surgindo novas oportunidades para melhorias relacionadas àquelas já utilizadas. Entretanto os combustíveis fósseis ainda se apresentam como principal fonte de obtenção de combustíveis líquidos. Com isso, a tecnologia *gas-to-liquid* (GTL), no qual a síntese de Fischer-Tropsch está inserida, torna-se um dos principais processos utilizados para obtenção desses combustíveis e apresenta-se como umas das vias que possui grandes oportunidades de melhoria (CRUZ, 2014).

O uso da tecnologia *gas to liquid*, representada simplesmente por GTL, pode significar a abertura de novas fronteiras para a utilização do gás natural, agregando valor comercial ao converter gases reagentes em combustíveis líquidos mais valorizados na economia globalizada e em alta demanda por fontes de energia. O transporte de combustíveis em fase gasosa demanda uma gama de operações que

os tornam de difícil utilização quando o centro consumidor se situa a grande distância do centro produtor. Assim, a transformação desses gases combustíveis em combustíveis líquidos, ou seja, o uso da tecnologia GTL, pode baratear e facilitar o transporte do produto gerado (BARROS JUNIOR, 2008).

3.2. Processo de Fischer Tropsch

3.2.1. Breve histórico

O processo da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) tem uma história de, aproximadamente, 80 anos, ao se considerar que os primeiros experimentos de Franz Fischer datam do ano de 1925, em seu laboratório no *Kaiser Wilhelm Institute for Coal Research*, atualmente Instituto Max Planck (SCHULZ, 1999). Atualmente, esse processo desperta grande atenção como opção para o transporte limpo de combustíveis e produção de produtos químicos (OLIVEIRA et al., 2007).

Nesse processo, o gás de síntese, uma mistura de CO e H₂, obtida a partir de carvão, turfa, biomassa ou gás natural, é convertido em uma mistura de hidrocarbonetos. Combustíveis produzidos com o processo de FT são de alta qualidade, devido a uma baixa aromaticidade e à ausência de enxofre. Outros produtos valiosos, além de combustíveis, podem ser obtidos com a combinação da STF com outros processos, como por exemplo, eteno, propeno, α -olefinas, cetonas, solventes, alcoóis e ceras. O desempenho da síntese de Fischer-Tropsch depende da composição do gás, da formulação do catalisador e da temperatura de operação, e os efeitos dessas variáveis são correlacionados, tornando-se complexo a otimização e o projeto do reator utilizado (STEYNBERG e DRY, 2004).

Fazendo um breve histórico da posição da síntese de Fischer-Tropsch no mercado energético e sua variável importância temporal, baseado nas observações de Schulz (1999), sua expansão inicial, favorecida pelo desenvolvimento de tecnologias voltadas para o processamento do carvão, compreendeu o período de 1925 a 1945. Durante a Segunda Guerra Mundial, o processo STF se desenvolveu na Alemanha e Estados Unidos e se expandiu à África do Sul, surgindo também novas tecnologias relativas à utilização de reatores fluidizados, de reator multi-tubular com leito fixo, e reatores de leito de lama com circulação de catalisadores. Entre os anos 1955 e 1970, houve uma diminuição no interesse industrial no

processo STF devido à produção plena e barata do petróleo. Nas décadas de 80 e 90, o interesse na síntese é retomado uma menor dependência do petróleo, onde novas pesquisas foram implementadas e novas plantas construídas; nesse período, surgiram plantas de processamento de óleo pesado e carvão, com unidades integradas de gaseificação e purificação do gás de síntese.

Nos anos 90, a descoberta de novos campos petrolíferos teve como consequência a elevação dos custos do processo de STF; o interesse por esse processo passou novamente aos níveis acadêmicos. Atualmente, com o anseio de combustíveis menos poluentes, gerados a partir de fontes primárias renováveis, e que paralelamente auxiliem o mercado na produção convencional, o processo STF ganha novas perspectivas de amadurecimento, sendo uma alternativa viável para produção de combustíveis de valor comercial.

Segundo Schulz (1999), a ideia de produção de combustíveis líquidos a partir do gás de síntese é útil não só para uma atual conjuntura macroeconômica, mas também como forma de melhorar o custo do transporte dos materiais, já que o transporte de gases tem se mostrado mais caro e complicado que o de líquidos.

A reação em si é uma ideia bem-sucedida de uma catálise heterogênea, em que se utilizam catalisadores sólidos de ferro, cobalto ou raramente rutênio, normalmente suportados em sílica. Os reagentes iniciais são gases (CO e H_2) e durante a reação são formados hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos, tanto gasosos quanto líquidos, e até mesmo sólidos, dependendo do crescimento da cadeia do hidrocarboneto, o que mostra a necessidade de um estudo apurado e cuidadoso para que se tenha certeza em se trabalhar com as melhores condições de operação para obtenção de determinado produto (BARROS JUNIOR, 2008).

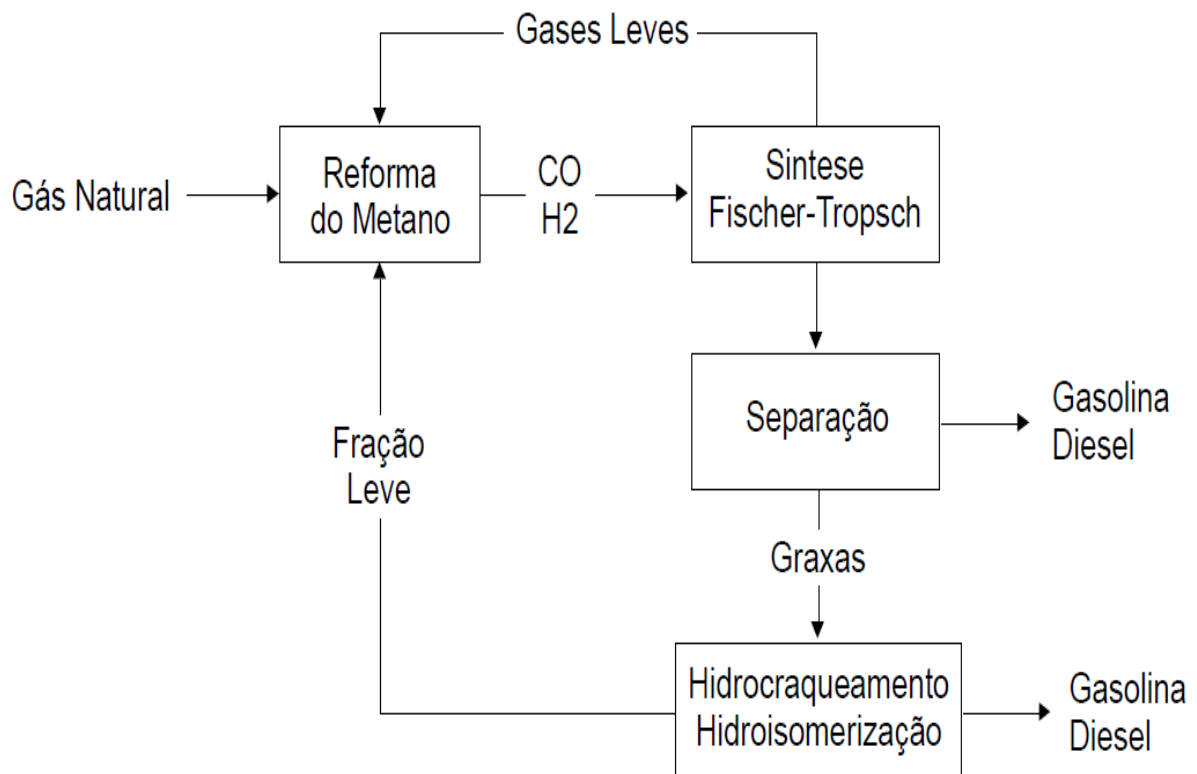
3.2.2. Gás de Síntese

3.2.2.1. Geração do gás de síntese

A principal fonte de gás de síntese é o gás natural, o qual pode ser convertido a gás de síntese pelo processo de reforma ou oxidação parcial. Pesquisas recentes vêm demonstrando que o gás de síntese pode também ser obtido da reforma de moléculas da biomassa, e da pirólise desta (SIMONETTI et al., 2007; DUFOUR et al., 2009).

A conversão do gás natural em gás de síntese tem a reforma a vapor, a oxidação parcial, a reforma autotérmica e a reforma a seco como principais tecnologias utilizadas. A escolha apropriada da tecnologia é baseada pela análise dos custos do processo, da razão H_2/CO obtida, das utilidades auxiliares requeridas, e pelas necessidades de pós-tratamentos. A reforma a vapor se torna desvantajosa pela necessidade de se ter uma planta auxiliar de O_2 e pela razão H_2/CO obtida ser em torno de 4, desfavorável a síntese FTS; a reforma por oxidação parcial gera uma razão de H_2/CO em torno de 2, e possui as desvantagens do alto consumo de oxigênio, formação de fuligem e impurezas, e necessidade de remoção de CO_2 ; a reforma autotérmica se apresenta como a melhor opção, pois apresenta produtos isentos de impurezas e é conduzido nas condições ótimas de operação, porém ainda produz razão H_2/CO em torno de 2,5 desfavorável a síntese FTS; a reforma a seco apresenta razão 1 de H_2/CO , ideal para o processo de síntese de Fischer-Tropsch, mas tem a desvantagem de geração de coque devido ao craqueamento do metano e à dissociação do CO (BARROS JUNIOR, 2008). O fluxograma do processo completo de geração de combustíveis pelo processo FTS pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma completo do processo de geração de combustíveis pelo processo FTS.



Fonte. BARROS JUNIOR (2008).

As plantas de geração de gás de síntese correspondem a cerca de 50% dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, o que explica o grande esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo (WILHELM et al., 2001), podendo chegar a até 60 a 70% dos custos totais para a implantação de unidades de conversão de gás natural (DRY, 2002).

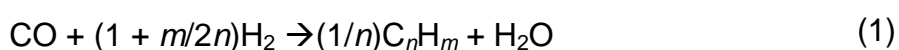
3.2.3. Conversão do Gás de Síntese

3.2.3.1. Reação de Síntese de Fischer-Tropsch

O principal processo *Gas To Liquid* (GTL), mediante o qual são obtidos produtos líquidos a partir do gás de síntese, é a conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos pela síntese de Fischer-Tropsch (STF). Atualmente, existem duas opções bem definidas: o processo STF a baixas temperaturas e a altas temperaturas. O primeiro é empregado na produção de ceras que, após a etapa de hidroprocessamento, são convertidas em nafta ou óleo diesel. O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de alfa-olefinas (ESPINOZA, 2004).

A reação de SFT é uma reação de polimerização na superfície do catalisador (ANDERSON, 1956), geralmente óxidos de ferro e cobalto, a pressões de 1 a 60 bar e temperaturas entre 200 e 300°C. Os reagentes, CO e H₂, adsorvem-se, dissociam-se e reagem na superfície do catalisador para formar iniciadores de cadeia ($\cdot\text{CH}_3$), monômeros de metileno ($-\text{CH}_2-$) e água. Os hidrocarbonetos são formados pela inserção dos monômeros de metileno em ligações metal-alquil e subsequente desidrogenação ou hidrogenação, de uma α -olefina ou parafina, respectivamente. Em definição clássica, a tecnologia Fischer-Tropsch pode ser definida como a conversão de gás de síntese, formado por hidrogênio e monóxido de carbono, em produtos de hidrocarbonetos (STEYNBERG e DRY, 2004, 2004).

Anderson (1984) propôs um modelo um pouco complexo para a reação de Fischer-Tropsch, relacionando as taxas de terminação e de propagação da cadeia. Segundo Fernandes (2006), a reação principal da síntese de Fisher Tropsch pode ser definida de acordo com a equação (1).



onde n e m são números inteiros que respeitem a estequiometria de um alcano (o número de átomos de hidrogênio é igual ao dobro mais duas unidades do número de átomos de carbono) ou de um alceno (o número de átomos de hidrogênio é igual ao dobro do número de átomos de carbono).

Devido à reação de conversão ser extremamente exotérmica, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos, permitindo um aproveitamento energético mais eficiente. Além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam a formação de fuligem, que se deposita na superfície dos reatores, com perdas de produtividade, além de inibir a ação catalítica pela produção de carbono (principalmente com catalisador de ferro), causa o aumento da produção seletiva de gás metano (JAGER e ESPINOZA, 1995; SCHULZ, 1999)

3.2.3.2. Reação de Water Gas Shift

A reação de *Water Gás Shift* (WGS) é uma reação paralela à STF onde o monóxido de carbono, que deveria reagir com o hidrogênio, se combina com a água formada na reação principal, gerando dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2). A estequiometria da reação de WGS é apresentada na Equação (2).



Evidentemente, a ocorrência de uma reação secundária inibe a reação principal e diminui o rendimento do processo. Portanto, um dos fatores que requerem análise mais cuidadosa, quando se utiliza catalisadores de ferro, é a taxa em que WGS ocorre. Se a taxa da reação secundária aumentar bastante, o reator é operado em um ponto onde a conversão em hidrocarbonetos (reação principal) está inferior ao desejado e ao planejado. É necessária uma intervenção para a otimização da conversão do reator (BARROS JUNIOR, 2010).

É geralmente aceito que as reações de STF e WGS ocorrem em diferentes sítios ativos em um catalisador de ferro precipitado e as duas reações só influenciam uma a outra através da fase gasosa dos reagentes. Ainda é sugerido que a

presença de carbetos de ferro resulta em uma elevada atividade na SFT, sendo a magnetita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) a fase mais ativa para a reação de WGS. Assim, a STF (formação de hidrocarbonetos) e a WGS (formação de dióxido de carbono) são reações que podem ser descritas com expressões cinéticas separadas (POUR et al., 2010).

3.2.4. Hidroprocessamento

Pós-reação de SFT, quando há a formação de parafinas pesadas (graxas), o produto é submetido a um processo de craqueamento, até que se alcancem as frações mássicas desejadas. O processo de craqueamento deve fragmentar as frações mais pesadas naquelas desejadas, e as frações que já estão no tamanho adequado não devem mais sofrer fragmentação (FERNANDES, 2007). Geralmente são utilizados catalisadores bifuncionais (sítio ácido/metálico) no hidrocrackeamento; os sítios ácidos favorecem o craqueamento, enquanto os sítios metálicos favorecem a hidrogenação e desidrogenação.

O hidroprocessamento é utilizado para o tratamento da cera produzida no processo FT a baixas temperaturas. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocrackeamento da cera, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (VOSLOO, 2001).

3.3. Mecanismos de reação

Uma nova etapa a ser superada no conhecimento da reação de SFT é a proposição de um ou mais mecanismos plausíveis para explicar a formação de produtos encontrada. Já é de conhecimento amplo que a maioria dos produtos da reação de SFT são hidrocarbonetos lineares, parafínicos ou alquenílicos, produtos que na maioria são encontrados em fase líquida a temperatura ambiente, mas também encontrados em fase gasosa e até mesmo em fase sólida (STEYNBERG e DRY, 2004).

Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há mais de 75 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido (DAVIS, 2003). Recentemente alguns pesquisadores têm utilizado a química de coordenação, através de técnicas de ciência de superfície, para esclarecer os mecanismos das reações de Fischer-Tropsch (Overett et al. apud BARROS JUNIOR, 2008).

Em geral, todos os mecanismos presumem seis etapas elementares da reação:

- ✓ Adsorção de reagente;
- ✓ Iniciação da cadeia;
- ✓ Crescimento da cadeia;
- ✓ Terminação da cadeia;
- ✓ A dessorção do produto;
- ✓ A reação de Readsorção.

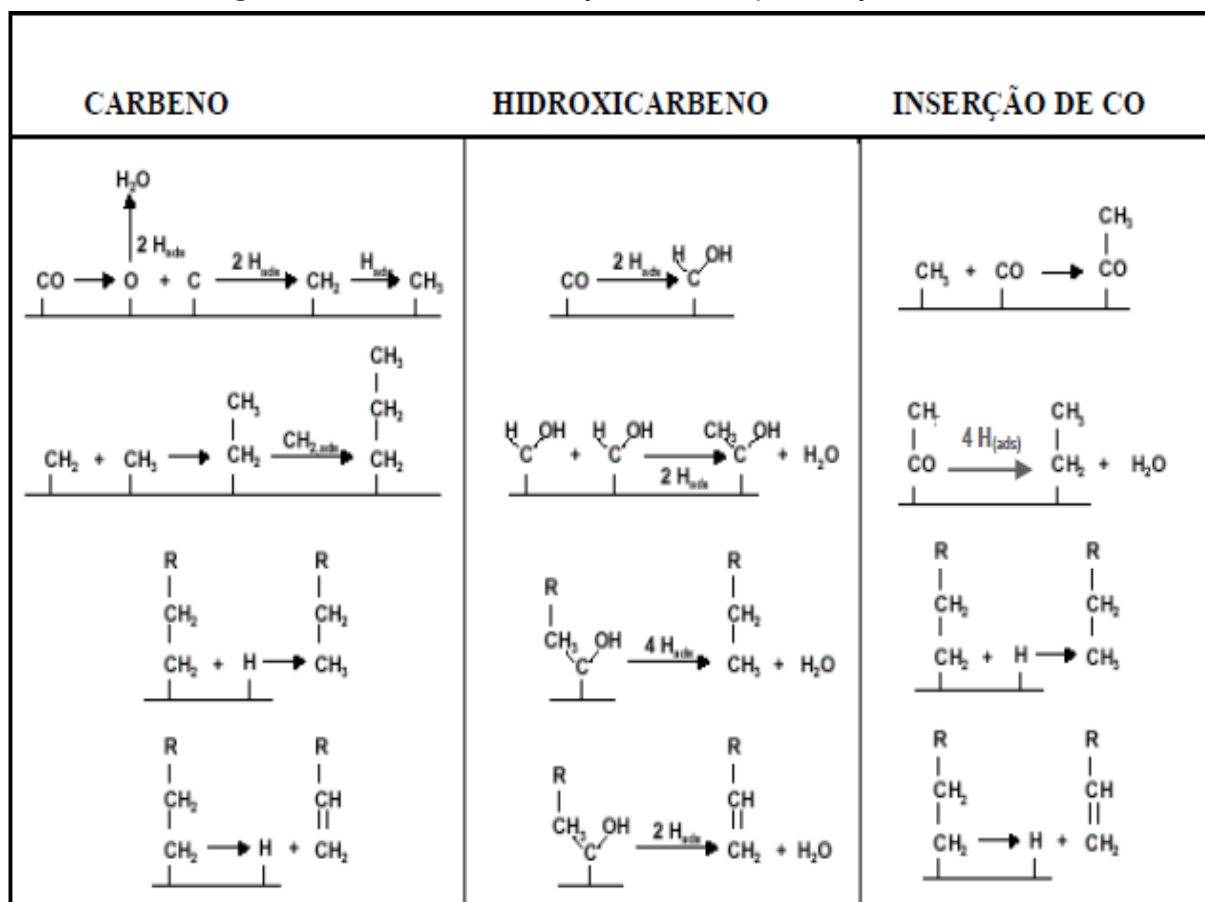
Comumente, observam-se os mecanismos do carbeno, do hidroxicarbeno e o mecanismo de inserção de CO na iniciação da reação de STF catalisada, e os mecanismos Alquil e Alquenil na propagação e terminação da cadeia, sendo observado também a readsorção de olefinas.

3.3.1. Iniciação da cadeia

O mecanismo carbeno se baseia na reação que se desenvolve a partir de uma polimerização de unidades monoméricas de metileno, um grupo orgânico de apenas um carbono com duas valências livres ($-\text{CH}_2-$), proposto originalmente por Fischer e Tropsch. Mecanismos como o Hidroxicarbeno, proposto por Kummer e Emmet (1953), e o mecanismo de inserção de CO apresentado por Henrici-Olive e Olive

(1973), também se destacam nas hipóteses de iniciação da reação de STF. Na Figura 2, os três mecanismos de iniciação de cadeia são apresentados.

Figura 2. Mecanismos de iniciação de cadeia para reação de STF.



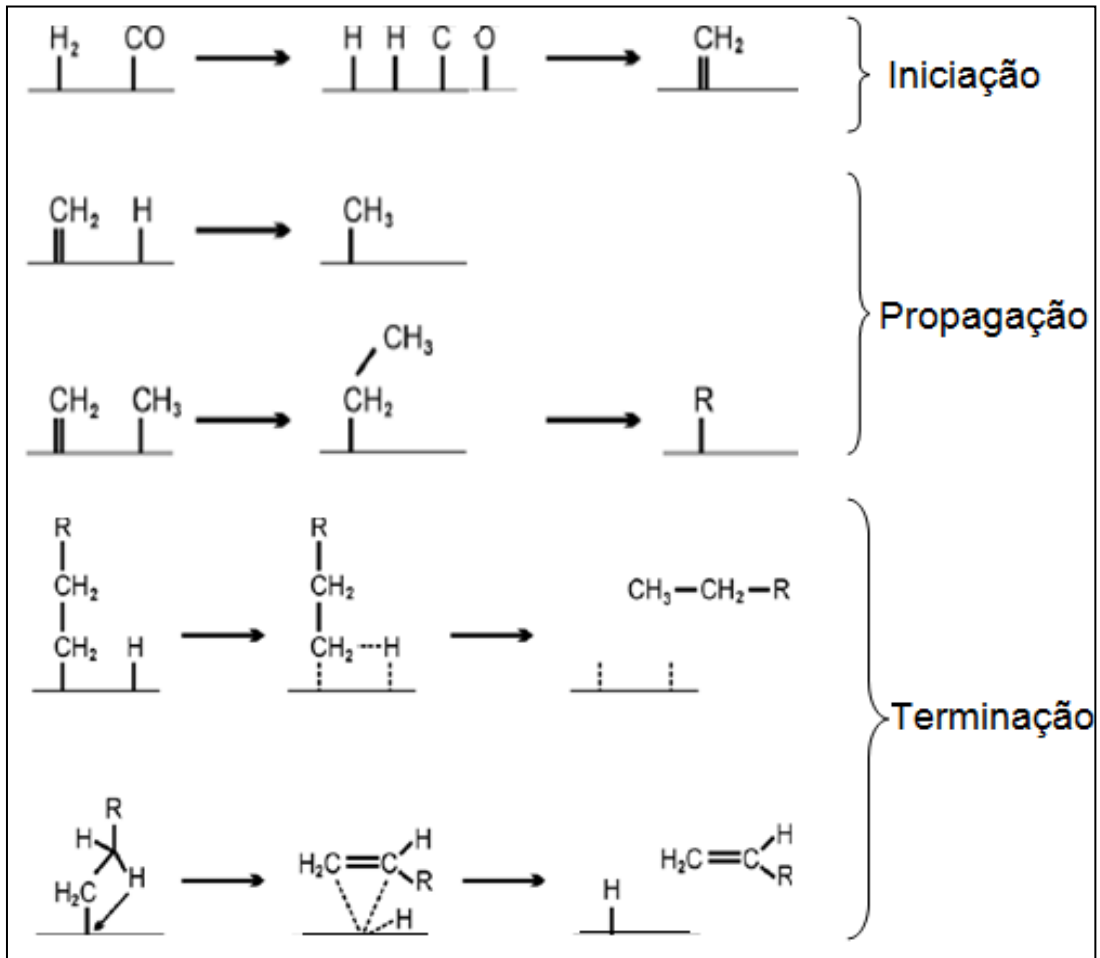
Fonte. BARROS JUNIOR (2008).

3.3.2. Mecanismo Alquil

O mecanismo Alquil, baseado em observações de Brady e Pettit (1988), tem como premissa a reação entre o metileno e o hidrogênio superficial, formando um metil na superfície do catalisador, e o crescimento da cadeia se propaga por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil. A iniciação da cadeia se dá pela quimissorção dissociativa do CO, gerando carbono e oxigênio monoatômicos. O oxigênio é removido da superfície pela reação com hidrogênio adsorvido (gerando água, ou reagindo com monóxido de carbono adsorvido) gerando dióxido de carbono. O carbono é hidrogenado em reações consecutivas, gerando CH, CH₂ e CH₃ na superfície do catalisador. Considera-se o CH₃ como iniciador da cadeia e o CH₂ como o monômero de propagação. A etapa de

terminação do crescimento da cadeia leva a uma eliminação do hidreto para formar olefinas ou através de uma redução com hidreto superficial para formar alcanos (parafinas). A ilustração do mecanismo Alquil pode ser observada por meio da Figura 3.

Figura 3. Mecanismo alquil para iniciação, crescimento e término de cadeia na reação de STF.



Fonte. BARROS JUNIOR (2008).

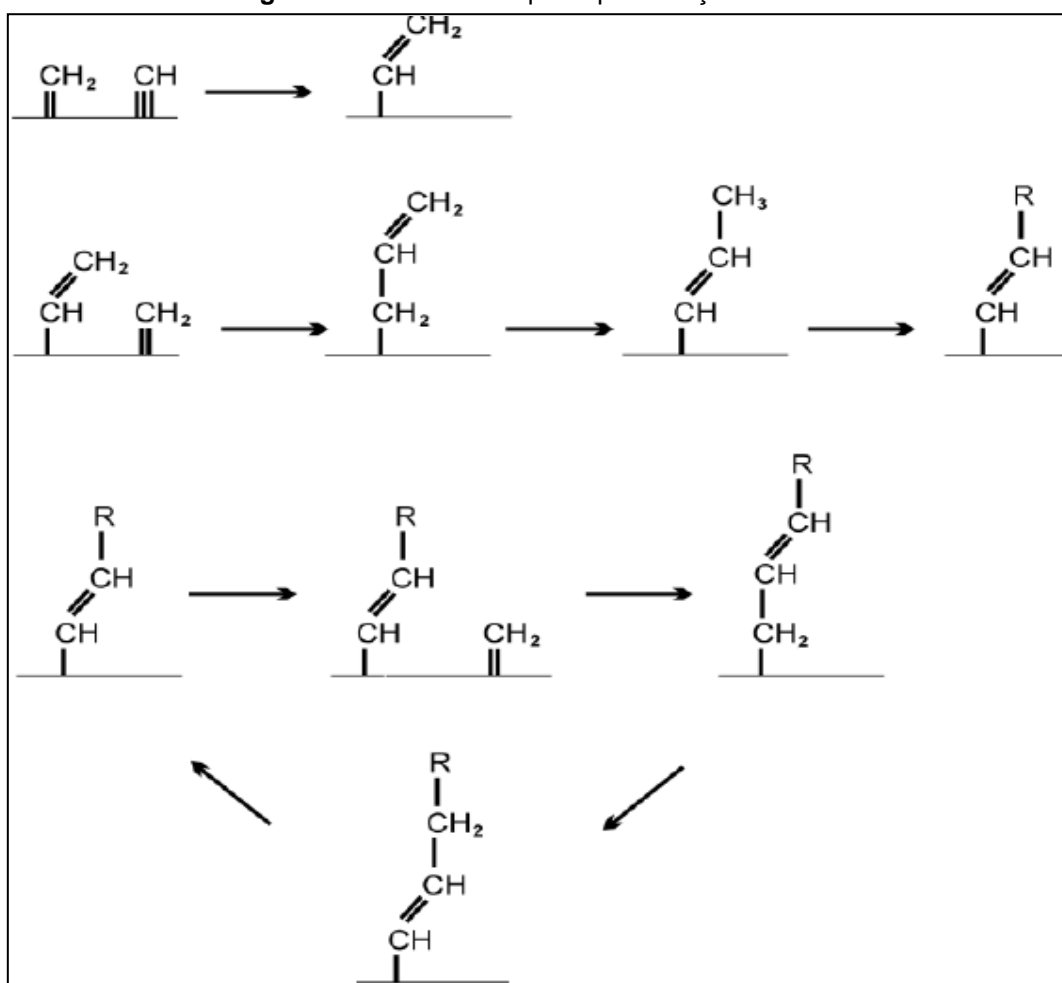
3.3.3. Mecanismo Alquenil

Este mecanismo apresentado por Maitlis (1989), propõe que a reação de SFT ocorra como uma polimerização de espécies metileno na superfície do catalisador, visto na Figura 4, que por sua vez seriam formadas pela quimisorção dissociativa do gás de síntese com a subsequente hidrogenação das espécies carboneto na superfície do catalisador.

A ativação inicial do CO e sua reação para formar CH_x na superfície do catalisador são iguais às aquelas propostas para o mecanismo alquil, porém a primeira

ligação C-C ocorre a partir do radical metilidina ($\equiv \text{CH}$) e metileno (CH_2), formando uma espécie alquênil ($\text{CH}=\text{CH}_2$), considerada como o gerador da cadeia. A propagação da cadeia se dá pela sucessiva adição de metileno na espécie alquênil, produzindo um radical alil. A dessorção do produto é realizada pela adição de hidrogênio à espécie alquênil, produzindo α -olefinas. Não existe, para esse mecanismo, alternativa para o crescimento da cadeia, pois ele não explica a formação de n-parafinas, assim como de nenhum outro produto (CRUZ, 2014).

Figura 4. Mecanismo alquênil para reação de STF.



Fonte. BARROS JUNIOR (2008).

3.3.4. Readsorção de olefinas

O modelo de readsorção de olefinas baseia-se na reversibilidade para a dessorção (readsorção) em sítios ativos. O fato experimental que desencadeou essa nova forma de observar o mecanismo da reação de SFT ocorreu quando se percebeu que olefinas, quando adicionadas ao gás de síntese, poderiam iniciar o

crescimento de cadeia (SCHULZ E CLAEYS, 1999). Este é um efeito vantajoso quando a reação direcionada para um máximo rendimento na produção de combustível diesel em processo que incluem o hidrocraqueamento. Esse mecanismo de readsorção de olefinas é uma característica dos catalisadores de cobalto, e não é observado em catalisadores de ferro (BARROS JUNIOR, 2014).

3.3.5. Mecanismos de catálise do ferro

Segundo Smit e Weckhuysen (2008), existem três modelos principais que são utilizados para explicar as fases de ferro cataliticamente ativas na SFT e seu comportamento dependente do tempo. O primeiro modelo, mais conhecido como o “modelo de competição”, nomeia as espécies de ferro presentes na superfície como os sítios ativos na SFT. Neste modelo, tem-se a competição dos carbetos com o precursor metálico na superfície e não há a carburação da fase de ferro, ocorre a hidrogenação de carbono da superfície e a formação de inativos de carbono na superfície pela reação entre os átomos de carbono adsorvido. A dissociação do monóxido de carbono é considerada mais lenta do que as reações subsequentes.

O segundo modelo, denominado “modelo de carbeto”, considera carbetos como uma superfície subjacente a estrutura de ferro em massa como sendo a fase ativa. Metálicos de ferro são considerados inativos para SFT. Neste modelo, a fase de carbeto desempenha um papel importante na SFT no controle do número de sítios ativos da superfície, ao invés de ser uma fase espectadora. No terceiro modelo, o “modelo de ativação lenta”, a dissociação do CO é considerada uma etapa muito rápida. Assim, é plausível assumir a presença do carbono tanto para carburação e síntese de hidrocarbonetos. Complexos constituídos na superfície por uma determinada configuração de carbono, ferro e hidrogênio podem ser responsáveis pela atividade da SFT. Devido a estes complexos serem escassos no início da reação, a superfície é descrita como sendo lentamente ativada.

3.4. Distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch

O mecanismo de reação da reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) consiste de uma polimerização de CO que leva a uma distribuição dos produtos com

diferentes pesos moleculares (ANDERSON apud BARROS JUNIOR, 1956), chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF), representada pela equação (3).

$$F_n = n (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (3)$$

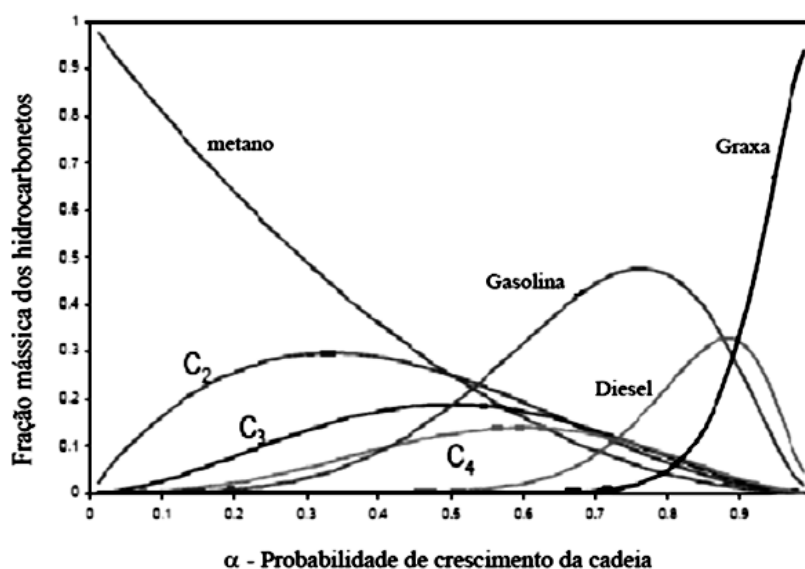
Na equação (3), o termo F_n se refere à fração mássica de átomos de carbono livre dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono e determina a distribuição do número de carbono total dos produtos da reação de SFT. Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade de gases até graxas (BARROS JUNIOR, 2008).

Em termos de fração molar, a Equação (3) se torna a Equação (4).

$$x_n = n (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (4)$$

O valor de (α) pode ser determinado a partir de uma comparação relativa da probabilidade do catalisador catalisar a propagação da cadeia, em vez da sua terminação. Na equação, o número de carbonos da cadeia (n) e a sua probabilidade de crescimento (α) estão relacionados à fração molar do hidrocarboneto correspondente àquele número de carbono presente nos produtos, (x_n) (ANDERSON, 1956). Para se determinar o α a partir de x_n , a Equação (4) é geralmente encontrada na sua forma logarítmica. Na Figura 5 é apresentado o gráfico de distribuição de hidrocarbonetos em função do fator probabilidade de crescimento da cadeia (α)

Figura 5: Gráfico de distribuição de hidrocarbonetos em função do fator probabilidade de crescimento da cadeia (α).



Fonte: VAN DER LAAN (1999).

Como os valores de dependem das condições operacionais da reação e do tipo de catalisador utilizado, o conhecimento de nos leva a uma possibilidade de otimização do processo visando produtos comercialmente mais desejados (VAN DER LAAN, 1999).

A distribuição ASF pode sofrer significativos desvios atribuídos às dificuldades analíticas e às condições não estacionárias do processo reacional. Estes desvios compreendem: alto rendimento relativo de metano; anomalias na distribuição de etano e eteno; variações no parâmetro de crescimento da cadeia carbônica, α , e decréscimo exponencial da razão olefinas/parafinas (SANTOS, 2012).

3.5. Reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch

A reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) emprega reatores multifásicos ou multipropósitos, já que duas ou mais fases são necessárias para promover a reação. No caso específico da reação de SFT, a maioria dos reatores envolve fase líquida e gasosa em contato com uma fase sólida, normalmente o catalisador (BARROS JUNIOR, 2008). Na Tabela 02, são apresentadas algumas características e fatores que são avaliados na escolha do reator para síntese de Fischer-Tropsch.

Tabela 02. Características dos principais reatores utilizados para SFT.

Descrição	Leito Fixo		Leito de lama	Leito fluidizado	
	Multitubular	Microcanal		Fixo	Com circulação
Natureza do catalisador	PFR	PFR	CSTR	CSTR	CSTR
Fase de reação	g ou g+l	g ou g+l	g+l	g	g
Tamanho da partícula do catalisador	>2 μ m	<0,1 μ m	<0,1 μ m	<0,1 μ m	<0,1 μ m
Limitação à transf. de massa	Alta	Baixa	Média	Média-Baixa	Média-Baixa
Limitação à transf. de calor	Alta	Baixa	Baixa	Média-Baixa	Média-Baixa
Troca <i>inline</i> do catalisador	Impossível	Impossível	Possível	Possível	Possível
Resistência mecânica do catalisador	Baixa	Baixa	Média	Alta	Alta
Separação do produto	Fácil	Fácil	Difícil	Muito Difícil	Muito Difícil

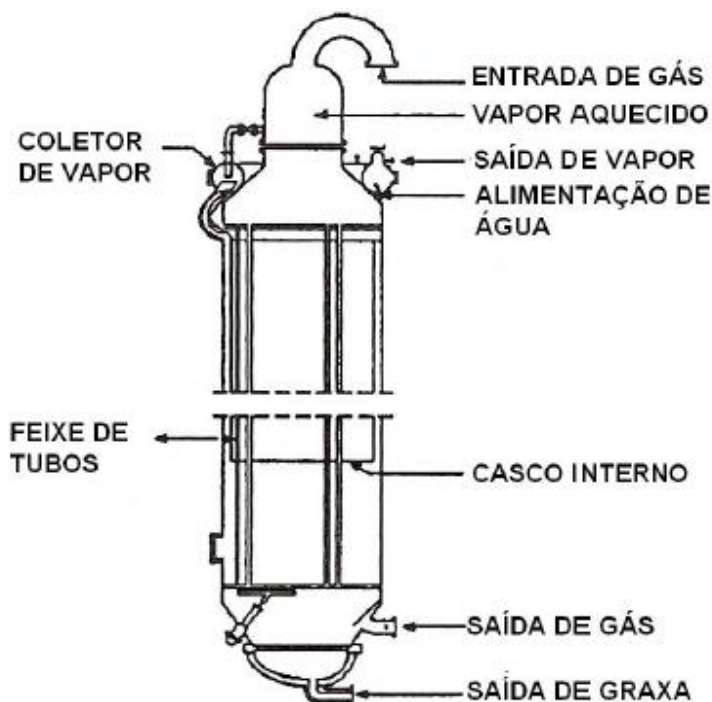
Fonte. KLERK (2011) adaptado por CRUZ (2014).

3.5.1. Reatores de leito fixo

O sistema que compõe o reator consiste de um reator multitubular. Os reagentes entram em uma extremidade do reator e os produtos saem pela outra; no intervalo a composição da mistura varia continuamente. Os tubos do reator podem ser recheados de catalisador ou sólido inerte (PERRY e CHILTON, 1980). O gás de síntese passa através do aparelho em regime empistonado, e é necessária a utilização de água para resfriamento na casca do reator para que se remova o calor liberado pela reação de SFT, para que a operação completa ocorra em condições isotérmicas dentro do reator (SPATH e DAYTON, 2003).

As principais vantagens de um reator de leito fixo para a reação de SFT são: melhor controle de temperatura, pelo fato de apresentar melhor eficiência na transferência de calor; menor custo operacional, por não apresentar partes móveis no reator; possibilidade de formação de cadeias maiores, que não ocorre em reatores de leito fluidizado; não há necessidade de separação entre catalisador e produtos ao final da reação, como nos reatores de leito de lama (BARROS JUNIOR, 2008). Na Figura 6 é apresentado um modelo de reator de leito fixo.

Figura 6. Reator de leito de lama.



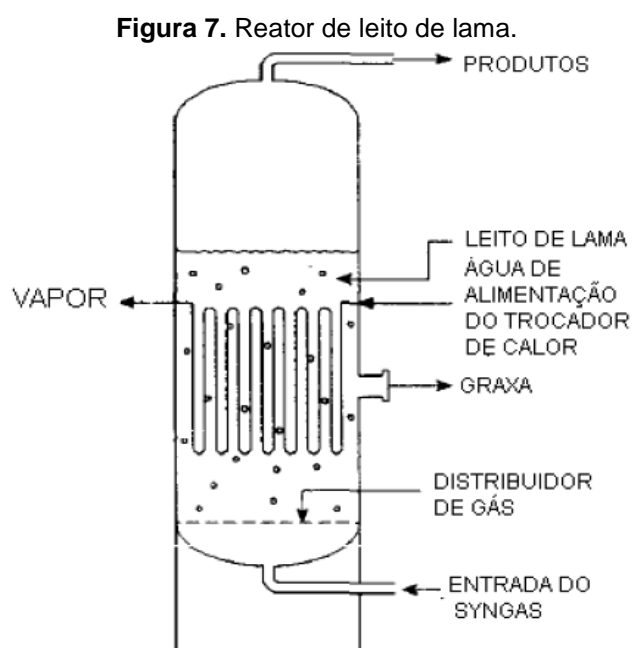
Fonte. BARROS JUNIOR (2008).

Esse reator possui certa desvantagem econômica por requerer elevados custos de construção gerados pela grande quantidade de tubos a ser preenchida com catalisador. Além disso, a elevada taxa de fluxo através do leito resulta num grande diferencial de pressão ao longo do reator o que, juntamente com a exaustão necessária para reciclagem da fase gás, provoca altos custos de compressão (VAN DER LAAN, 1999).

3.5.2. Reatores de leito de lama

Este tipo de reator é caracterizado por uma coluna vertical que contém uma lama resultante de partículas sólidas do catalisador dispersas em um meio líquido o qual pode ser um dos reagentes. O gás em reação, borbulhando através da lama, dissolve-se no meio líquido onde ocorrem as reações catalisadas. Esta técnica facilita o controle da temperatura por causa da alta capacidade calorífica e das características favoráveis de transferência de calor no líquido (PERRY e CHILTON, 1980).

Nos reatores de leito de lama geralmente a reação ocorre em condições brandas de temperatura e pressão. A fase líquida é alimentada de forma tão lenta que os produtos líquidos formados estão continuamente reagindo com os gases que são borbulhados (FERNANDES, 2006). A esquematização de um reator de leito de lama pode ser verificada na Figura 7.



Fonte. BARROS JUNIOR (2008).

Comparado ao reator de leito fixo, o reator slurry apresenta como vantagens a utilização de partículas com menor diâmetro, facilitando a difusão, a operação é próxima da isotermicidade devido a excelente troca térmica e os catalisadores podem ser adicionados ou removidos durante a operação (FOGLER, 1999; JUNG *et al.*, 2010).

Os reatores de leito de lama são otimizados para operar em baixa temperatura e produzir altas conversões em graxas com baixas conversões em metano. Os reatores de lama oferecem as vantagens de maior eficiência de transferência de calor, maior eficiência na transferência de massa e significativamente menores taxas de atrito entre as partículas do catalisador, além de apresentarem condições de operar com gás de síntese mais rico em monóxido de carbono. O fato de operar em condições isotérmicas faz com que o reator alcance maiores temperaturas médias e atinja maiores taxas de conversão em produtos. Atualmente já há tecnologia eficiente para separação das partículas do catalisador das graxas produzidas, a principal barreira técnica desse tipo de reator (SPATH e DAYTON, 2003).

Dentre as vantagens desse sistema estão o baixo custo, menores pressões de operação, assim como a utilização de uma menor carga de catalisador (CORNILS *et al.*, 2013). Esse reator é geralmente utilizado quando há a necessidade de elevadas cargas de alimentação (CRUZ, 2014). Uma desvantagem associada é o retorno do fluxo da fase gasosa que é borbulhada através da lama, que ocasiona significantes decréscimos na conversão e na produtividade do reator (DRY, 2002).

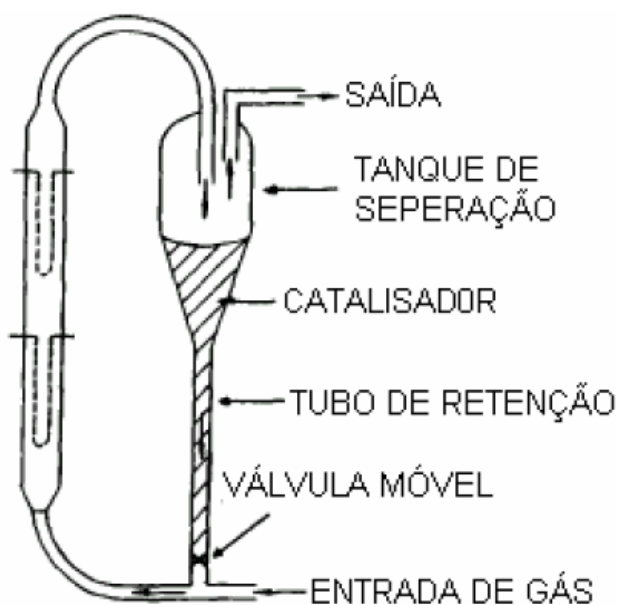
3.5.3. Reatores de leito fluidizado

Este tipo de reator consiste em um vaso cilíndrico vertical que contém partículas sólidas finas do catalisador ou de reagentes. A corrente do fluido que reage é introduzida no fundo do reator a uma velocidade que força os sólidos a flutuarem na corrente fluida, mas sem serem carregados para fora do sistema (PERRY e CHILTON, 1980).

O reator de leito fluidizado para a produção de hidrocarbonetos é composto de duas fases distintas: uma sólida, que consiste no catalisador e outra gasosa os gases inertes são injetados pelo fundo do reator através de um distribuidor para formar as bolhas características e a emulsão de fases. Neste tipo de reator não se tem a fase líquida. O excesso de gás é utilizado para manter uma mínima fluidização através do leito na forma de bolhas. Os gases não reagidos que se situam acima da fluidização deixam o reator pela parte superior, na chamada zona de desacoplamento (FERNANDES, 2006).

Esse reator é composto de um vaso com um distribuidor de gás e tubos de trocadores de calor suspensos, sendo largamente utilizado para reações que precisam de alto volume inicial de reação (CORNILS et al., 2013). Um modelo de reator fluidizado pode ser visto na Figura 8.

Figura 8. Reator de leito de fluidizado.



Fonte. FARIAS (2007).

Todo o leito de partículas se comporta como um líquido em ebulição, o que tende a igualar, ao longo do leito, a composição da mistura e a temperatura. Tal característica é considerada uma das vantagens desse tipo de reator. O desgaste do catalisador e o arraste de finas partículas resultantes é uma das desvantagens (PERRY e CHILTON, 1980).

Dentre as principais características dos reatores de leito fluidizado podem ser citadas a produção de hidrocarbonetos leves, maior controle da temperatura e

operação acima do ponto de orvalho dos hidrocarbonetos a serem produzidos, o que evita a formação de produtos líquidos que possam ser depositados sobre o catalisador, causando aglomeração de partículas. A grande vantagem dos reatores de leito fluidizado, quando comparado aos de leito fixo, reside num melhor controle da temperatura, evitando a ocorrência de pontos quentes (*hot spots*); na facilidade da troca de catalisador, no caso de desativação, e na redução dos efeitos de difusão intraparticular em catalisadores (FARIAS, 2007).

3.6. Catalisadores utilizados na síntese de Fischer Tropsch

3.6.1. Catalisadores a base de ferro

Conforme Dry (2002) e Steynberg e Dry (2004), os catalisadores utilizados no processo STF possuem como fase ativa, metais de transição tais como Fe, Ni, Co e Ru, os quais apresentam atividade necessária para sua aplicação comercial. A seletividade do Ni ao metano, nas condições de operação, é muito elevada. Os catalisadores à base de Ru são muito ativos, mas o seu alto custo e baixa disponibilidade limitam sua aplicação comercial. Por este motivo, a aplicação industrial se restringe aos catalisadores à base de ferro e cobalto.

Comercialmente, os catalisadores de ferro para a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) são constituídos de ferro sedimentado e promovido por potássio e cobre, visando maior seletividade e atividade, e suportados em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), o que confere a esses catalisadores um preço relativamente menor. A composição dos catalisadores baseados em ferro muda durante a reação de síntese de Fischer-Tropsch. Dois sítios ativos operam simultaneamente na superfície dos catalisadores de ferro: a fase ativa para a síntese de Fischer-Tropsch parece ser a fase carbeto de ferro, que patrocina a ativação para a dissociação do monóxido de carbono (CO) e a formação de hidrocarbonetos (ZHANG et al., 2004); a fase óxido, na forma de magnetita (Fe_3O_4), adsorve o CO e forma produtos predominantemente oxigenados, sendo portanto, ativa para a reação de *water gas shift* (WGS).

Esses catalisadores possuem duas rotas de seletividade para produção de hidrocarbonetos. A de alta temperatura (270°C), direcionada para produção de misturas de hidrocarbonetos olefínicos e de baixo peso molecular, obtidos nos processos de leito fluidizado (*Sasol Synthol Process*). Devido à temperatura de

reação relativamente elevada os pesos moleculares médio dos produtos formados são baixos e nenhum produto na fase líquida ocorre abaixo destas condições. A segunda rota, de baixa temperatura (240°C), é descrita utilizando catalisadores de ferro para produzir elevada atividade catalítica utilizando baixas temperaturas reacionais, onde muitos dos hidrocarbonetos produzidos se encontram na fase líquida nestas condições. Porém, esta rota pode ser bastante seletiva para o hidrocrackeamento na produção de combustível diesel de alta qualidade. (FARIAS, 2007).

3.6.2.1. Utilização de Promotores em catalisadores de ferro

Promotores são substâncias que quando adicionadas em pequenas quantidades na preparação do catalisador, ocasionam melhorias nas suas propriedades catalíticas (RODRIGUES, 2011). Os catalisadores de ferro fazem uso de um promotor alcalino, álcalis do grupo I, para atingir elevada atividade e estabilidade (SCHULZ, 1999). O efeito do potássio sobre a atividade em catalisadores de ferro suportados é mais significativo quando comparados com catalisadores de ferro precipitados devido ao efeito de dispersão no suporte (MA et al., 2007). Os catalisadores de ferro suportado promovidos com potássio e combinados com diferentes promotores estruturais têm efeitos catalíticos variados. Por outro lado, a difusão de superfície dos reagentes e intermediários (chamado transbordamento) entre as regiões de metal e o suporte ou promotores estruturais, podem melhorar aparentemente a atividade catalítica e seletividade (ZHANG et al. 1997; LOANNIDES et al., 1993).

Dois metais estão normalmente presentes nos catalisadores de ferro, o potássio e o cobre. Esses metais devem ser incorporados pela técnica de impregnação ao catalisador de ferro com uma solução aquosa do sal apropriado. O potássio atua na atividade e seletividade do produto do catalisador. O cobre tem influência significativamente na velocidade com que o catalisador de ferro alcança a máxima atividade, mas há controvérsia acerca do seu impacto em outras propriedades sobre o catalisador (DAVIS, 2003).

Embora o potássio melhore a atividade da reação de SFT na fração de produtos pesados (graxas), elevadas quantidades deste promotor podem cobrir uma

grande área da superfície do catalisador de ferro, resultando num efeito limitado do mesmo ou até mesmo na diminuição da conversão da síntese de Fischer-Tropsch (Luo *et al.*, 2003).

3.7. Utilização de suportes

Inicialmente concebido para apenas servir como uma matriz inerte sobre a qual seria disperso o metal ativo ou mesmo apenas para conferir um aumento na resistência mecânica, atualmente o desenvolvimento de suportes que promovam uma interação com as fases metálicas e consequente melhoria no desempenho do catalisador é um desafio para os pesquisadores. Nos últimos anos tem sido proposta a utilização de catalisadores a base de ferro em fase sólida, podendo ser empregado óxidos de ferro puros ou impregnados em matrizes sólidas (GONÇALVES, 2009). A avaliação e a influência do suporte, em relação à área superficial e ao tamanho de poros evidencia que elevadas áreas e estruturas mesoporosas favorecem a reação de SFT, dado o fato de permitirem maior dispersão do metal e acesso dos reagentes e produtos aos poros do catalisador (GRIBOVAL-CONSTANTA *et al.*, 2002).

Estudos sobre o uso de diferentes suportes (OLIVEIRA, 2013) utilizados como promotores estruturais combinados com potássio em catalisadores de ferro têm sido relatados; Os resultados indicam que promotores estruturais afetam o efeito promocional químico do potássio. Do ponto de vista da carburação, o potássio combinado com Al_2O_3 é mais eficiente em relação ao K-ZSM-5. Do ponto de vista da conversão de CO, K- Al_2O_3 também é mais eficaz comparado ao K- SiO_2 . Quanto à conversão de H_2 , o K-ZSM-5 é mais eficiente, enquanto o K- Al_2O_3 tem menor eficiência no início da reação e o K- SiO_2 no final. Do ponto de vista da seletividade a hidrocarboneto, K- SiO_2 é mais eficaz comparado ao K-ZSM-5. Os diferentes efeitos do potássio com diferentes promotores estruturais na atividade e seletividade dos catalisadores indicam uma interação complexa entre potássio e promotores estruturais.

3.7.1. Peneiras moleculares

As peneiras moleculares são materiais sólidos microporosos com a propriedade de adsorver moléculas seletivamente. Originam uma família de

materiais porosos com estrutura rígida formada por canais e cavidades de dimensões bem definidas. Em virtude de suas características estruturais, esses materiais têm como propriedades capacidade de adsorção reversível, troca iônica e difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino (GIANETTO, 1990).

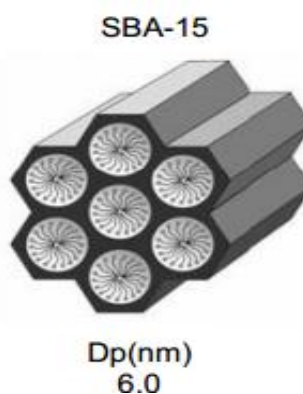
As peneiras moleculares têm atraído a atenção de pesquisadores devido a seu vasto potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas como membrana de separação, catalisadores heterogêneos, membranas para reator catalítico, sensor químico, dispositivo eletrônico, isolante, entre outros (HWANG et al., 2003).

A partir da descoberta dos materiais mesoporosos chamados de família M41S, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação em diversos campos. Entre eles, a sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada, SBA (Santa Barbara Amorphous). Um exemplo típico desses mesoporosos é o SBA-15 (JUNG et al., 2004).

3.7.1.1. Peneira molecular SBA-15

A SBA-15 é uma nova classe de silicato mesoporoso que foi sintetizado primeiramente por ZHAO et al, 1998. Essa sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada possui uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial, em torno de 800 m²/g (ZHOLOBENKO et al., 2008). Esse material apresenta uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparado aos materiais pertencentes à família M41S, devido à maior espessura das paredes de seus poros (REZA et al., 2009 et al., TAVASOLI, et al., 2008, SHAN et al., 2009). Na Figura 9 é apresentado um esquema ilustrativo da espessura dos poros da SBA-15.

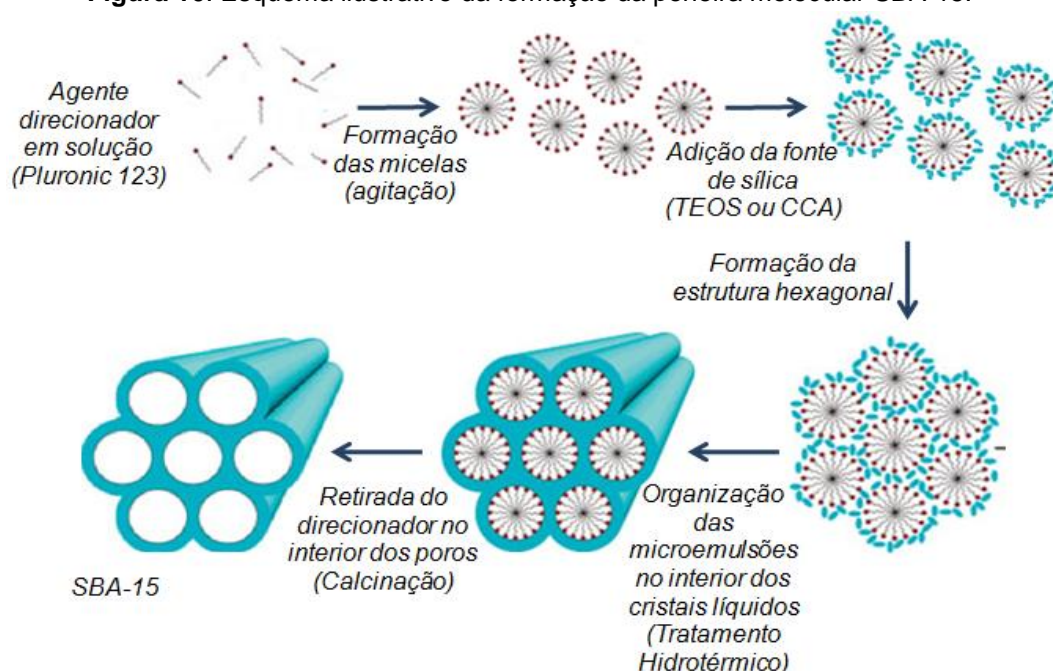
Figura 9. Esquema ilustrativo da espessura dos poros da SBA-15.



Fonte. RODRIGUES (2011).

O material mesoporoso denominado SBA-15 é sintetizado convencionalmente utilizando-se como surfactante o copolímero tribloco Pluronic PEO-PPO-PEO (P123–Aldrich) e o Tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de Sílica. Os copolímeros triblocos consistem de um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos laterais de polioxietileno (PEO) (ZHOLOBENKO et al., 2008; ZHAO et al., 1998). Os copolímeros em bloco apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas e podem ser usados para sintetizar uma variedade de diferentes materiais mesoporosos ordenados com tamanhos de poros maiores, sob condições fortemente ácidas, onde as unidades PEO e as espécies catiônicas de sílica interagem para formar as mesoestruturas organizadas (ZHOLOBENKO et al, 2008). Na Figura 10 é apresentado o mecanismo de formação da peneira molecular SBA-15 via síntese hidrotérmica.

Figura 10. Esquema ilustrativo da formação da peneira molecular SBA-15.



Fonte. Adaptado pelo autor.

3.7.1.1.2. Utilização de Fontes Alternativas de Sílica

Diante da necessidade de novas rotas de produção de peneiras moleculares, a cinza da casca de arroz, produto de resíduos sólidos da indústria de geração de energia, mostra-se promissora como subsídio à síntese de materiais mesoporosos. A sílica na casca de arroz é amorfa e transforma-se em sílica cristalina quando aquecida a altas temperaturas (REAL, 1996; CHANDRASEKHAR, 2003).

Em termos de valores produzidos, para cada tonelada de arroz em casca, 23% correspondem a casca, e 4% correspondem a cinzas. Após a queima da matéria orgânica contida na casca de arroz sobra a cinza de difícil degradação, contendo aproximadamente de 95 a 98% de sílica no estado amorfo. O processo de queima leva sempre à obtenção de sílica, cuja coloração varia de cinzenta a preta dependendo do teor de impurezas inorgânicas e carbono presentes (KRISHNARAO, 2001).

A temperatura e o tempo de queima são importantes fatores que definem o teor de sílica amorfa e/ou cristalina presente na cinza da casca de arroz. O reaquecimento da cinza para remoção do carbono por períodos de tempo e temperatura relativamente longos provoca a cristalização da sílica amorfa (COOK, 1986). Segundo Nakata et al. (1989), o potássio e o sódio contidos na cinza da casca de arroz aceleram tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da cristobalita por baixarem o ponto de fusão do material. A temperatura de queima deve manter-se entre 600-700°C para a cinza se apresentar amorfa e reativa (BOATENG E SKEETE, 1990).

Geralmente são utilizados os ácidos clorídrico e sulfúrico na realização do tratamento químico da casca para retirada de contaminantes. Este tratamento favorece a obtenção de cinzas com elevado teor de sílica (até 99%), brancas e em estado amorfo, com área superficial entre 260 e 480 m²/g (SOUZA *et al.*, 2000; REAL *et al.*, 1996; KRISHNARAO *et al.*, 2001; NA *et al.* 2010; LIU *et al.*, 2011; AN *et al.*, 2011; SIMANJUTAK *et al.*, 2013).

3.8. Modelagem cinética da reação de Fischer tropsch

A escolha do processo utilizado para a determinação dos parâmetros cinéticos depende de vários fatores. Assim, se a reação é simples e elementar, pode-se acompanhar apenas a variação de concentração ou de uma propriedade física proporcional à concentração durante a própria reação, em um reator batelada ou contínuo. Então, podem-se determinar os parâmetros cinéticos da reação com o auxílio de modelos cinéticos, sob a forma integral ou diferencial. Portanto, no caso do reator batelada, operando a volume constante, pode-se acompanhar a concentração ou a pressão total com o tempo. No reator contínuo acompanha-se a

concentração local ou média, em função do tempo espacial ou tempo de residência. Nas reações não-elementares e complexas, o acompanhamento da concentração dos produtos intermediários com o tempo depende de técnicas especiais (SCHMAL, 1982).

A modelagem da Síntese de Fischer-Tropsch (STF) é uma tarefa multidisciplinar, onde se requer conhecimentos sobre preparo de catalisador, cinética da reação, termodinâmica, fluidodinâmica e da resolução numérica do sistema de equações resultantes da modelagem matemática (SAXENA et al., 1986). Para se obter um melhor desempenho do processo STF, o modelo cinético abrangente precisa descrever o consumo de CO adequado e apresentar uma consistência com a distribuição dos produtos (CHANG et al., 2007).

A modelagem cinética convencional leva a um grande número de coeficientes de taxa a serem determinados. Devido a esta complexidade, geralmente por causa da análise química incompleta, o modelo cinético de determinados processos tem sido muitas vezes baseados em sistemas reacionais constituídos por um pequeno número de reações entre os pseudos-componentes ou entre agrupamentos de espécies, algumas vezes definido mais pela semelhança entre propriedades físicas do que por características químicas (FROMENT, 1990).

Vários modelos foram propostos para a síntese de Fischer Tropsch (VANNICE, 1975; HUFF e SATTERFIELD, 1984; VAN DER LAAN e BEENACKERS, 2000; KEYSER et al., 2000). O ponto comum destes modelos é que expressão da taxa de formação do monômero é assumida como o passo determinante da velocidade da reação, e as reações de polimerização da SFT são ignoradas até certo ponto, não sendo capazes esses modelos, de descrever todo processo (SCHULZ e CLAEYS, 1999).

Do ponto de vista da cinética de distribuição de produtos para a STF, no qual é proposto um mecanismo de polimerização, um dos problemas mais importantes a ser levado em consideração é o desvio da clássica distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esse fato é explicado pelas sucessivas reações secundárias de readsorção das olefinas (CHANG et al., 2007).

Em catalisadores de ferro, modelos propostos (ZIMMERMAN et al., 1992; NOWICKI et al, 2001; SCHULZ e CLAEYS, 1999) sugerem que existem dois tipos de sítios locais ativos; um para a formação de produtos, incluindo as n-parafinas e α -olefinas, e o outro para as reações secundárias das α -olefinas. Como complemento

destes modelos modificados, propriedades não intrínsecas da STF, como exemplo, o aumento da solubilidade das α -olefinas com o aumento do número de carbono, são abordadas como possíveis causas do desvio da distribuição ASF.

Modelos puramente cinéticos trazem matrizes de coeficientes estequiométricos entre os produtos e as respectivas reações (WGS e SFT) para facilitar a determinação dos valores desses coeficientes e então resolver o sistema de equações. O referido sistema é resolvido somente para os componentes CO, H₂, H₂O, CO₂ e a concentração de sítio hipotética; todas as demais taxas são determinadas a partir dessas quatro primeiras. Modelos dessa natureza podem ser resolvidos por métodos de resolução de sistemas de Equações Algébricas não-lineares (BOTAIO et al., 2007).

Beenackers et al. (2000) estudaram a cinética da reação de Fischer Tropsch utilizando catalisadores comerciais do tipo Fe-Cu-K-SiO₂, em experimentos com variação de pressão, velocidade espacial, razão de gás de síntese, em temperatura constante. As taxas de reações, determinadas pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, foram originadas de um detalhado conjunto de possíveis mecanismos de reações a partir do mecanismo do carvão para a formação do hidrocarboneto e do mecanismo de formação para a reação "Water Gas Shift", totalizando 14 modelos para a reação de Fischer-Tropsch e dois para a reação de "Water Gas Shift", ajustados aos dados experimentais. Foi possível concluir que a reação de STF foi controlada pela formação do monômero através da hidrogenação do CO adsorvido. Por outro lado, a formação do CO₂ foi determinada pela formação de uma espécie intermediária do CO adsorvido e água dissociada. Simulações dos modelos mostraram boa convergência com os dados experimentais.

Chang et al. (2007) estudaram a cinética detalhada da reação de STF conduzida sobre o catalisador Fe/Cu/K/SiO₂ industrial em um reator de tanque agitado ao longo de uma ampla gama de condições de reação. Com o pressuposto de que as olefinas primárias podem voltar a entrar no crescimento da cadeia de carbono em sítios ativos separados, o modelo cinético baseado no mecanismo alquênico para STF, considerando também o mecanismo de WGS, pôde prever a taxa de consumo de CO, apresentando consistência com produtos formados, obtidos experimentalmente.

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO, 2014

*Avaliação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e
Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch*

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Ativação térmica e ácida da casca de arroz

4.1.1. Materiais

- Cascas de arroz (Origem – Caicó, Rio Grande do Norte)
- Ácido clorídrico (Cinética Reagentes e Soluções)

4.1.2. Metodologia

A casca de arroz foi submetida aos tratamentos térmico e ácido, segundo metodologia descrita por Lima (2012). O tratamento térmico é um processo utilizado para separar a sílica de compostos orgânicos da casca do arroz. O tratamento ácido é um processo utilizando para eliminar impurezas da cinza da casca de arroz.

As cascas de arroz, previamente lavadas em água corrente, foram postas em forno mufla a temperatura de 600°C, em patamares de elevação de 100°C, por um período de 4 horas na temperatura final. As cinzas da casca de arroz, obtidas pelo tratamento térmico, foram tratadas com ácido clorídrico de concentração 1M, na temperatura de 100°C e sob agitação, em um tempo de contato de 2 horas e razão de cinzas de casca arroz/volume de solução de 25g/500mL. O material foi seco em estufa por 12 horas a temperatura de 60°C. As cinzas obtidas podem ser visualizadas na Figura 11.

Figura 11. Cinzas da Casca de Arroz.



Fonte. Adaptado pelo autor.

4.2. Síntese da peneira molecular SBA-15 utilizando as fontes de sílica CCA e TEOS

4.2.1. Materiais

- Agente direcionador: copolímero tribloco Pluronic P123 [poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$] (Sigma-Aldrich)
- Fontes de sílica: Tetraortosilicato (TEOS - Sigma-Aldrich) e cinzas da casca de arroz (CCA).
- Ácido clorídrico (HCl – F. Maia Gold)
- Água destilada

4.2.2. Metodologia

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada segundo o método hidrotérmico proposto por Zhao et al. (1998), adaptado por Rodrigues (2012).

Na síntese, 10g do copolímero tribloco Pluronic® 123 [poli- (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno)] $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, foram dispersos em 30g de água destilada. Foram acrescentados à solução, sob agitação e temperatura de 35°C, 350ml de HCl 2M, de modo a se obter uma homogeneização da mistura. Posteriormente, adicionou-se 21g da fonte de sílica [tetraetilortosilicato (TEOS) ou cinzas da casca de arroz, em sínteses distintas], levando a formação de um gel reativo de composição molar 1,0 Fonte de Sílica: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H₂O. A mistura foi mantida sob agitação, na temperatura de 35°C por 24 horas, e pH em torno de 1, com a finalidade de se obter um gel homogêneo; Este gel foi transferido para um cadinho de teflon e inserido em uma autoclave de aço inoxidável (80ml de capacidade), disposta na Figura 12. A amostra foi acondicionada em estufa por 48 horas, previamente aquecida a 100°C.

Figura 12. Autoclave utilizada na síntese da SBA-15.



Fonte. Adaptado pelo autor.

4.2.3. Tratamento térmico para retirada do direcionador (Calcinação)

Os materiais obtidos foram calcinados em forno mufla com o intuito de favorecer a desobstrução do sistema de poros da peneira molecular SBA-15, beneficiada pela retirada do direcionador Pluronic P123. As amostras foram submetidas a 550°C de temperatura por 5 horas, partindo da temperatura ambiente, sob taxa de aquecimento de 10°C/min. A peneira molecular SBA-15CCA obtida pode ser visualizada na Figura 13.

Figura 13. SBA-15CCA.



Fonte. Adaptado pelo autor.

4.3. Preparação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15 e Fe/Cu/K/SBA-15CCA

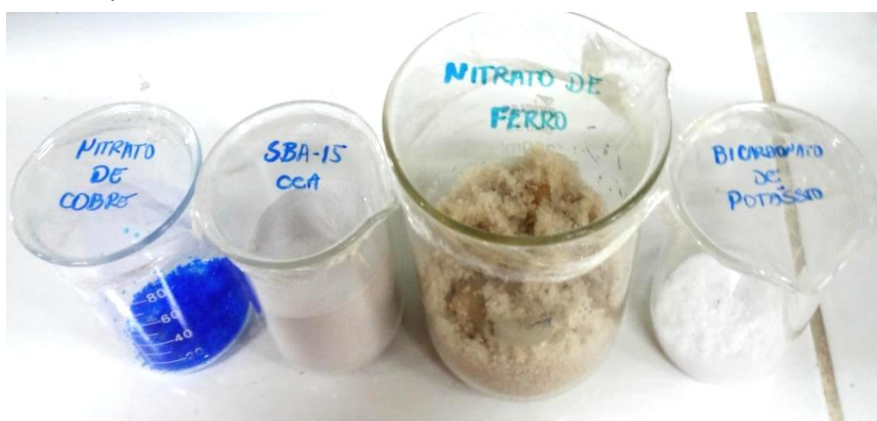
4.3.1. Materiais

- SBA-15TEOS e SBA-15CCA
- Nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Vetec)
- Nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Vetec)
- Bicarbonato de potássio (KHCO - Synth)

4.3.2. Impregnação dos metais

Na preparação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA, adotou-se o método de impregnação dos metais por via úmida. Os catalisadores foram preparados em base molar $100\text{Fe}/5\text{Cu}/18\text{K}/139\text{SiO}_2$, utilizando nitrato de ferro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de cobre trihidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e bicarbonato de potássio KHCO_3 , como fontes metálicas e SBA-15 como fonte de sílica. Na Figura 14 estão dispostos os materiais precursores do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA.

Figura 14. Materiais precursores dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA.

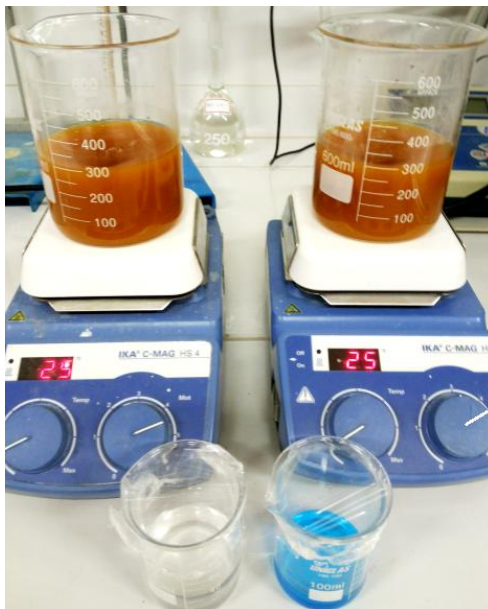


Fonte. Adaptado pelo autor.

123,32g de nitrato de ferro foram dissolvidos em água destilada. A solução foi posta sob agitação em um agitador magnético com aquecimento C-MAG HS 4 IKA a temperatura ambiente, a qual foram adicionados 26,25g de SBA-15. Uma solução contendo 3,8g de nitrato de cobre em água destilada foi preparada, como também uma solução contendo 5,67g de bicarbonato de potássio em água destilada. Atingida

a homogeneização da mistura contendo o nitrato de ferro e a SBA-15, adicionou-se as soluções preparadas de nitrato de cobre e bicarbonato de potássio. O sistema utilizado pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 15. Sistema utilizado na impregnação dos metais ferro, cobre e potássio nas peneiras moleculares SBA-15TEOS e SBA-15CCA.



Fonte. Adaptado pelo autor.

Após 30 minutos sob agitação, a mistura foi acondicionada em estufa a 60°C durante 24 horas para secagem do material. O material obtido pode ser visualizado na Figura 16. O mesmo procedimento foi efetuado para impregnação dos metais na peneira molecular SBA-15, sintetizada com TEOS como fonte de sílica.

Figura 16. Catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA após secagem em estufa.



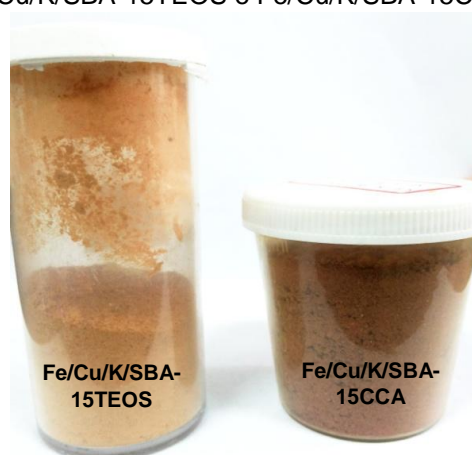
Fonte. Adaptado pelo autor.

4.3.3. Tratamento térmico dos catalisadores (Calcinação)

Após a secagem os catalisadores foram submetidos à calcinação. Dados da literatura (UNMUTH et al., 1980) mostram que em temperaturas superiores a 200°C, o nitrato de ferro se decompõe liberando NO_x e os cátions Fe^{3+} são convertidos em Fe_2O_3 .

O processo de calcinação foi conduzido em atmosfera de ar sintético segundo um procedimento em três estágios. Inicialmente a amostra foi submetida, a partir da temperatura ambiente, a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ até 100°C, permanecendo neste patamar por 10min, seguida por uma nova taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ até atingir 300°C. O catalisador permaneceu nessa temperatura durante 5h. Com este procedimento de calcinação, ocorreu a decomposição dos íons nitratos sendo convertidos em óxidos. Na Figura 17 é apresentado o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA após processo de calcinação.

Figura 17. Catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA pós-processo de calcinação.



Fonte. Adaptado pelo autor.

4.4. Caracterização

4.4.1. Difração de raios X (DRX)

As amostras da SBA-15 CCA, do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA e das amostras do catalisador utilizado na síntese de Fischer-Tropsch foram analisadas por difração de raios X, onde utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ variando de acordo com a amostra. Os ensaios foram realizados no

Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.4.2. Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Utilizou-se um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 acoplado a um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS). O procedimento de análise consistiu na preparação de aproximadamente 5 mg de amostra dispersa em 5 ml de acetona e homogeneizada manualmente. Com o auxílio de um conta-gotas, uma gota da amostra foi depositada sobre a superfície de um porta-amostra. Em seguida, o porta-amostra contendo a amostra a ser analisada foi submetido a uma metalização, em um metalizador modelo SC-701 e marca Sanyu Electron para ser recoberto por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para a análise. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.4.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas em um equipamento de RTP com medidas obtidas utilizando-se uma mistura redutora contendo 1,5% de H₂ em Ar, com uma vazão de 30 ml.min⁻¹, utilizando argônio de alta pureza como gás de referência na mesma vazão. O consumo de hidrogênio foi monitorado com um detector de condutividade térmica (DCT) de alta sensibilidade. Os catalisadores foram aquecidos de 100 até 800°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para se registrar o perfil de RTP. As análises foram realizadas no

Laboratório de Catálise e biocombustíveis do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

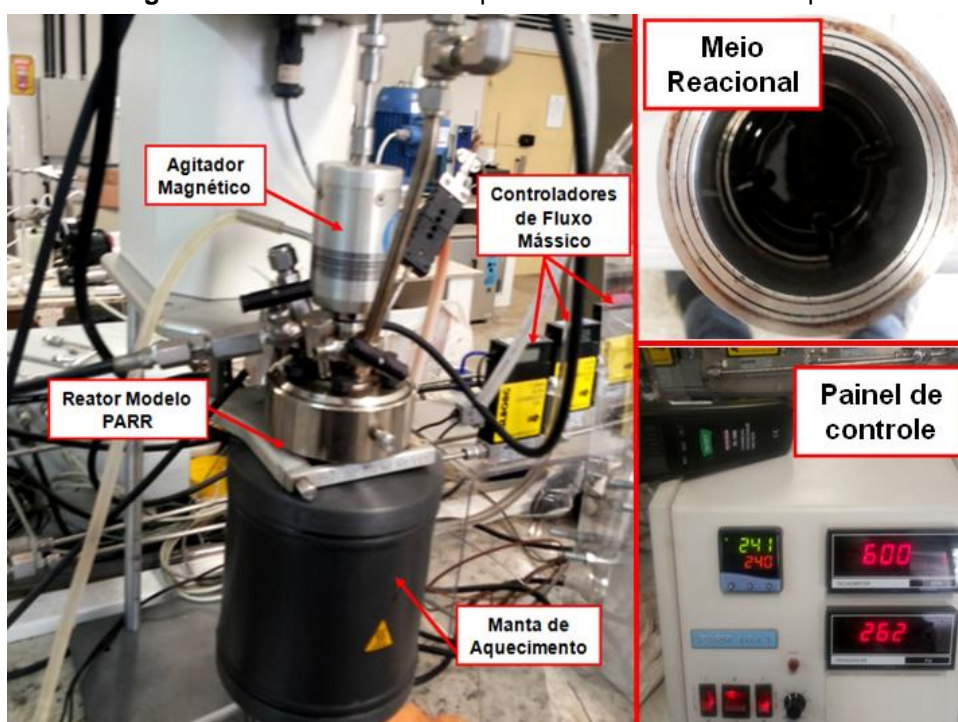
4.4.5. Adsorção Física de Nitrogênio (BET)

As características texturais foram avaliadas pelas isotermas de adsorção-desorção de N_2 a -196°C usando um equipamento da marca Micromeritics ASAP 2020 numa faixa de pressão relativa (p/p_0) variando entre 0,02 a 1,0. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.5. Síntese de Fischer-Tropsch

As reações de síntese de Fischer-Tropsch foram realizadas em um reator de leito de lama (modelo PARR) envolvido em uma manta térmica, mostrado na Figura 18, alimentado com 3 g de catalisador e 150 mL de hexadecano, utilizado com fase líquida inerte. Em seguida, foram adicionados os gases CO e H_2 nas proporções $H_2:CO$ de 2:1 (primeira corrida) e de 2:1(segunda corrida), em fluxo gasoso em batelada regido pela lei dos gases ideais, alimentado através de controladores de fluxo mássico.

Figura 18. Sistema reacional para síntese de Fischer-Tropsch.



Fonte. Adaptado pelo autor.

O sistema de agitação do reator é de acoplamento magnético, permitindo a recirculação da fase gás através do leito de lama, ajustado para 760 rpm. As temperaturas e pressões nos testes foram fixadas em 240°C e 10 atm, respectivamente.

Os catalisadores foram ativados *in situ*. Depois de alcançada a temperatura de reação, a síntese transcorreu por um período de 4 horas, e seus produtos gasosos foram analisados em linha, utilizando-se um cromatógrafo a gás (*Thermos Ultra*). Amostras da fase líquida foram retiradas após resfriamento do reator e também analisadas por cromatografia. A análise cromatográfica utilizou uma coluna de detectores de condutividade térmica (TCD) e outra de ionização em chama (FID). Na análise cromatográfica, os resultados dos produtos gasosos e líquidos, formados na síntese de Fischer-Tropsch, são identificados separadamente, com normalização posterior das frações dos hidrocarbonetos produzidos.

4.6. Catalisadores Pós-síntese de Fischer-Tropsch

As amostras utilizadas dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA foram recuperadas por filtração; o meio reacional contendo líquidos (produtos e hexadecano utilizado como inerte) e a fase sólida (catalisador) foi posto em filtração sob pressão atmosférica. A fase retida foi seca em estufa e calcinada a 600°C em forno mufla durante 4 horas para retirada dos compostos orgânicos remanescentes na estrutura do catalisador. As amostras podem ser vistas por meio da Figura 19.

Figura 19. Catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA pós-síntese de Fischer-Tropsch.



Fonte. Adaptado pelo autor.

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO, 2014

*Avaliação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e
Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch*

CAPÍTULO 5

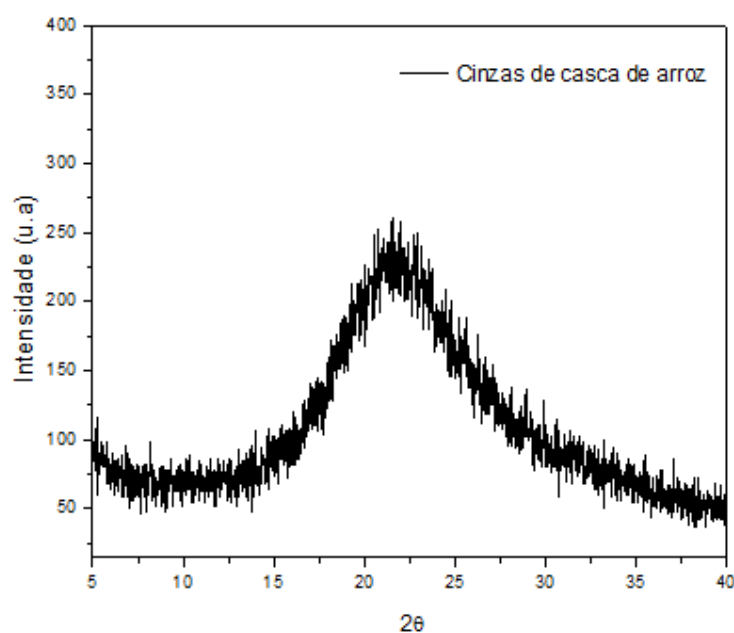
5. RESULTADOS

5.1. Cinzas da Casca de Arroz (CCA)

5.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 20 está apresentado o padrão de difração de raios X da cinza da casca de arroz após tratamento térmico e ácido.

Figura 20. Difratograma de raios X da cinza da casca de arroz.



Fonte. Adaptado pelo autor.

A sílica presente na cinza manteve-se predominantemente amorfa. Um pico difuso em torno de 22° começa a se evidenciar indicando a presença de sílica amorfa na forma de cristobalita desordenada (HAMAD e KHATTAB, 1981). O fenômeno de cristalização não foi evidenciado devido às temperaturas aplicadas terem sido inferiores a 800°C, que segundo Kapur (1985) e Nakata (1989), é a temperatura mais provável para início da cristalização da sílica presente na CCA.

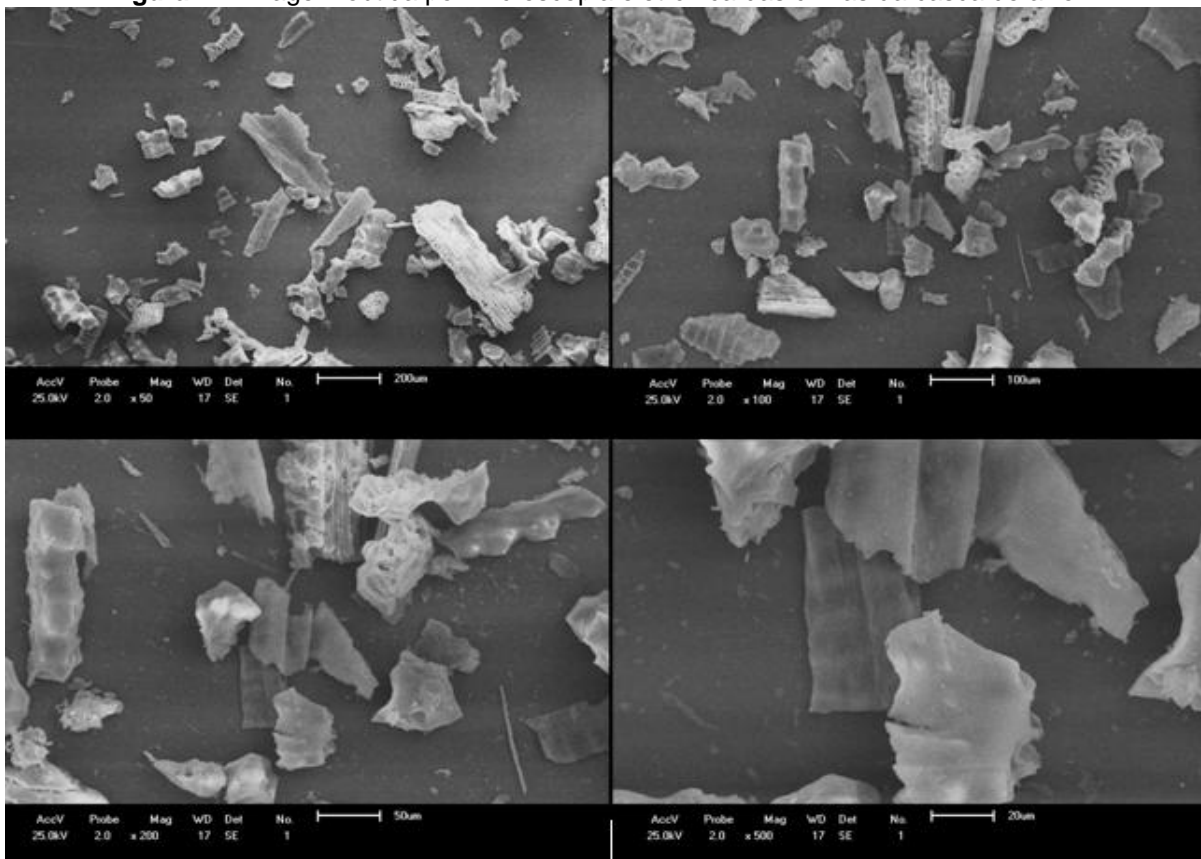
Houston (1972) em seus estudos classificou a coloração da CCA em função do teor de carbono presente. Assim, as cinzas de coloração preta possuem alto conteúdo de carbono, as de coloração acinzentada possuem baixo conteúdo de carbono, e as de coloração branca ou levemente rosadas são isentas de carbono. A

CCA está na faixa de levemente acinzentada à branca, o que a caracteriza como sendo um material com baixo teor de carbono remanescente em sua composição.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 21 estão dispostas as imagens de microscopia eletrônica de varredura das cinzas da casca de arroz em diferentes ampliações.

Figura 21. Imagem obtida por microscopia eletrônica das cinzas da casca de arroz.



Fonte. Adaptado pelo autor.

Verifica-se por meio das imagens micrográficas apresentadas na Figura 21 que a sílica obtida a partir dos tratamentos, térmico e ácido, aplicados na casca de arroz, apresenta partículas de formato alongado e com folhas contorcidas; é visível também o detalhe da ondulação de epidermes externas em regiões de áreas mais densas. Nas regiões internas, verifica-se a formação de uma estrutura celular e porosa conhecida como esqueleto de sílica, resultante da remoção da lignina e celulose durante a queima (JAMES et al., 1985). A concentração de sílica tende a ser maior na epiderme externa devido a esse espaçamento ocasionado pela retirada de compostos orgânicos da estrutura da casca.

As dimensões e contorções das folhas de sílica verificadas na Figura 21 são de menores intensidades quando comparadas a micrografias de cinzas de casca de arroz obtidas por tratamento térmico em trabalhos anteriores (DELLA et al., 2005). Possivelmente, a desarticulação da sílica em dimensões menores e mais planas deve-se ao fato da quebra dessas estruturas decorrente do tratamento ácido, gerando assim, sílica particulada.

5.1.3. Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os resultados da análise química da SiO_2 obtida a partir das cinzas da casca de arroz estão descritos na Tabela 03.

Tabela 03. Composição química das cinzas da casca de arroz.

Amostra	SiO_2 (%)	Outros (%)
Cinzas da Casca de Arroz	96,2	3,8

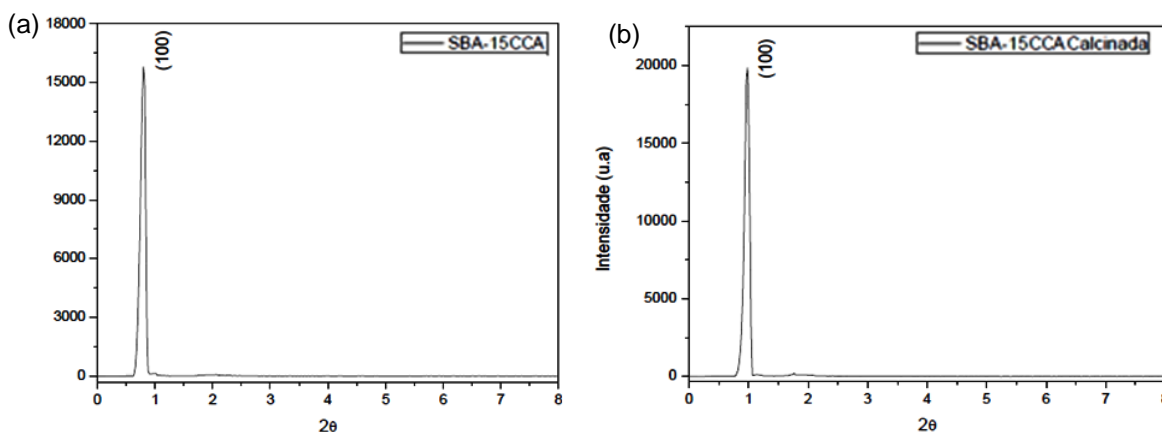
Essa comprovação faz da cinza da casca de arroz, um material promissor a ser utilizado na síntese de peneiras moleculares, visto que a composição desse tipo material é basicamente de sílica. Assim, as cinzas da casca de arroz podem ser utilizadas como fonte de sílica na preparação da SBA-15.

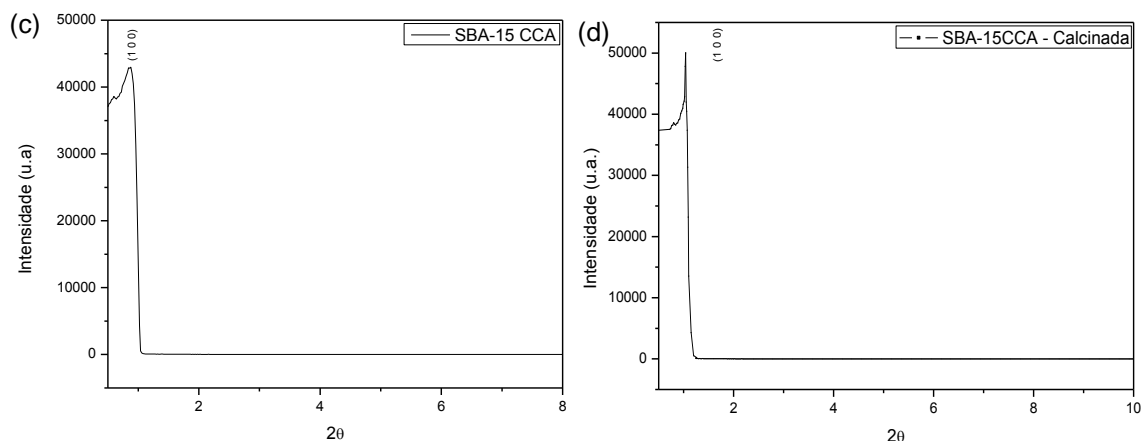
5.2. SBA-15TEOS e SBA-15CCA

5.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 22 são apresentados os resultados de difração de raios X da peneira molecular SBA-15TEOS, (a) e (b), e SBA-15CCA, (c) e (d), antes e após calcinação.

Figura 22. Difratomogramas de raios X da peneira molecular SBA-15TEOS (a) Sintetizada e (b) Calcificada e SBA-15CCA (c) Sintetizada e (d) Calcificada.





Fonte. Adaptado pelo autor.

Pode ser observado o padrão de formação da estrutura característicos de uma simetria hexagonal bidimensional $p6mm$ típica da SBA-15, e semelhante aos padrões observados por Zhao et al. (1998). O pico principal de difração, com índice de Miller igual a (1 0 0), referente aos planos cristalinos, característico desse tipo de material, pode ser observado pelo difratograma.

Na Tabela 04 são apresentados os valores do parâmetro mesoporoso (a_0), dos ângulos 2θ , com suas respectivas distâncias interplanares no plano (hkl) para as amostras da SBA- 15 antes e após calcinação.

Após a retirada do direcionador pela calcinação, verifica-se que a estrutura da SBA-15 foi mantida, caracterizada pelos picos correspondentes à fase hexagonal, preservados em ambas as peneiras moleculares sintetizadas com fonte de sílica distintas. Observa-se também que tanto para a SBA-15TEOS como para a SBA-15CCA calcinadas, ocorreu um aumento na intensidade dos picos de difração e deslocamento para maiores ângulos. Segundo Rodrigues (2011) Isso ocorre devido a retirada do direcionador que ocasiona uma instabilidade estrutural e química no sistema poroso. Com a ausência do preenchimento orgânico, que funcionava como um pilar para estrutura, ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna dos poros, que favorece o sistema a contrair-se fisicamente. Assim, há um aumento no ordenamento do sistema poroso e contração do parâmetro de rede, verificados na Tabela 04, caracterizado pelo aumento da intensidade dos picos e seus deslocamentos para valores de ângulos maiores.

Tabela 04. Valores dos ângulos 2θ , suas respectivas distâncias interplanares e os parâmetros mesoporosos (a_0) para o plano (1 0 0) da SBA-15TEOS e SBA-15CCA.

Amostra	2θ	(hkl)	d(hkl) (Å)	a_0 (nm)
SBA-15TEOS (sintetizada)	0,87	1 0 0	101,54	11,7
SBA-15CTEOS (calcinada)	1,02	1 0 0	86,61	10,0
SBA-15CCA (sintetizada)	0,84	1 0 0	105,21	12,1
SBA-15CCA (calcinada)	0,94	1 0 0	93,98	10,8

Os resultados de distância interplanar (2θ) e raio ao centro do poro (a_0) indicam a formação da fase hexagonal que caracteriza as amostras da SBA-15. De acordo com Zhao et al. (1998), os parâmetros de cela unitária aumentam com a temperatura de envelhecimento e com o tempo de síntese.

5.2.2. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os resultados de composição química estão descritos na Tabela 05.

Tabela 05. Composição química da SBA-15TEOS e SBA-15CCA antes e após calcinação.

Amostra	SiO ₂ (%)	Impurezas (%)
SBA-15TEOS	94,6	5,4
SBA-15TEOS (Calcinada)	98,6	0,4
SBA-15CCA	97,5	2,5
SBA-15CCA (calcinada)	97,8	2,2

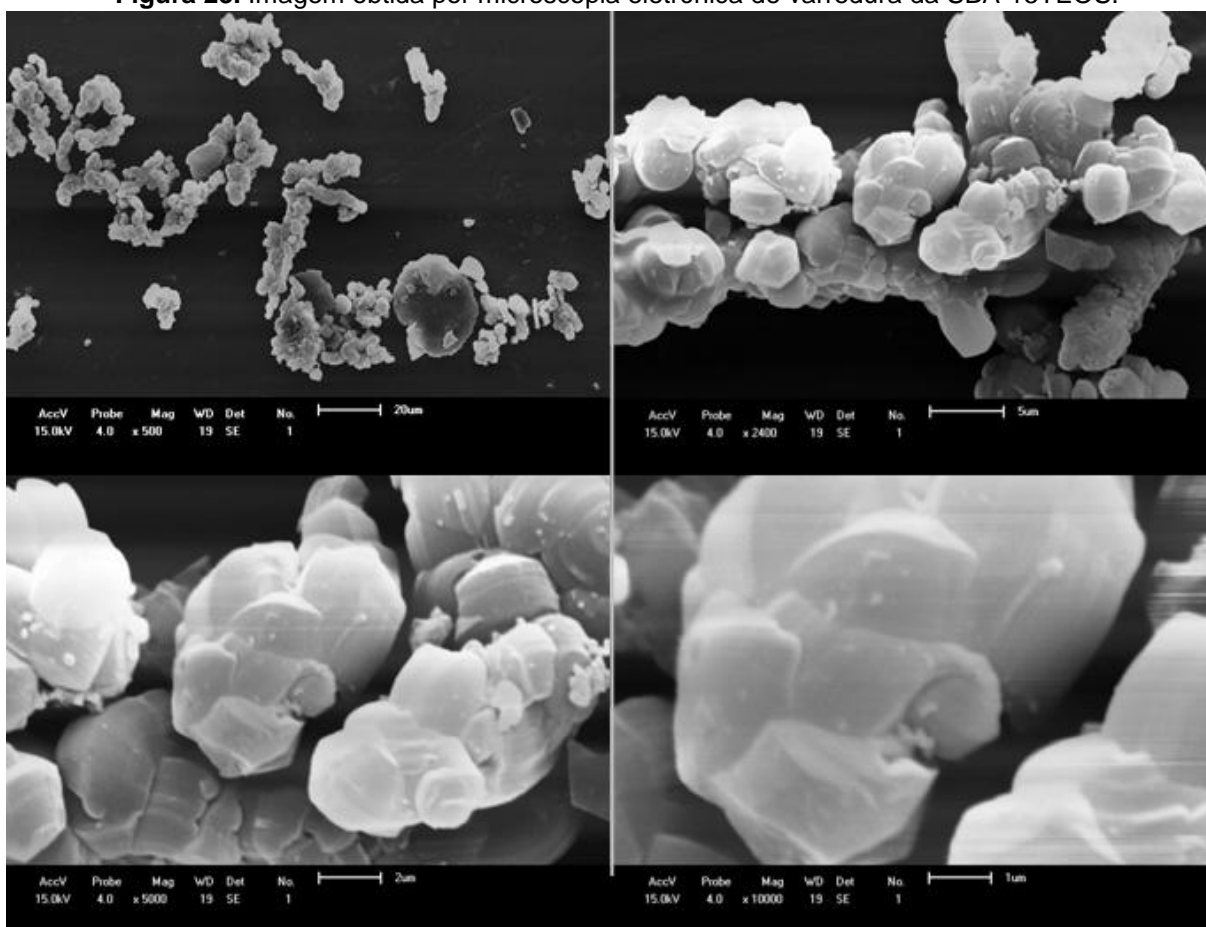
Verifica-se que a peneira SBA-15CCA, antes e após calcinação, apresentaram alto teor de sílica (SiO₂), previstos para esse tipo de material (ZHAO et al., 1998). Há um aumento considerável de 5% no teor de sílica após a calcinação da peneira molecular SBA-15TEOS; esse fato pode ser ocasionado pela fonte (tetraortossilicato), que mesmo sendo de alta pureza, possui em sua fórmula elementos como o oxigênio e o hidrogênio, que em síntese podem gerar compostos que tornam o percentual de sílica inferior ao esperado; porém, após a calcinação, há a eliminação dessas impurezas, tornando a peneira molecular sintetizada com tetraortossilicático composta basicamente de sílica. O mesmo fato não ocorre para a peneira SBA-15CCA; essa baixa variação no teor de sílica pré e pós-calcinação é esperada, visto que a sílica utilizada já passou por tratamentos térmico e ácido,

eliminando assim, impurezas inorgânicas que poderiam diminuir o percentual de sílica na peneira molecular SBA-15CCA. Contudo, ainda há impurezas (2,2%) que não foram possíveis de serem eliminadas com a utilização desses tratamentos.

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 23 são apresentadas as imagens da microscopia da peneira molecular SBA-15TEOS.

Figura 23. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da SBA-15TEOS.

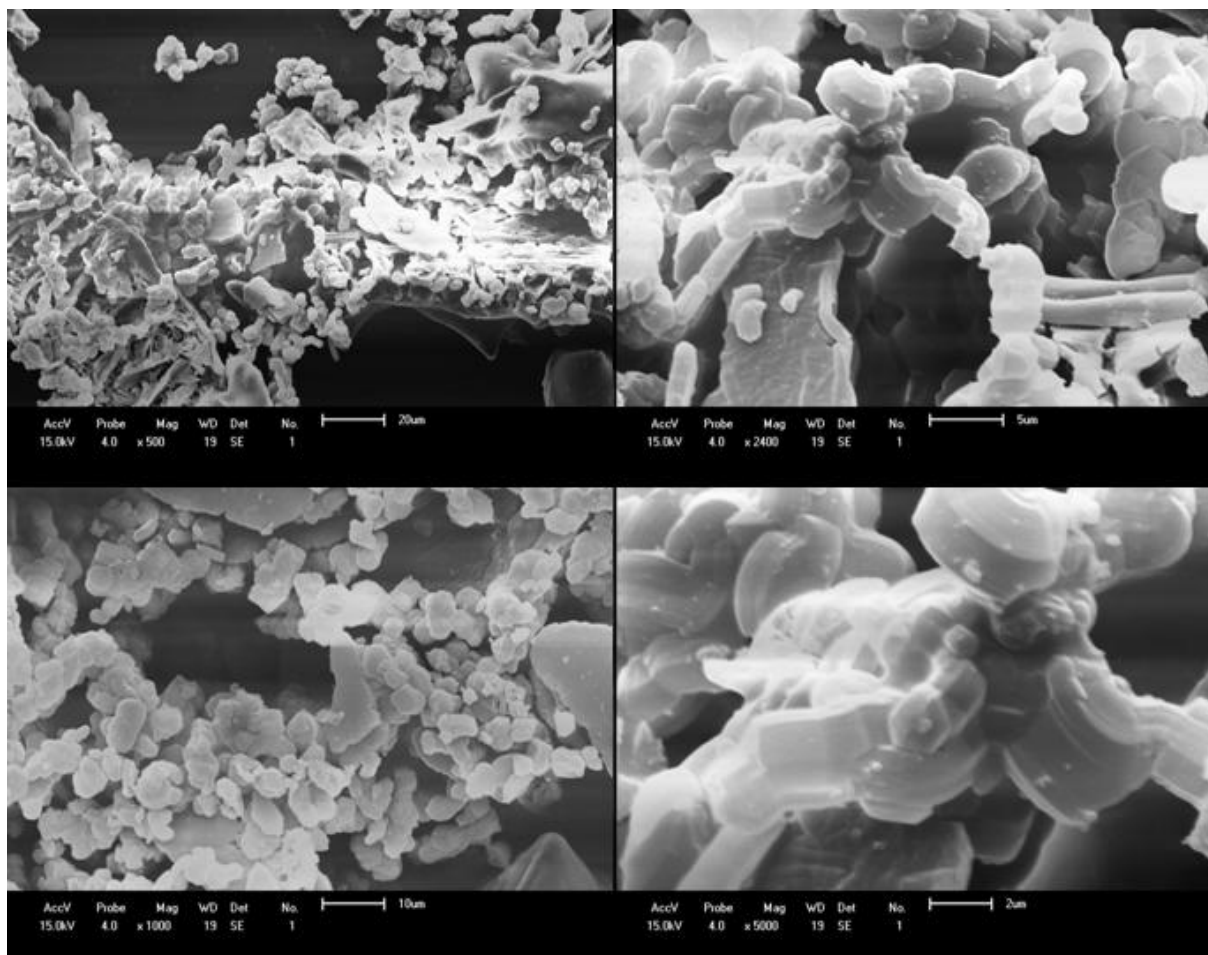


Fonte. Adaptado pelo autor.

Observa-se fibras de sílica com dimensões micrométricas formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas, com morfologia macroscópica tipo vermicular de muitos agregados do tipo corda (ZHAO et al., 1998). Na micrografia da amostra SBA-15TEOS foram observadas partículas não uniformes, com o aspecto de “colares de contas entrelaçados”, estruturas similares as encontradas na literatura (CHAO et al., 2002; KATIYAR et al., 2006), evidenciado a formação da fase correspondente a SBA-15.

Na Figura 24 são apresentadas as imagens da microscopia da peneira molecular SB SBA-15CCA.

Figura 24. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da SBA-15CCA.



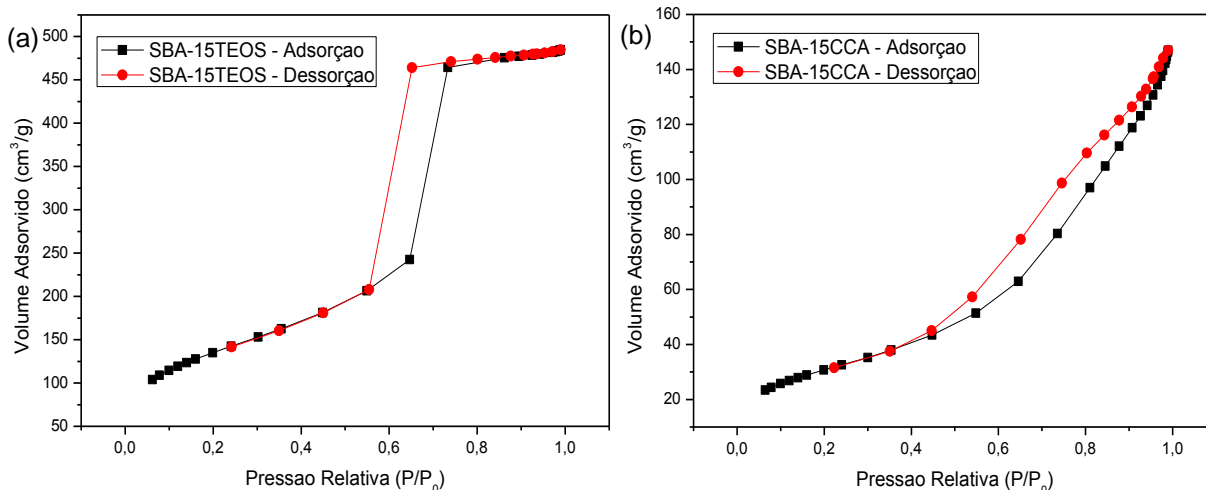
Fonte. Adaptado pelo autor.

Pelas imagens de microscopia podem ser observadas formações de nódulos de sílica em dimensões micrométricas unindo-se uns aos outros por partículas menores, formando colares entrelaçados, característicos da peneira molecular SBA-15. Observa-se também, formações não típicas de SBA-15; o exoesqueleto fibroso, característico da epiderme interna da cinza da casca de arroz, apresenta-se envolto de nódulos micrométricos de SBA-15, evidenciando a presença de sílica de morfologia primária, caracterizada também pela presença de epidermes externas da cinza da casca de arroz. Essas partículas dificultam o processo de formação da peneira molecular pois suas estruturas não se “moldam” ao direcionador orgânico e possivelmente, diminuem a fração de sílica na forma de peneira SBA-15.

5.2.4. Adsorção Física de Nitrogênio (BET)

Na Figura 25 estão apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C referentes às amostras de SBA-15TEOS (a) e SBA-15CCA (b) calcinadas.

Figura 25. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C das amostras de SBA-15TEOS e SBA-15CCA calcinada.



Fonte. Adaptado pelo autor.

Verifica-se por meio das análises de adsorção-dessorção de N₂, isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, constituída por dois ramos verticais durante um intervalo de 0,5 a 0,8 (P/P₀) no eixo das abscissas. Esse comportamento é característico de materiais mesoporosos do qual a SBA-15 faz parte. São observadas três regiões bem distintas; a primeira região caracteriza a adsorção da monocamada ocorrida em pressões relativas mais baixas; a segunda região representa a condensação capilar existente na pressão relativa entre 0,5 e 0,8, característica relacionada a materiais com poros de seção transversal constante, observa-se que nesta região há a formação de histerese; esse fenômeno ocorre devido à diferença nas pressões de saturação da adsorção e da dessorção. A terceira região, em pressão relativas superiores, pode ser atribuída à adsorção das multicamadas da superfície externa (ZHAO et al., 1998; ZHOLOBENKO et al., 2008).

As propriedades texturais obtidas por adsorção Física de N₂ das peneiras moleculares SBA-15TEOS e SBA-15CCA são apresentadas na Tabela 06.

Tabela 06. Propriedades Texturais da SBA-15TEOS e SBA-15CCA.

Amostra	S_{BET} (m²/g)	D_P (nm)	V_P (cm³/g) × 10⁻²	V_{μP} (cm³/g) × 10⁻³
SBA-15TEOS	490	6,0	74,7	9,5
SBA-15CCA	112	7,6	22,3	1,8

Observa-se uma variação significativa de área entre os catalisadores sintetizados com fontes de sílica distintas. Os valores de diâmetro e volume de poro condizem com dados da literatura (RODRIGUES, 2011; ZHAO et al., 1998). De acordo com Thielemann et al. (2011), a área específica da peneira molecular SBA-15 varia entre 400-900 m²/g, o que prova a formação da peneira molecular sintetizada com TEOS; a tentativa de síntese com as cinzas da casca de arroz não é descartada pelo fato de serem evidentes os indícios de formação da peneira molecular, gerando um material com propriedades semelhantes (morfologia, cristalinidade, mesoporosidade, isothermas do tipo IV) ao sintetizado com TEOS, porém com volume de poros inferiores, e decorrente menor área específica.

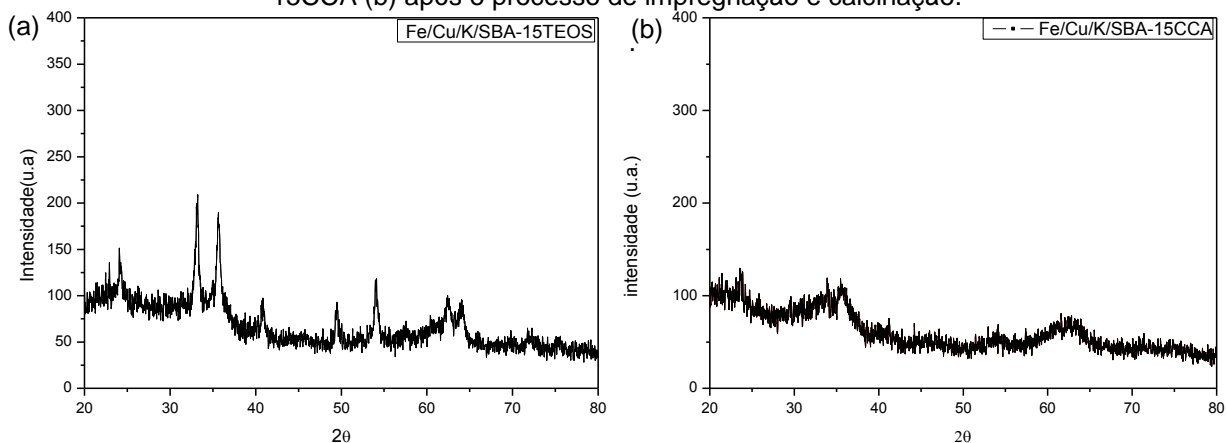
Como suportes para metais, esses materiais obtidos são atrativos, pois proporcionam catalisadores de mesma composição química, mas que se diferem em propriedades físicas, verificada pela variação de área, de morfologia e de estrutura, e que são fundamentais para um estudo sobre a influência dessas propriedades em um sistema reacional catalítico, como a síntese de Fischer-Tropsch.

5.3. Catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/SBA-15CCA

5.3.1. Difração de raios X (DRX)

Na Figura 26 é apresentado o difratograma de raios x, na faixa de 2 θ entre 20° e 80°, dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b) após o processo de impregnação e calcinação.

Figura 26. Difratograma de raios X dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b) após o processo de impregnação e calcinação.



Fonte. Adaptado pelo autor.

Pela análise dos difratogramas apresentados, o ferro deve estar bem disperso na estrutura da peneira molecular SBA-15CCA, o que favorece a estabilidade térmica do catalisador. O catalisador SBA-15TEOS apresentou indícios de formação cristalina, diferentemente do catalisador SBA-15CCA, verificados pelos picos presentes (33° , 36° , 57° e 64° , referentes aos óxidos de ferro, e 49° e 54° , referentes aos óxidos de cobre) no difratograma de raios X. Como observado por Wang (2005), os picos de ferro na forma óxida (hematita, maghemita ou wustita), quando não detectados, indica que as nanopartículas do metal estão bem dispersas na peneira molecular. Tal fato evidencia o baixo grau de cristalinidade do catalisador e os pequenos tamanhos de partículas do metal na estrutura, caracterizando-se como um material com nanopartículas de ferro disperso e semicristalino.

5.3.2. Análise Química por Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os resultados de composição química na forma de óxido dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA estão descritos na Tabela 07.

Tabela 07. Composição química na forma de óxidos, dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA após impregnação e calcinação.

Amostra	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CuO (%)	K ₂ O (%)	Outros
Fe/Cu/K/SBA-15TEOS	41,3	51,5	2,3	4,8	0,1
Fe/Cu/K/SBA-15CCA	41,0	51,3	2,7	4,7	0,3

O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS apresentou os teores de óxido de ferro, óxido de cobre e óxido de potássio em valores em base mássica de 51,5%, 2,3% e 4,8%, respectivamente. O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA apresentou os teores de óxido de ferro, óxido de cobre e óxido de potássio em valores em base mássica de 51,3%, 2,7% e 4,7%, respectivamente.

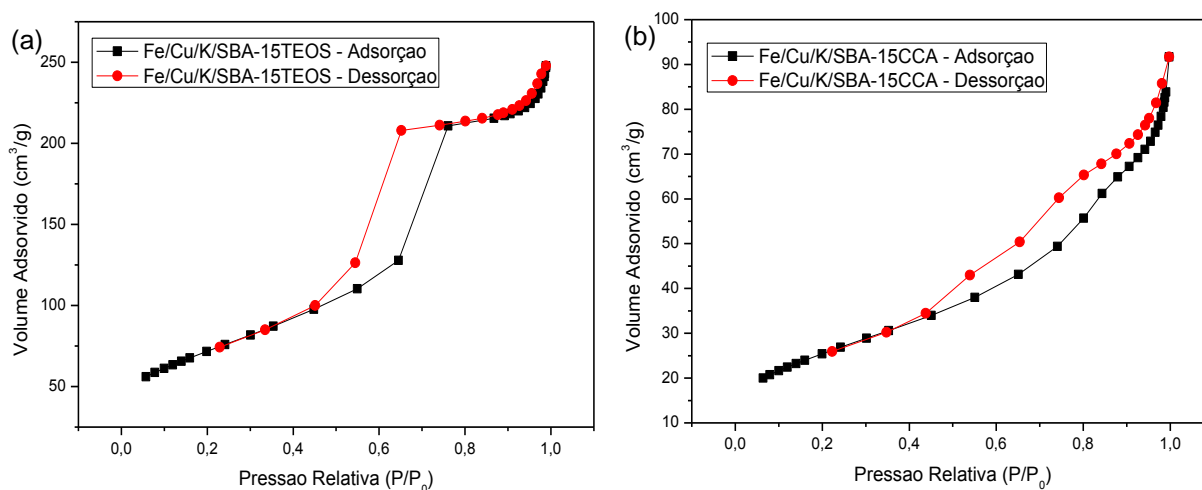
Na forma de metal, os valores percentuais mássicos obtidos para o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS foram de 35,87%, 2,16% e 3,9% e para o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA foram 36,01%, 1,83% e 3,98%, de ferro, cobre e potássio, respectivamente, indiciam convergência com os valores pré-definidos para base molar de 100Fe/5Cu/18K/139SiO₂, indicando a eficiência e semelhança do processo

de dispersão física dos metais na estrutura mesoporosa da SBA-15, em ambos os casos.

5.3.3. Adsorção Física de Nitrogênio (BET)

Na Figura 27 estão apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ referentes às amostras dos catalisadores de Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b) calcinadas.

Figura 27. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b).



Fonte. Adaptado pelo autor.

As imagens obtidas por adsorção e dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ demonstram que os catalisadores preservaram a mesoporosidade das peneiras moleculares sintetizadas com TEOS e CCA, mostrando que a dispersão dos metais ferro, cobre e potássio não modificaram a estrutura mesoporosa inicial. Os padrões da SBA-15TEOS e SBA-15CCA de pressões relativas de adsorção e de dessorção se mantiveram nos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA, respectivamente, com isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos que apresentam as três fases de condensação (monocamada, condensação capilar e multicamadas externas), e histerese do tipo H1, associada à diferença entre as pressões relativas da adsorção e dessorção.

As propriedades texturais obtidas por Adsorção Física de N_2 dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA são apresentadas na Tabela 08.

Tabela 08. Propriedades Texturais dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA.

Amostra	$S_{BET} (m^2/g)$	$D_P (nm)$	$V_P (cm^3/g) \times 10^{-2}$	$V_{\mu P} (cm^3/g) \times 10^{-3}$
Fe/Cu/K/SBA-15TEOS	257,3	6,3	37,4	8,7
Fe/Cu/K/SBA-15CCA	91,7	7,8	12,8	2,2

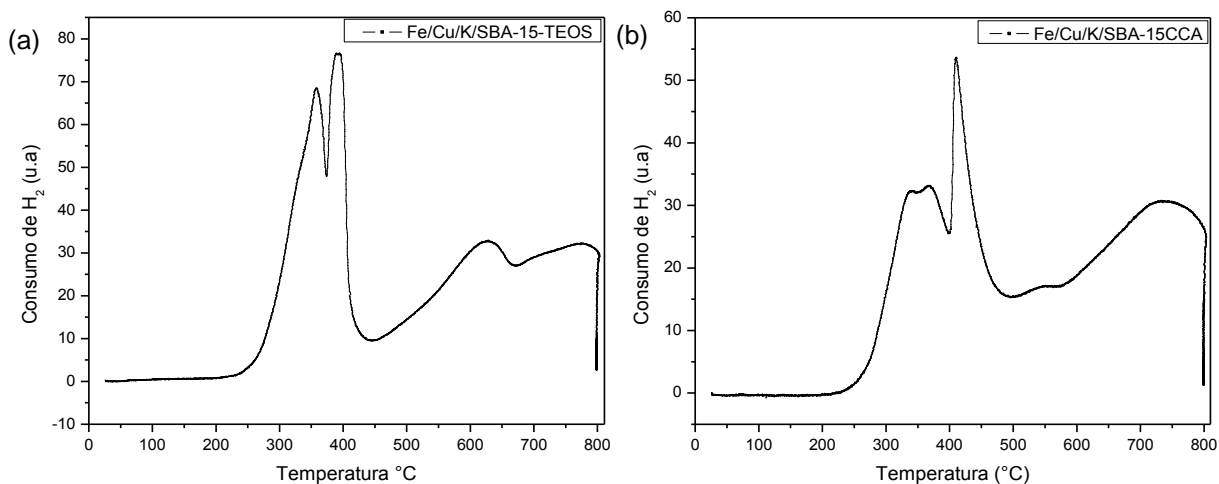
Vê-se que houve uma diminuição do volume de poro (50% em relação ao catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e 42,6% Fe/Cu/K/SBA-15CCA) e da área superficial (47,5% em relação ao catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e 18,1% em relação ao catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA), quando comparados às peneiras moleculares sintetizadas, utilizadas como suporte; Com a inserção de metais nas proporções utilizadas, era esperado essa diminuição de área; No catalisador sintetizado com TEOS essa diminuição foi mais acentuada que do que no catalisador sintetizado com CCA; Esse fato pode ser explicado pela possível formação de fases óxidas no catalisador sintetizado com TEOS, já evidenciado pelos resultados de Difração de raios X; fases óxidas de ferro, cobre e potássio são cristalinas, e o aumento dessa cristalinidade promove o bloqueio dos poros e consequente diminuição do volume desses poros, ocasionando assim, a redução da área específica do catalisador.

Quando comparados com catalisadores de mesma composição metálica, suportados em sílica comercial (99,1 m²/g) e com catalisadores de ferro industrial (2,1 m²/g) (FARIAS, 2007), o catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA se assemelha ao suportado em sílica, porém possui área superior ao ferro industrial, largamente utilizado. O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS, em relação a todos esses apresentados, possui elevada área superficial. O que leva a escolha do uso desse material mesoporoso, sintetizado com TEOS ou CCA, frente à sílica comercial, que em relação aos custos se torna bem mais atrativa, devido à peneira molecular demandar de insumos que a torna mais onerosa (tempo, energia e insumos como o direcionador orgânico), é a avaliação desses materiais em testes catalíticos, provando assim, a eficiência ou não, do uso de peneiras moleculares do tipo SBA-15 como suporte de catalisadores metálicos.

5.3.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

Na Figura 28 são apresentados os perfis de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b).

Figura 28. Perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b).



Fonte. Adaptado pelo autor.

A adição de promotores químicos, tais como o K e Cu facilitam a redução do catalisador, sua adsorção e dissociação de H₂ na superfície do catalisador (YANG et al., 2005). A presença do cobre facilita a redução do óxido de ferro, especialmente, na transformação de hematita para magnetita. O potássio apresenta um efeito pronunciado nas análises de TPR, devido às interações entre o promotor e o suporte, e entre o suporte e metal (KUMAR et. al., 2014).

Em catalisadores de ferro, cobre e potássio suportados em sílica, três estágios de redução são identificados: fase hematita para magnetita, fase magnetita para carbeta de ferro ou/e wustita e no terceiro estágio há a ocorrência de transformação à fase metálica ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$). O suporte de sílica diminui a mobilidade das fases de ferro, evitando o processo de sinterização durante os experimentos de RTP e melhora a estabilidade térmica do catalisador (JIN e ABHAYA, 2000).

Pelos resultados obtidos para os dois catalisadores suportados em sílica de redução a temperatura programada, verifica-se a ocorrência dos picos característicos da redução das fases oxidadas de ferro; Hematita reduzida à magnetita (300°C a 450°C) (BUKUR e SIVARAJ, 2002) e Magnetita reduzida a ferro metálico (podendo haver formação de fases intermediárias) (600°C a 800°C). Como esperado

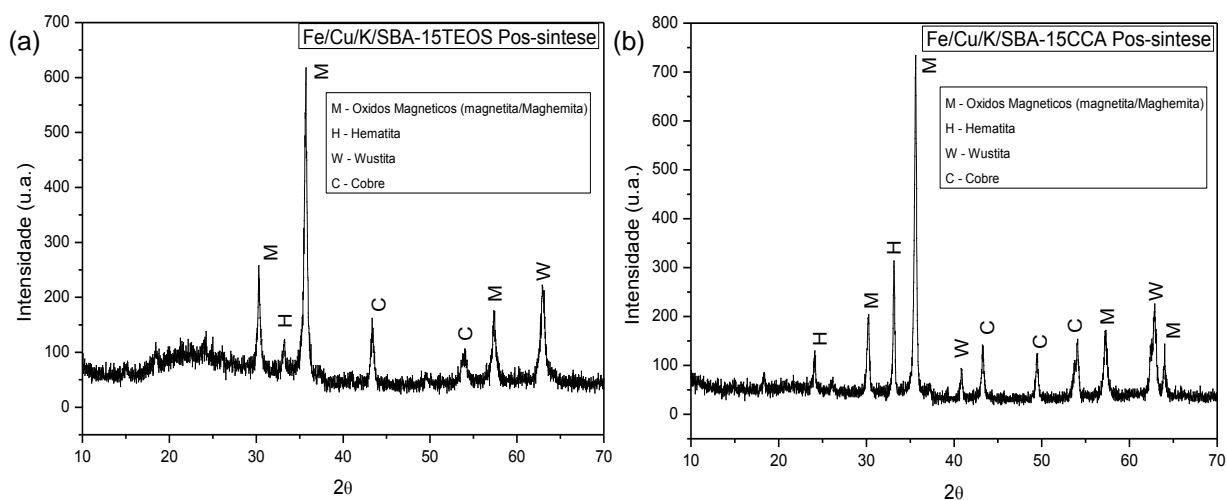
(JIN e ABHAYA, 2000), o maior consumo de hidrogênio para a redução foi verificado na transformação de magnetita para fase metálica, onde ocorre em altas temperaturas; Como citado, o cobre tem efeito pronunciado sobre a transformação da fase hematita para a fase magnetita; óxidos de cobre são reduzidos à cobre metálico entre 300°C e 400°C, onde é possível ser verificado esse pico de redução nos dois catalisadores em estudo. Observa-se também que logo após a redução do cobre, a hematita é reduzida à magnetita, mostrando a influência desse promotor na redução do catalisador de ferro.

Analisando os dois catalisadores, é possível observar comportamentos distintos: no catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS houve a formação de dois picos na região de redução em altas temperaturas; esse fato pode ser explicado pela formação de fases intermediárias (redução de magnetita à wustita) entre a transformação de magnetita em ferro metálico. As temperaturas de redução completa dos dois catalisadores foram inferiores a 800°C de acordo as literaturas reportadas

5.4. Difração de raios X (DRX) dos catalisadores utilizado na reação de Fischer-Tropsch

Na Figura 29, são apresentados os resultados de difração de raios X dos catalisadores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch, em condições de pressão de 10 atm e temperatura de 240°C.

Figura 29. Difratoograma de Raios X dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS (a) e Fe/Cu/K/SBA-15CCA (b) pós utilização na síntese de Fischer-Tropsch em 240°C, 10atm e razão H₂:CO 1:1.



Fonte. Adaptado pelo autor.

Pode-se observar que para os dois catalisadores, aparecem picos na faixa de 33°, na faixa de 2 θ , característico da fase α -Fe₂O₃ (Hematita). O pico na angulação em torno de 58° é referente à fase γ -Fe₂O₃ (Maghemita). Foi possível detectar, também, o elemento cobre, com picos característicos na angulação de 43°, 49° e 54°. Magnetita é a fase mais presente nos catalisadores pós síntese, com picos em ângulos de 30°, 37° e 64°. A fase Wustita é evidenciada pela formação de picos 42° e 63°. O surgimento desses picos é favorecido pelo alto teor de potássio nos catalisadores, tornando maior a intensidade dos picos (JIN, 2000).

Verifica-se alta cristalinidade dos catalisadores pós-síntese de Fischer-Tropsch, evidenciada pela crescente intensidade dos picos; este aumento foi de 3,2 em relação a cristalinidade inicial do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e 7,3 vezes em relação ao catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA.

O catalisador antes da síntese de Fischer-Tropsch (catalisador fresco) apresentou baixa cristalinidade, o que remete a baixa presença dos óxidos metálicos, ideal para a reação de FTS por favorecer a ativação para a dissociação do monóxido de carbono e a formação de hidrocarbonetos. A reutilização dos catalisadores poderia favorecer a reação de *Water Gas Shift*, devido a presença dos óxidos metálicos, necessitando a redução das fases óxidas para desempenho semelhante ao catalisador sintetizado.

5.5. Testes Catalíticos

Os resultados dos perfis de hidrocarbonetos gerados via síntese de Fischer-Tropsch, de acordo com as condições utilizadas, são apresentados na Tabela 09.

Tabela 09. Resultados dos testes de síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA, a 240°C e 10atm.

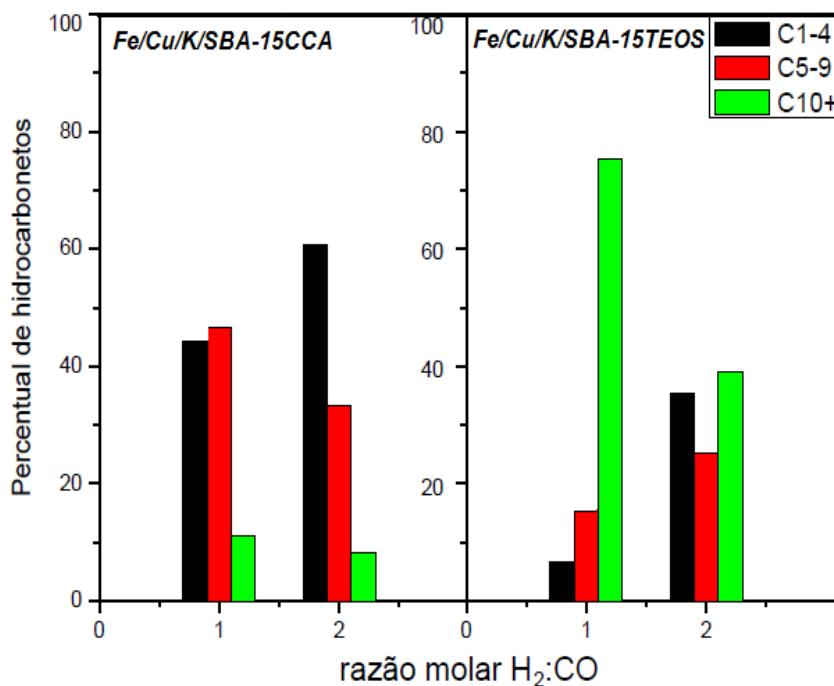
Amostra	T (°C)	P (atm)	H ₂ :CO	C ₁ -C ₄ (%)	C ₅ -C ₉ (%)	C ₁₀₊ (%)
Fe/Cu/K/SBA-15CCA	240	10	2:1	61,50	25,87	12,63
Fe/Cu/K/SBA-15CCA	240	10	1:1	45,53	47,20	7,27
Fe/Cu/K/SBA-15TEOS	240	10	2:1	35,79	25,23	38,98
Fe/Cu/K/SBA-15TEOS	240	10	1:1	6,92	14,90	78,18

Analisando os dados da Tabela 09, dentro das condições de reação estudada, verificou-se que ambos os catalisadores (Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA) apresentaram elevada seletividade para hidrocarbonetos líquidos C₅₊, bem como alta conversão do gás de síntese; é possível que a estrutura mesoporosa regular da SBA-15 tenha um efeito benéfico sobre a transferência de massa (RODRIGUES, 2011). A concentração de ferro, potássio e cobre no catalisador também exerce grande influencia na distribuição de hidrocarbonetos líquidos.

De posse desses dados, é possível relacioná-los aos resultados de caracterização dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA; para uma exatidão da conversão de monóxido à hidrocarbonetos, faz-se necessário os resultados de cromatografia padrão do monóxido de carbono.

Na Figura 29 podem ser visualizados os perfis de distribuição dos produtos da reação de Fischer-Tropsch utilizando os catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA, nas condições de temperatura de 240°C e Pressão de 10 atm, e suas variações de acordo com a mudança nas razões molares de gás de síntese (H₂ e CO).

Figura 30. Distribuição dos produtos da reação de Fischer-Tropsch utilizando os catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA.



Fonte. Adaptado pelo autor.

Duas variáveis (a área específica e a razão molar) tiveram significativas influências na síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de ferro suportado em SBA-15, promovido com cobre e potássio. As áreas específicas de cada catalisador e a razão molar de gás de síntese adotada em cada corrida influenciaram diretamente nas frações obtidas em cada teste reacional.

Catalisadores a base de ferro são bastante dependentes da proporção hidrogênio/monóxido de carbono (H_2/CO) no gás de síntese quando se deseja uma alta conversão em hidrocarbonetos. Quando há um gás de síntese com uma baixa relação de H_2/CO , deve-se trabalhar com um catalisador de ferro suportado em sílica (ou alumina). A atividade na reação de WGS do catalisador também resulta em uma baixa formação de coque no processo de transformação de gases em combustíveis líquidos (O'BRIEN et al., 2000). Já foi constatado que a água produzida na reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) funciona como um inibidor para essa reação principal (DRY, 2002). Portanto, catalisadores de ferro são favorecidos em reações com menores razões molares de gás de síntese (H_2/CO).

Outro aspecto fundamental verificado nessa análise é a influência na área superficial do catalisador; áreas menores, como esperado, apresentaram rendimento inferior ao catalisador com área superior.

O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS apresentou excelente desempenho na conversão de gás em hidrocarbonetos de frações mais pesados, principalmente em condições ideais de gás de síntese ($H_2:CO$ 1:1); na razão de gás ($H_2:CO$ 2:1) esse catalisador foi desfavorecido, mesmo assim, apresentou conversão de 64,19% a combustíveis líquidos.

O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA se mostrou eficiente na conversão do gás de síntese a frações de hidrocarbonetos líquidos de peso molecular intermediário (C_5-C_9). A área pode ser entendida como o fator primordial a esse fato. Como a reação de Fischer-Tropsch é uma reação de polimerização, com inserções constantes de monômeros em sua cadeia, e tendo uma superfície altamente catalítica, favorecida com um gás de síntese ideal para tais condições, essa reação terá um alto grau de propagação, porém, o impedimento espacial pode ser um critério relevante à fase de terminação dessa polimerização; com um volume de poro menor, e conseqüentemente área superficial reduzida, a cadeia de hidrocarboneto fica sujeita a um determinado ponto de crescimento, e conseqüentemente, há a dessorção no sítio catalítico.

Os catalisadores de ferro empregados neste trabalho, promovidos com potássio e cobre e suportados em SBA-15 sintetizada com fonte tradicional (TEOS) e fonte alternativa de sílica (CCA), apresentaram satisfatório aumento no índice que representa o comprimento da cadeia de hidrocarboneto; o teor de potássio utilizado favorece esse maior grau de polimerização para os catalisadores de ferro suportados em relação a outros de menor concentração desse promotor, reportados na literatura (FARIAS, 2007; DAVIS, 2003).

Por fim, os catalisadores apresentaram desempenho satisfatório na síntese de Fischer-Tropsch, convergindo à frações de hidrocarbonetos líquidos, principal foco dessa reação, desempenhando performances distintas de acordo com as condições impostas e pelas suas propriedades particulares, caracterizadas pelo tipo de sílica utilizada na preparação do suporte mesoporoso desses catalisadores de ferro promovidos com cobre e potássio.

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO, 2014

*Avaliação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e
Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch*

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Cinzas da Casca de arroz

- O processo (térmico e ácido) na casca de arroz para obter sílica adequada à síntese de peneiras moleculares possibilitou gerar cinzas da casca de arroz com alto teor de sílica em sua composição, com porcentagem de 96,2%.

Síntese da peneira molecular SBA-15TEOS e SBA-15CCA

- A peneira molecular SBA-15TEOS apresentou características típicas da peneira molecular SBA-15; os picos correspondentes à fase hexagonal foram obtidos por Difração de raios X; a morfologia em forma de colares entrelaçados de nódulos maiores, unindo-se por partículas menores, foi constatada pela microscopia eletrônica de varredura; isotermas do tipo IV com histerese H_1 foram observadas através da adsorção física de nitrogênio; A SBA-15 apresentou área específica de $490\text{m}^2/\text{g}$, condizente com valores da literatura.
- Para a peneira molecular SBA-15CCA, os resultados evidenciaram que foi possível a formação de uma estrutura mesoporosa semelhante à peneira molecular SBA-15 e que suas características se aproximam (ou se assemelham) às características da peneira molecular SBA-15TEOS. A SBA-15CCA apresentou área específica $112\text{m}^2/\text{g}$, 77,1% menor que a área obtida para a SBA-15TEOS.

Síntese dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e Fe/Cu/K/SBA-15CCA

- Pela análise de composição química verificou-se que os catalisadores apresentaram teores de metal na forma de óxidos bem próximos dos valores pré-definidos, com composição em base molar de $100\text{Fe}/5\text{Cu}/18\text{K}/139\text{SiO}_2$, comprovando a eficiência da impregnação dos metais na SBA-15.

- A dispersão do ferro na estrutura da peneira molecular foi bem sucedida em ambos os casos, analisada por difração de raios X dos catalisadores em questão. O catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA apresentou semicristalinidade e nanopartículas de metais, evidenciada pela ausência dos picos característicos dos óxidos de ferro na forma de hematita, magnetita, maghemita e wustita.
- Pelos resultados de propriedades texturais, houve uma diminuição do volume de poro de 50% em relação ao catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e 42,6% Fe/Cu/K/SBA-15CCA, e conseqüentemente redução da área superficial de 47,5% em relação ao catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e 18,1% em relação ao catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA, quando comparados às peneiras moleculares sintetizadas; a redução mais acentuada verificada no catalisador sintetizado com TEOS pode ser relacionada à possível formação de fases oxidadas nos poros da peneira molecular SBA-15TEOS.
- Pela análise de RTP verifica-se a ocorrência dos picos característicos da redução das fases oxidadas do ferro; Hematita reduzida à magnetita entre 300°C e 450°C e Magnetita reduzida a ferro metálico (podendo haver formação de fases intermediárias) entre 600°C e 800°C, com redução do cobre à cobre metálico entre 300°C e 400°C. Observa-se também que logo após a redução do cobre, a hematita é reduzida à magnetita, mostrando a influência desse promotor na redução do catalisador de ferro.
- As análises pelo difratograma de Raios X dos catalisadores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch indicaram que os materiais apresentaram picos na faixa de 30°, 33°, 37°, 58°, 63° e 64°, referentes aos óxidos de ferro, e 43°, 49° e 54°, referentes aos óxidos de cobre, apresentando alta cristalinidade das suas estruturas, favorecido também pelo alto teor de potássio; A cristalinidade aumentou 3,2 vezes a mais em relação a cristalinidade inicial do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e 7,3 vezes a mais em relação ao catalisador Fe/Cu/K/SBA-15CCA.

Avaliação catalítica na reação de síntese de Fischer-Tropsch

- Os catalisadores apresentaram elevada seletividade para hidrocarbonetos líquidos C₅₊ nas condições de temperatura de 240°C e Pressão de 10 atm; a área específica de cada catalisador e a razão molar de gás de síntese tiveram significativas influências sobre os perfis de concentração obtidos na reação de Fischer-Tropsch; Os testes comprovaram que catalisadores de ferro são favorecidos em reações com menores razões molares de gás de síntese (H₂/CO) e que a área superficial do catalisador de menor magnitude apresentou rendimento inferior ao catalisador com área superior, apresentando uma relação direta com os resultados reacionais.

RAPHAEL DA SILVA EDUARDO, 2014

*Avaliação dos catalisadores Fe/Cu/K/SBA-15TEOS e
Fe/Cu/K/SBA-15CCA na síntese de Fischer-Tropsch*

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN, D.; GUO, Y.; ZOU, B.; ZHU, Y.; WANG, Z. A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash. *Biomassa and bioenergy*, v.35, p.1227-1234, 2011.

AN, D; GUO, Y.; ZHU, Y.; WANG, Z. A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gás. *Chemical Engineering Journal*, v.162, p.509–514, 2010.

ANDERSON, R.B. *Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1956, v. 4.

ANDERSON, R.B. *The Fischer–Tropsch Synthesis*, 1. ed., New York: Academic Press, 1984.

BARROS JUNIOR, A. F. *Modelagem e Simulação da Síntese Fischer-Tropsch em Reator Tubular de Leito Fixo com Catalisador de Ferro*. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, p.106, 2008.

BEENACKERS, A.C.M.; VAN DER LAAN, G. P. Intrinsic kinetics of the gas–solid Fischer–Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v.193, p.39–53, 2000.

BNDES [Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social]. *Perspectivas do investimento*. Rio de Janeiro: BNDES, Outubro de 2013.

BOTAO, T.; JIE, C.; HAIJUN, W.; JIQING, L.; SHAOCEHNG. Z. YA, L.A. Corrected Comprehensive Kinetic Model of Fischer-Tropsch Synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, v.28(8), p.687-695, 2007.

BRADY R.C.; PETIT, R. *Reactions Of Diazomethane On Transition-Metal Surfaces And Their Relationship To The Mechanism Of The Fischer-Tropsch Reaction*.

Journal of The American Chemical Society, v.102, p.6181–6182, 1980.

BUKUR, D.B.; SIVARAJ, C. Supported iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v.231, p.201-214, 2002.

CHANDRASEKHAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; RAGHAVAN, P.; GUPTA, T. N. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview. *Journal of Materials Science*, v. 38, p. 3159–3168, 2003.

CHANG, J.; BAI, L.; TENG, B. ZHANG, R.; YANG, J.; XU, Y.; XIANG, H.; LI, Y. Kinetic modeling of Fischer–Tropsch synthesis over Fe/Cu/K/SiO₂ catalyst in slurry phase reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p.4983 – 4991, 2007.

CHAO, M-C.; LIN, H-P.; SHEU, H-S.; MOU, C-Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15. *Studies in Surface Science e Catalysis*, v. 141, p. 387-304, 2002.

COOK, D. J. Rice husk ash. *Concrete Technology and Design*, v. 3, p. 171-196, 1986.

CORNILS, Boy; HERRMANN, Wolfgang A.; WONG, Chi-Huey; ZANTHOFF, Horst Werner. *Catalysis from A to Z: a concise encyclopedia*. 4 ed. Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

CRUZ, M. G. A. Síntese e Análise de Catalisadores de Ferro Suportados em Carbono Ativado para Síntese de Fischer-Tropsch. *Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza*, p.86, 2014.

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

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. *Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais:*

Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. *Cerâmica industrial*, v. 10(2), p.22-25, 2005.

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

DUFOUR, A.; GIRODS, P.; MASSON, E.; ROGAUME, Y.; ZOULALIAN, A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p.1726–1734, 2009.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Estudos Econômicos: Caracterização do Cenário Macroeconômico para os próximos 10 anos (2014-2023). Rio de Janeiro, Fevereiro de 2014, NOTA TÉCNICA DEA 03/14, 2014.

ESPINOZA, R. L.; STEYNBERG, A. P.; JAGER, B.; VOSLOO, A. C. Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General*, v.186, p.13- 26, 2004.

FARIAS F. E. M. Produção de Hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer-ropsch utilizando catalisadores de Fe/K. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, p.110, 2007.

FERNANDES, F.A.N. Modeling and Product Grade Optimization of Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p.1047–1057, 2006.

FERNANDES, F.A.N.; TELES, U.M. Modeling and Optimization of Fischer–Tropsch Products Hydrocracking. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 207–214, 2007.

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

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design. 2^a ed. United States: John Wiley & Sons, p. 7-48, 1990.

GIANNETTO, G.P. Zeolitos: características propriedade y aplicaciones industriales. Caracas: Innovación Tecnología, 1990.

GIRARDON, J. S.; LERMONTOV, A. S.; GENGEMBRE, L.; CHERNAVSKII, P. A. C.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; KHODAKOV, A. Y. Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer–Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*, v.230, p.339–352, 2005.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro Suportadas em Matriz Carbonácea: Remoção do Corante Orgânico Azul de Metileno em Água. *Química Nova*, V.32, No. 7, p.1723-1726, 2009.

GRIBOVAL-CONSTANTA, A.; KHODAKOV, A. Y.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Support mesoporosity: a tool for better control of catalytic behavior of cobalt supported Fischer Tropsch catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 144, p. 609-616, 2002.

HAMAD, M. A.; KHATTAB, L. A. Effect the combustion process on the structure of rice hull silica. *Thermochemica Acta*, v. 48, p.343-349, 1981.

HENRICI-OLIVE G.; OLIVE S. Fischer–Tropsch Synthesis: Molecular–Weight Distribution of Primary Products and Reaction Mechanism. *Angewandte Chemie*, v. 15, p. 136–141, 1976.

HOUSTON, D. F. Rice: chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, p. 301-352, 1972.

HWANG, Y.K.; CHANG, J.S.; KWON, Y.U.; PARK, S.E.; Nanotechnology in

Mesostructured Materials, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 146, p. 10-104, 2003.

JAGER, B.; ESPINOZA, R. Advances in Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Today*, v. 23, p. 17–28, 1995.

JAMES, J.; RAO, M. S. Silica from rice husk through thermal decomposition. *Thermochemica Acta*, V. 97, P. 329-336, 1985.

JIN, Y.; DATYE, A. K. Phase transformations in iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction. *Journal of Catalysis*, v.196, p.8-17, 2000.

JUNG, J. S.; CHOI, K. H.; JUNG, Y. K.; LEE, S. H.; GOLUB, V. O.; MALKINSKI L.; O'CONNOR, C. J. Preparation and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles in SBA-15 host material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272, p.1157-1159, 2004.

KAPUR, P. C. Production of reactive bio-silica from the combustion of Rice husk in a tube-in-basket (tib) burner. *Powder Technology*, Netherlands, v. 44, p. 63-67, 1985.

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

KLERK, A. Fischer-Tropsch Refining. Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

KRISHNARAO, R. V. et al. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 1, p. 99-104, 2001.

KUMAR, S. D.; MAJHI, S.; MOHANTY, P.; PANT, K. K. CO-hydrogenation of syngas

to fuel using silica supported Fe–Cu–K catalysts: Effects of active components. *Fuel Processing Technology*, v.118. p.82–89, 2014.

KUMMER J.T.; EMMETT P.H. Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies – The Addition Of Radioactive Alcohols To The Synthesis Gas. *Journal of The American Chemical Society*, v. 75 (21), p.5177–5183, 1953.

LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F.; Preparação da peneira molecular MCM-41 usando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica, *Encontro de Catálise do Norte e Nordeste*, 2012.

LIU, Y.; GUO, G.; ZHU, Y.; AN, D.; GAO, W.; WANG, Z.; MA, Y.; WANG, Z. A sustainable route for the preparation of activated carbon and sílica from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials* v.186, p.1314–1319, 2011.

LOANNIDES, T; VERYKIOS, X. Influence of the Carrier on the Interaction of H₂ and CO with Supported Rh. *Journal of Catalysis*. v.140, p.353-359, 1993.

LUO, M.; O'BRIEN, R.J.; BAO, S.; DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: induction and steady-state activity of high-alpha potassium promoted iron catalysts. *Applied Catalysts A: General*, v. 239, p. 111–120, 2003.

MA, W.P.; KUGLER, E.L.; DADYBURJOR, D.B. Potassium Effects on Activated-Carbon-Supported Iron Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. *Energy & Fuels*, v.21, p.1832-1842, 2007.

MAITLIS, P.M. A New View of the Fischer-Tropsch Polymerization Reaction. *Pure and Applied Chemistry*, v. 61(10), p.1747–1754, 1989.

NAKATA, Y. et al. Preparation and properties of SiO₂ from rice hulls. *Journal of the Ceramic Society of Japan International Edition*, v.97, n. 8, p. 830-836, 1989.

NOWICKI, L.; LEDAKOWICZ, S.; BUKUR, D.B. Hydrocarbon selectivity model for

the slurry phase Fischer–Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts. *Chemical Engineering Science*, v.56, p.1175–1180, 2001.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; RAJE, A.; DAVIS, B.H. Activity, selectivity and Attrition Characteristics of Supported Iron Fischer-Tropsch Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.196 (2), p.173–178, 2000.

OLIVEIRA, D. Q. L.; GONCALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUILHERME, L. R. G. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. *Journal of Hazardous Materials*, v.151, p.280-284, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. *Química Nova*, v.36, p.123-130, 2013.

PEREIRA, F. M.; VERNEY, J. C. K.; LENZ, D. M. Avaliação do emprego de carepa de aço como agregado miúdo em concreto. *Rev. Esc. Minas*, v.64, n.4, p. 463-468, 2011.

PERRY, R.H. CHILTON. *Manual de Engenharia Química*. 4 ed. Editora Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, 1980.

POUR, A. N.; HOUSAINDOKHT, M. R.; ZARKESH J.; TAYYARI, S. F. Water-gas-shift kinetic over nano-structured iron catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. v.2, p.79-85, 2010.

QUEIROZ, R. Infopetro [Blog da internet]. Rio de Janeiro: Ricardo Queiroz. Abril de 2010. Segurança Energética, Energia. Disponível em: <<http://infopetro.wordpress.com/2010/04/05/seguranca-energetica/#more-527>> Acesso em: 28.03.2014.

REAL, C; ALCALA, M.; CRIADO, J. Preparation of Silica from Rice Husks. *Journal of the American Ceramic Society*. v.79, p.2012-2016, 1996.

REZA, M. M. A.; JAFAR, S. S. M.; AJAY, K. D. Review on Fischer–Tropsch synthesis in supercritical media. *Fuel Processing Technology*. v.90, p.849-856, 2009.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria: A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Quimica Nova*, v.34, p.1242-1254, 2011.

RODRIGUES, J. J. Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 E Ru/Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campina Grande, p.126, 2011.

RODRIGUES, J. J.; PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. in anais do 9º Encontro do Norte-Nordeste e Centro-Oeste de Catálise, Alagoas, 2012.

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

SANTOS, W. S. Avaliação de catalisadores a base de ferro suportados em nióbia na síntese de Fischer-Tropsch. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, p.98, 2012.

SAXENA, S.C., ROSEN, M., SMITH, D.N., et al., Mathematical-modeling of Fischer-Tropsch slurry bubble column reactors, *Chemical Engineering Communications*, v. 40, p. 97-151, 1986.

SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Kinetic Modeling of Fischer-Tropsch Product Distributions. *Applied catalysis A: General*, v. 186, p. 91–107, 1999.

SHAN, Y.; LIEW, K.; LI, J. Effect of Silylation of SBA-15 on Its Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, v.30, p. 1091–1095, 2009.

SILVA, J. F. Catalisadores suportados em peneiras moleculares micro e mesoporosas para a síntese de Fisher-Tropsch. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química. Rio de Janeiro, p.117, 2004.

SIMANJUNTAK, W.; SEMBIRING, S.; MANURUNG, P.; SITUMEANG, R.; LOW, I. M. Characteristics of aluminosilicates prepared from rice husk silica and aluminum metal. *Ceramics International*, v.39, p.9369–9375, 2013.

SIMONETTI, D. A; RASS-HANSEN, J.; KUNKES, E. L.; SOARES, R. R.; DUMESIC, J. A. Coupling of glycerol processing with Fischer–Tropsch synthesis for production of liquid fuels, *Green Chemistry*, v. 9, n. 10, p.1029-1144, 2007.

SIQUEIRA, Cynthia Danielle. Segurança energética e regime internacional de mudanças climáticas: o papel da burocracia pública brasileira na elaboração de diretrizes políticas. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Relações Intencionais, Belo Horizonte, p.138, 2010.

SMIT, E.; WECKHUYSEN, B. M. The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviourw. *Chemical Society Review*, v.37, p.2758- 2781, 2008.

SOUZA, M. F. Rice Hull Dirived silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. *Material Research*. v. 3, p. 25-30, 2000.

SPATH, P.L.; DAYTON, D.C. Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. National Renewable Energy Laboratory, p. 107–160, 2003.

SPATH, P.L.; DAYTON, D.C. Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. National Renewable Energy Laboratory, p. 107–160, 2003.

STEYNBERG, A.; DRY, M. Fischer-Tropsch Technology. Studies in surface science and catalysis, v.154, 2004.

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

THIELEMANN, J. P.; GIRGSDIE, F.; SCHLOGL, R.; HESS, C. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. Beilstein J. Nanotechnol. v. 2, p.110-118, 2011.

TOLMASQUIM, M. Ti. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. Estud. av., São Paulo, v. 26, n. 74, p.247-260, 2012.

UNMUTH, E.E.; SCHWARTZ, L.H.; BUTT, J.B. Iron alloy fischer-tropsch catalysts 1. oxidation-reduction studies of the Fe-Ni system. Journal of Catalysis, v.61, p.242-255, 1980.

VAN DER LAAN, G.P.; BEENACKERS, A.A.C.M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: a Literature Review. Catalysis Reviews-Science And Engineering, v. 41, p. 255–318, 1999.

VENTURA FILHO, A. O Brasil no Contexto Energético Mundial - O Papel das Fontes Energéticas Renováveis na Produção de Energia Elétrica – Prioridade da Hidroeletricidade, NAIPPE/USP,v.6, p.1-22, 2009.

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

WANG, X.; JERRY, C. C.; CHAN, Y.; CHENG, T. S. Synthesis, characterization and catalytic activity of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.95, p.57-65, 2006.

WANG, X.Q; GE, H.L; JIN, H.X; CUI, Y.J. Influence of Fe on the thermal stability and catalysis of SBA-15 mesoporous molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.86, p.335–340, 2005.

WILHELM, D. J., SIMBECK, D. R., KARP, A. D., DICKENSON, R. L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*,v.71, p.139-148, 2001.

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

ZHANG, A.; NAKAMURA, I.; FUJIMOTO, K. A new phenomenon and probe reaction on hydrogen spillover. *Studies in Surface Science and Catalysis*, V.112, P.391-400, 1997.

ZHANG, Y.; SHINODA, M.; TSUBAKI, N. Development of bimodal cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis today*, v. 93, p.55-63, 2004.

ZHAO, D., HUO, Q., FENG, J., B.F. CHMELKA. G.D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Surfactant Syntheses of Highly Ordered,

Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*. v.120, p.6024-6036, 1998.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPERORr-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I.; Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.142, p.67-74, 2008.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPERORr-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I.; Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science* v. 142, p.67-74, 2008.

ZIMMERMAN, W.H.; BUKUR, D.B.; LEDAKOWICZ, S. Kinetic model of Fischer–Tropsch selectivity in the slurry phase. *Chemical Engineering Science* v.47, p.9–11, 1992.