

SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES
TEXTURAIS E PARÂMETROS DE REAÇÕES SOBRE O DESEMPENHO DO
CATALISADOR DO TIPO NÚCLEO-CASCA Co@SiO_2

Abigail Noemi Esquivel Ojeda

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Rio de Janeiro
Dezembro de 2022

SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES
TEXTURAIIS E PARÂMETROS DE REAÇÕES SOBRE O DESEMPENHO DO
CATALISADOR DO TIPO NÚCLEO-CASCA Co@SiO_2

Abigail Noemi Esquivel Ojeda

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Aprovada por: Prof. Fabio Souza Toniolo

Prof^a. Vera Maria Martins Salim

Prof. Robinson Luciano Manfro

Dr^a. Neuman Solange de Resende

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2022

Ojeda, Abigail Noemi Esquivel

Síntese de Fischer-Tropsch: Influência das propriedades texturais e parâmetros de reações sobre o desempenho do catalisador do tipo núcleo-casca Co@SiO₂ / Abigail Noemi Esquivel Ojeda. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

XII, 88 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 81-88.

1. Síntese de Fischer-Tropsch. 2. Cobalto. 3. Sílica. 4. Propriedades texturais. I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Ora, a fé é a certeza daquilo que esperamos e
a prova das coisas que não vemos.”*

Hebreus 11:1

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, ao meu Deus, criador dos céus e da terra. Pela sua infinita bondade e misericórdia consigo concluir meu mestrado e alcançar mais uma conquista em minha carreira profissional.

Agradeço à minha família, em especial ao meus pais, Javier e Genoveva, por todo amor, cuidado e dedicação que eles têm para comigo e minha irmã, Keren. Sou abençoada por ter pais que não medem esforços para ver o meu sucesso.

Agradeço aos meus familiares que moram no Peru, mas que sempre estão em oração pela minha vida, como minha avó, Octavia, meus avós, Valdemar e Juana, e meus tios e primos, Carmem, Merly, Carlos e Ana.

À minha irmã, Keren, por sempre estar ao meu lado, me apoiando e acreditando em mim até mesmo quando eu duvidava.

Aos membros da Igreja Nova Vida em Copacabana, por suas orações e todo apoio, em especial a Sonia e Marly. Aos meus amigos, Sarah, Nicole, Ana Carla, Maria Eduarda, Gilda e Kauã pelo amor e carinho de vocês.

Aos amigos que Deus me presenteou no meu novo bairro, Isabela, Beatriz, Thamara, Aurelio e Eliene, por todas as palavras de apoio e de incentivo de vocês.

Aos meus orientadores, Fabio Toniolo e Vera Salim, pela paciência, pelo ensino e motivação para concluir meu trabalho. Agradeço por cada revisão, questionamento e correção, pois graças a tudo isso tenho um maior e melhor conhecimento na área.

Agradeço aos meus colegas de trabalho, Caio, Idia e Clara e, em especial à Maria Auxiliadora e Macarrão, pela paciência e dedicação nos laboratórios do NUCAT. Todo conhecimento adquirido ao longo desses dois anos eu devo à eles também.

Para finalizar, agradeço à UFRJ, à COPPE e ao PEQ pela formação de excelência e, em especial, ao NUCAT, pela oportunidade de fazer parte da equipe e também ao INT e CENANO pelo suporte prestado na análise das amostras.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES
TEXTURAIS E PARÂMETROS DE REAÇÕES SOBRE O DESEMPENHO DO
CATALISADOR DO TIPO NÚCLEO-CASCA Co@SiO₂

Abigail Noemi Esquivel Ojeda

Dezembro/2022

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Programa: Engenharia Química

Este trabalho investigou a influência da morfologia, propriedades texturais e diferentes condições de reação na conversão e seletividade de produtos na Síntese de Fischer-Tropsch. Para o desenvolvimento deste estudo foram avaliados catalisadores com 5-7% de cobalto em sílica com morfologias do tipo núcleo-casca assim como um catalisador suportado, tomado como padrão comparativo. Os catalisadores Co/SiO₂ ($A_{BET} = 236 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $D_p = 11,8 \text{ nm}$), Co@SiO₂_3 ($A_{BET} = 95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $D_p = 34,4 \text{ nm}$) e Co@SiO₂_9 ($A_{BET} = 584 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $D_p = 4,3 \text{ nm}$) com tamanho de cristalito de 11 nm (para todos os catalisadores) foram avaliados durante 72h. As reações correram sob condições de pressão e razão de gás de síntese (H₂/CO) constantes e iguais a 2 MPa e 2, respectivamente. Os valores de temperatura e velocidade espacial estudados foram, respectivamente, iguais a 210 e 230°C, e 5000, 10000 e 15000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹. Os resultados experimentais demonstraram que há influência das condições operacionais na conversão de CO (que variou na faixa 1,0-6,9%) e na seletividade durante as 72 horas. As melhores condições para faixa desejada, C₈-C₁₆, são T = 230°C, P = 2 MPa, H₂/CO = 2 e GHSV = 5000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, obtida com o catalisador Co@SiO₂_9. A caracterização dos catalisadores pós reação indica que não há um expressivo acúmulo de produtos de elevada massa molar no interior da casca dos catalisadores do tipo núcleo-casca. Observou-se, no entanto uma alteração expressiva na fase ativa para os catalisadores encapsulados, Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS: INFLUENCE OF TEXTURAL PROPERTIES
AND REACTION PARAMETERS ON THE PERFORMANCE OF THE CORE-
SHELL CATALYST Co@SiO₂

Abigail Noemi Esquivel Ojeda

Dezembrbo/2022

Advisors: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Department: Engenharia Química

This work investigated the influence of morphology, textural properties and different reaction conditions on the conversion and selectivity of products in the Fischer-Tropsch Synthesis. For the development of this study, catalysts with a content of 5-7% of cobalt in silica with morphologies of the core-shell type were evaluated, as well as a supported catalyst, taken as a comparative standard. The catalysts Co/SiO₂ ($A_{\text{BET}} = 236 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and $D_p = 11.8 \text{ nm}$), Co@SiO₂_3 ($A_{\text{BET}} = 95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and $D_p = 34.4 \text{ nm}$) and Co@SiO₂_9 ($A_{\text{BET}} = 584 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and $D_p = 4.3 \text{ nm}$) with crystallite size of 11 nm (for all catalysts) were evaluated during 72h. The reactions were carried out under conditions of constant pressure and ratio of synthesis gas (H₂/CO) equal to 2 MPa and 2, respectively. The values of temperature and space velocity studied were, respectively, equal to 210 and 230°C, and 5000, 10000 and 15000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹. The experimental results demonstrated that there is an influence of the operating conditions on the CO conversion (which varied in the range 1.0-6.9%) and on the selectivity during the 72 hours. The best conditions for the desired range, C₈-C₁₆, are T = 230°C, P = 2 MPa, H₂/CO = 2 and GHSV = 5000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, obtained with the catalyst Co@SiO₂_9. The characterization of the post-reaction catalysts indicates that there is no expressive accumulation of high molar mass products inside the shell of the core-shell catalysts. There was, however, a significant change in the active phase for the encapsulated catalysts, Co@SiO₂_3 and Co@SiO₂_9.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	6
2.1. Sustentabilidade e descarbonização no atual cenário ambiental	6
2.2. A Síntese de Fischer-Tropsch.....	8
2.3 Influência de parâmetros na SFT.....	14
2.3.1 Temperatura	14
2.3.2 Pressão.....	20
2.3.3 Velocidade espacial.....	22
2.3.4 Razão H ₂ /CO	26
2.3.5 Promotores e suportes – Correlação entre as propriedades físico-químicas e o desempenho catalítico	28
2.4 Seletividade para a faixa de querosene de aviação.....	32
2.5 Bioquerosene de aviação	35
2.6 Catalisadores do tipo núcleo-casca.....	37
3. Objetivos	47
4. Materiais e métodos.....	48
4.1. Síntese do catalisador de referência, Co/SiO ₂	48
4.2 Preparação das nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa	48
4.3 Caracterização dos catalisadores suportado e encapsulado.....	49
4.3.1 . Fluorescência de Raios-X (FRX)	49
4.3.2. Difração de Raios X (DRX)	49
4.3.3. Fisissorção de Nitrogênio.....	50
4.3.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)	51
4.3.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	51
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - STEM)	52
4.4 Avaliação catalítica	52
5. Resultados	56
5.1 Propriedades texturais.....	56
5.2 Difração de Raios X.....	58
5.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)	60
5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
5.5 Atividade catalítica	64

5.6 Catalisadores após testes catalíticos.....	74
6. Conclusões.....	79
7. Referências Bibliográficas.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo global de energia primária de 1978 a 2018 (adaptado de Kober et al., 2020)	6
Figura 2 – Mecanismo de carbeto (adaptado de Mahmoudi et al., 2018)	11
Figura 3 – Terminação de cadeias (adaptado de Mahmoudi et al., 2018).....	12
Figura 4 - Distribuição de produtos pelo modelo ASF (adaptado de Chen et al., 2018).....	13
Figura 5 - Reação a 3 MPa, CO: H ₂ : N ₂ = 1: 2: 1/3, durante 20 horas com 0,5g de catalisador com 25% de teor de Co (Adaptado de Gahtori et al., 2022)	16
Figura 6 - Conversão de CO para diferentes catalisadores Co/Al ₂ O ₃ com promotores. Condições de reação: H ₂ /CO/Ar = 6/3/1, P _{atm} , velocidade espacial = 1600 ml.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ . (Adaptado de Yang et al., 2022).....	17
Figura 7 - Comportamento da conversão em função da temperatura para um conjunto de dados. (Adaptado de Chakkingal et al., 2022).....	17
Figura 8 - Distribuição de produtos de acordo com a temperatura (adaptado de Li et al., 2021).....	18
Figura 9 - Influência da temperatura de reação na vazão molar de CH ₄ , CH ₃ OH e CO ₂ (adaptado de Wolke et al., 2021)	19
Figura 10 - Seletividade para o CH ₄ sob diferentes temperaturas de reação. (Adaptado de Li et al., 2022)	20
Figura 11 - Influência da variação de pressão na vazão molar de metano, metanol e dióxido de carbono (adaptado de Wolke et al., 2021).....	22
Figura 12 - Influência da velocidade espacial na conversão de CO (adaptado de Gorimbo et al., 2017)	24
Figura 13 - Efeito da velocidade espacial na conversão de CO e H ₂ (adaptado de (Loewert et al., 2020)	25
Figura 14 - Conversão, seletividade e produtividade a 493,15K e 20 bar (Chabot et al., 2015). 25	
Figura 15 - Distribuição de produtos relativa em função da razão H ₂ /CO (Adaptado de Guillou et al., 2007).....	27
Figura 16 - Atividade catalítica em função da conversão de CO para diferentes valores de razão H ₂ /CO (adaptado de Gavrilovic et al., 2021)	28
Figura 17 - Efeito do tamanho do diâmetro do mesoporo no desempenho do catalisador (adaptado de Okonye et al., 2021)	31
Figura 18 - Rota de gaseificação seguido da SFT e hidrotreamento/hidricraqueamento (adaptado de Gutiérrez-Antonio et al., 2017)	33
Figura 19 - Seletividade de hidrocarbonetos de acordo com catalisador (adaptado de Li et al. 2018)	33
Figura 20 - Emissão de CO ₂ e por tipo de voo (ANAC).....	35
Figura 21 - Influência do tamanho de partícula (adaptado de den Breejen et al., 2009).....	38
Figura 22 - Conversão de CO durante o tempo de reação (adaptado de Zeng et al., 2013).....	39
Figura 23 - Efeito do tamanho de partícula no TOF (adaptado de Zeng et al., 2013).....	39
Figura 24 - Conversão de CO a (a) 240°C e (b) 220°C (adaptado de Yang et al., 2020)	41
Figura 25 - Seletividade de hidrocarbonetos a (a) 240°C e (b) 220°C (adaptado de Yang et al., 2020)	42
Figura 26 - Conversão de CO nas condições de reação: a) 1 com gás de alimentação a 210°C e b) 2 com gás de alimentação a 160°C (adaptado de Smarzarzo <i>et al.</i> , 2021).....	44
Figura 27 - Seletividade de hidrocarbonetos (%) (adaptado de Smarzarzo et al., 2021)	45

Figura 28 - Conversão de CO (Moraes, 2021)	45
Figura 29 - Seletividade dos produtos (Moraes, 2021)	46
Figura 30 - Fluxograma da unidade catalítica NUCAT	53
Figura 31 - Esquema da Síntese de Fischer-Tropsch	53
Figura 32 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (a) Co/SiO ₂ , (b) Co@SiO ₂ _3, (c) Co@SiO ₂ _9.....	57
Figura 33 - Difratograma das amostras (catalisador suportado) calcinada e reduzida, e sílica... 59	59
Figura 34 - Difratograma de Co@SiO ₂ _9 calcinado no presente trabalho (a) e no trabalho anterior (Moraes, 2021) (b).	59
Figura 35 - Perfil do sinal do íon m/z = 18 (H ₂ O) dos catalisadores (a) Co/SiO ₂ , (b) Co@SiO ₂ _9, (c) Co@SiO ₂ _3 e (d) Moraes, 2021.	61
Figura 36 - Imagem STEM do catalisador Co@SiO ₂ _9 antes da redução.....	63
Figura 37 - Imagem STEM do catalisador Co@SiO ₂ _3 antes da redução.....	63
Figura 38 - Relação não linear entre a conversão de CO (%) e o tempo de contato (GHSV ⁻¹) ..	65
Figura 39 - Conversão de CO com o catalisador Co@SiO ₂ _9 a P = 2 MPa, H ₂ /CO = 2 e T = 210°C (a) e T = 230°C (b).....	68
Figura 40 - Conversão de CO com o catalisador Co@SiO ₂ _3 a P = 2 MPa, H ₂ /CO = 2, T = 230°C (a) e vazão = 25 mL/min	68
Figura 41 - Seletividade dos testes com o catalisador Co@SiO ₂ _9 a P = 2 MPa, H ₂ /CO = 2, T = 230°C e vazão igual a (a) 25ml/min e (b) 50ml/min.....	69
Figura 42 - Seletividade dos testes com o catalisador Co@SiO ₂ _9 a P = 2 MPa, H ₂ /CO = 2, T = 210°C e vazão igual a (a) 25ml/min e (b) 50ml/min.....	70
Figura 43 - Seletividade dos testes com o catalisador Co@SiO ₂ _3 a P = 2 MPa, H ₂ /CO = 2, T = 230°C e vazão igual a 25ml/min	71
Figura 44 - Influência da temperatura na conversão de CO na vazão igual a 25ml/min.....	73
Figura 45 – Imagem STEM do catalisador Co@SiO ₂ _9 após a reação	74
Figura 46 - Imagem STEM do catalisador Co@SiO ₂ _3 após a reação.....	75
Figura 47 - Perfil de perda de massa (TG) dos catalisadores Co/SiO ₂ a 210°C (a), Co@SiO ₂ _9 a 210°C (b), e Co@SiO ₂ _3 a 210°C (c).....	76
Figura 48 - Perfil de perda de massa (DTG) dos catalisadores Co/SiO ₂ a 210°C (a), Co@SiO ₂ _9 a 210°C (b), e Co@SiO ₂ _3 a 210°C (c)	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reações presentes na SFT (adaptado de MAHMOUDI et al., 2018; SCALDAFERRI, 2014 e ADELEKE et al., 2020).....	9
Tabela 2 – Frações de hidrocarbonetos (adaptado de Scaldaferrri, 2014).....	10
Tabela 3 - Influência de parâmetros na seletividade de hidrocarbonetos (adaptado de AIL; DASAPPA, 2016)	14
Tabela 4 - Efeito da pressão na conversão e seletividade de produtos (adaptado de Akbarsadeh et al., 2020).....	21
Tabela 5 - Atividade da SFT e seletividade em diferentes catalisadores (adaptado de Cai et al., 2018)	32
Tabela 6 - Planejamento experimental.....	54
Tabela 7 - Propriedades texturais e teor metálico dos catalisadores empregados na SFT	56
Tabela 8 – Valores obtidos a partir dos difratogramas.....	60
Tabela 9 – Dados obtidos a partir do TPR	61
Tabela 10 - Morfologia dos catalisadores do tipo núcleo-casca antes da redução	64
Tabela 11 – Resultados de conversão (% CO) e de distribuição de produtos nas diferentes condições operacionais utilizadas	66
Tabela 12 - Morfologia dos catalisadores do tipo núcleo-casca após redução e reação	75
Tabela 13 – Massa perdida (%) após a SFT para os catalisadores Co/SiO ₂ e Co@SiO ₂ _9.....	77

1. Introdução

A substituição da matriz energética global, baseada em fontes fósseis como carvão e petróleo, tornou-se um dos importantes desafios deste início do século XXI.

Os danos incontestáveis que a queima de combustíveis fósseis causa ao planeta exigem célere redução da emissão de gases de efeito estufa, tema central nos debates sobre mudanças climáticas discutido na Conferência das Partes - COP 21 em Paris, O Acordo de Paris, compromisso internacional discutido por 195 países, pretende minimizar de forma planejada estas emissões e, conseqüentemente, mitigar as danosas conseqüências provocadas pelo aquecimento global.

O alerta maior vem da COP27, 27ª Conferência das Partes da Convenção do Clima da ONU, em Sharm El-Sheikh no Egito. “Estamos em uma estrada para o inferno climático com o pé ainda no acelerador”, disse o secretário-geral da ONU, António Guterres, na abertura do evento em 7 de novembro de 2022.

Por diferentes razões a participação do Brasil na implementação das metas já acordadas e do que será definido na COP 27 é de extrema importância. O Brasil terá uma participação importante na mitigação do atual alarmante panorama. Certamente a maior prioridade será a proteção e conservação permanente da Amazônia brasileira.

No que se refere as prioridades ligadas à implementação da transição energética o Brasil também cumprirá um importante papel. Nesse sentido, é indispensável uma contínua alteração na composição das principais fontes da matriz energética exigindo a modificações significativas no que se refere à forma de produção. (Matsumura, 2022).

Dentre as ações decorrentes deste cenário, registra-se que o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou em 2021 o programa Combustível do Futuro, o qual traz a indicação de rotas tecnológicas alternativas que o país deve seguir objetivando descarbonizar a matriz de transportes. No final deste mesmo ano, a câmara dos deputados sancionou a Lei nº 14.248 que incentiva à pesquisa e o estímulo à produção de energia à base de biomassas, aspirando à sustentabilidade da aviação brasileira (EPBR, 2021). Também neste período, o Brasil passou a assumir papel de liderança no processo de transição energética, via utilização de energias renováveis, no bloco dos Brics, composto ainda por Rússia, Índia, China e África do Sul. (IPEA, 2021)

Nesse cenário a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) readquire importância e destaque visto que é considerada uma das formas mais promissoras de produção de combustível limpa (FU; LI, 2015). A SFT é um processo catalítico heterogêneo dotado

de flexibilidade expressiva para ajuste da produção de uma gama de hidrocarbonetos líquidos, que variam desde a gasolina ao diesel, óleos lubrificantes, parafinas e ceras (hidrocarbonetos de elevada massa molecular). Parâmetros reacionais, como catalisador, reator, pressão, composição de alimentação, velocidade espacial e temperatura influenciam diretamente na obtenção de determinada faixa desses produtos. (BEZERRA, 2015).

A escolha do catalisador influencia diretamente na distribuição de produtos. Os metais mais ativos na SFT são níquel, rutênio, cobalto e ferro (MARCHESE *et al.*, 2019). Dentre estes destaca-se cobalto e ferro como os mais utilizados industrialmente, embora todos possibilitem a dissociação de hidrogênio e ativação de CO. O ferro apresenta como vantagem um custo menor, entretanto tem como desvantagem maior uma tendência para a reação paralela de deslocamento de água, levando a maior formação de CO₂ como subproduto. O cobalto, embora mais caro, possui alta atividade em temperaturas mais baixas produzindo hidrocarbonetos pesados, como diesel, querosene e ceras (CHOUDHURY; MOHOLKAR, 2013). O tamanho de partícula da fase ativa e propriedades texturais também são parâmetros determinantes para direcionamento da seletividade dos produtos de reação.

O suporte, cuja principal função é dispersar a fase ativa, conferir resistência mecânica e estabilidade térmica, também é determinante na interação com a fase ativa. Sua natureza química interfere na redutibilidade da fase metálica, interação metal-suporte assim como na transferência de calor e de massa, sendo importante registrar que a velocidade de difusão dos reagentes e produtos pode alterar significativamente a seletividade da reação (MUNIRATHINAM; PHAM MINH; NZIHOU, 2018). Frequentemente, são utilizados suportes como SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, zeólitas e materiais a base de carbono (HODALA *et al.*, 2021).

Devido a importância dos fenômenos de transporte no desempenho dos materiais o ajuste e correlação entre das propriedades texturais e seletividades têm sido estudados. Materiais mesoporosos possibilitam a alteração do desempenho catalítico, modificando atividade, seletividade e estabilidade catalítica. Esses materiais mostram um efeito positivo na transferência de calor e, principalmente, na transferência de massa via ajuste da difusão aprimorada, visto que a morfologia e estrutura dos poros (diâmetro, distribuição, volume) influenciam consideravelmente o desempenho (OKONYE *et al.*, 2021).

O desempenho catalítico também é ajustado via incorporação de promotores, sendo os mais usados platina, magnésio e potássio, os quais atuam como promotores eletrônico alterando a atividade intrínseca dos sítios ativos. Cobre e zinco, por outro lado, atuam como promotores estruturais conferindo maior dispersão, resistência mecânica ou dissipação térmica ao catalisador (LI; WU; WU, 2017).

Dentre os desafios atuais, a minimização da desativação catalítica tem sido bastante estudada. As principais formas de desativação dos catalisadores a base de cobalto são a deposição de coque e a sinterização da fase metálica. A sinterização pode impactar na distribuição do produto. Várias pesquisas na literatura reportam o desenvolvimento de catalisadores mais seletivos e estáveis a partir de controle de sua ajustado da morfologia (SMARZARO *et al.*, 2021).

Estudos anteriores mostram que, devido à possibilidade de modificação da sua morfologia e das propriedades texturais e estruturais, catalisadores nanoestruturados do tipo núcleo-casca são altamente promissores para aplicação na SFT. Além de poder fornecer uma alta eficiência de reação, esses materiais podem promover direcionar a seletividade desejada (CUI; VAN MUYDEN; DYSON, 2021).

Li *et al.* (2020) estudaram a SFT com catalisadores de Co@C e observaram que a alteração na estrutura atômica (hibridização) do carbono influencia em uma maior ou menor seletividade de metano. Chen *et al.* (2020) investigaram a influência do teor de SiO₂ no catalisador Co@C@SiO₂ na SFT e concluíram que a seletividade para hidrocarbonetos leves aumenta com espessura da camada de sílica, devido à maior resistência de transferência de massa a hidrocarbonetos pesados.

A morfologia núcleo-casca onde a fase ativa é recoberta por uma ou mais camadas de diferentes confere estabilidade térmica isolando núcleos de nanopartículas de metal e, minimizando os fenômenos de sinterização (YANG; VESER, 2021).

Em nosso grupo, Smarzaro *et al.* (2021) sintetizaram catalisadores a base de cobalto suportado em sílica (Co/SiO₂) e do tipo núcleo-casca (Co@SiO₂) com diferentes valores de espessura da casca. Foi observado que o revestimento de sílica inibiu a sinterização da fase ativa nas condições de teste catalítico testadas e contribuiu para uma melhor atividade do catalisador em relação ao catalisado suportado, usado como padrão comparativo. Além disso, o decréscimo da espessura da casca promoveu um aumento na seletividade para hidrocarbonetos C₁₉₋₂₄, demonstrando a existência de um efeito de confinamento da sílica sobre o crescimento das cadeias de hidrocarbonetos.

Em continuidade, o trabalho de Moraes (2021) avaliou a influência das propriedades texturais no desempenho de catalisadores do tipo núcleo-casca (Co@SiO₂) com mesma espessura da casca. Os resultados obtidos mostraram a eficiência do método de síntese no controle da espessura da casca e nas propriedades texturais. Adicionalmente, demonstraram o controle dos fenômenos de sinterização e diminuição da atividade em catalisadores com menor diâmetro de poro. Os resultados obtidos apontaram a necessidade de aprofundamento do estudo da influência das propriedades texturais e das condições de reação no desempenho dos catalisadores, especialmente alterações provocadas na seletividade possivelmente por limitações difusionais de produtos de elevada massa molar nos poros mais estreitos.

Com a finalidade de se alcançar um melhor controle na distribuição de produtos, observa-se na literatura que, além da morfologia dos catalisadores, as condições de operação da SFT influenciam significativamente a seletividade da SFT. Temperatura, pressão, razão do gás de síntese (H₂/CO) e velocidade espacial são parâmetros operacionais que trazem um impacto não somente na probabilidade de crescimento da cadeia (α), mas também na taxa de reação.

Zijlstra *et al.* (2020) investigaram a SFT em diferentes tipos de sítios presentes na superfície de cobalto. Foi observado que a dissociação direta de CO é a etapa controladora de taxa de reação em baixas temperaturas, enquanto as reações de hidrogenação controlam significativamente a taxa de reação em temperaturas mais altas, na faixa de 260 °C. A partir do uso de uma Rede Neural Artificial (*Artificial Neural Network*), usando as melhores condições de reação e composição do catalisador presentes relatadas na literatura, Garona *et al.* (2021) concluíram que para obter uma melhor seletividade para olefinas leves os melhores catalisadores devem ser a base de cobalto ou de ferro com adição de promotores, como Mn e K, para ambos e a temperaturas elevadas.

No trabalho de Wang; Ren; Zhang, (2023) os autores também avaliaram a influência de parâmetros como temperatura e velocidade espacial na SFT com catalisador de cobalto. Quando a temperatura aumentou de 210°C para 230°C, mantendo-se demais parâmetros constantes, a conversão de CO foi de 14% para 29%. Em relação a velocidade espacial, com o aumento de 4000 h⁻¹ para 28000 h⁻¹, a conversão caiu de 29% para 16%. Esses resultados obtidos estão de acordo com outras pesquisas presentes na literatura. Em relação a seletividade, houve um aumento para a faixa de hidrocarbonetos C₅₊ com o aumento da velocidade espacial.

Nesse sentido, o objetivo geral do presente trabalho é avaliar o impacto das propriedades texturais e dos parâmetros de reação, como temperatura e velocidade espacial, sobre o desempenho de catalisadores à base de cobalto na Síntese de Fischer-Tropsch. Persegue-se o objetivo de obter um melhor desempenho e direcionamento da seletividade a hidrocarbonetos na faixa C₈₋₁₆ (combustível de aviação). Os catalisadores utilizados apresentam estrutura do tipo núcleo-casca, cobalto encapsulado em sílica mesoporosa, e foram sintetizados em trabalhos anteriores ou modificados na presente dissertação, objetivando a alteração das propriedades texturais. Além disso, o desempenho de um catalisador de cobalto suportado em sílica -Co/SiO₂-, sintetizado pelo método de impregnação, foi usado como padrão comparativo para avaliação das diferenças no desempenho provocadas por diferentes morfologias.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Sustentabilidade e descarbonização no atual cenário ambiental

A demanda global de energia está em crescimento contínuo devido ao aumento da população mundial e padrão de vida mais elevados em segmentos diferenciados oriundos de uma estratificação social mundial. Nos últimos 40 anos, o aumento no consumo global total de energia primária foi sustentado, principalmente, por combustíveis fósseis. A Figura 1 mostra que até 2018 aproximadamente 85% do consumo total de energia primária ainda era coberto por carvão, petróleo e gás natural trazendo, como consequência, um aumento das emissões globais de CO₂ de 18,0 bilhões de toneladas em 1978 para 33,7 bilhões de toneladas em 2018 (KOBBER *et al.*, 2020).

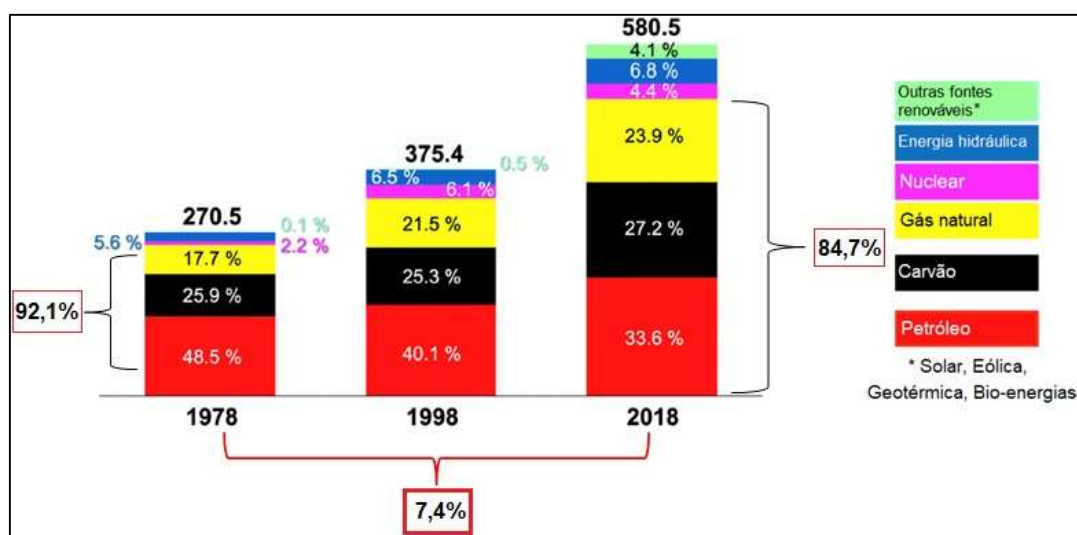


Figura 1 - Consumo global de energia primária de 1978 a 2018 (adaptado de Kober *et al.*, 2020)

Nos dias atuais, os danosos impactos ambientais decorrentes deste modelo de matriz energética já são amplamente conhecidos exigindo urgentes ações que evertam este cenário. Este foi o tema central da 26ª Conferência das Nações Unidas sobre as mudanças climáticas de 2021 (COP 26), onde foi evidenciada a urgência de estabelecer e acelerar as ações climáticas para atingir a meta de limitar o aquecimento global em até 1,5 °C (ONU, 2021).

A COP 27, em curso no mês de novembro de 2022, é taxativa em apontar a urgência de pacto de solidariedade climática para evitar o pior que seria um pacto de suicídio coletivo, segundo discurso o secretário geral da ONU, António Guterres.

O novo cenário político configurado mostra que o Brasil se torna um país com papel diferenciado não só para cumprir a meta reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 50% até 2030 (ONU), como na preservação da Amazônia, na implementação de produção de combustíveis a partir de fontes renováveis além de outras ações de destaque numa política transversal que reverta o preocupante cenário ambiental já estabelecido.

Particularmente no setor de transporte, a participação do petróleo na produção de combustíveis é altamente expressiva, exigindo alterações para minimização da intensa e decorrente emissão de carbono. Previsões recentes indicam que, se mantidos os índices atuais de operação, as refinarias devem emitir 16,5 Gt de CO₂ no período 2020-2030, índice que representa um aumento em desacordo com as metas globais de atenuação de emissões de gases de efeito estufa (GRIFFITHS *et al.*, 2022).

O processo de descarbonização exige planejamento de novos sistemas de infraestrutura. Desta forma a transição para uma nova matriz energética promoverá, de forma associada, a minimização de impactos ambientais e a criação de diferentes atividades que possam promover a mitigação do meio ambiente (GRUBERT; ZACARIAS, 2022). Esta transição exige investimentos e novas políticas governamentais.

Dados apresentados por *Renewable Energy Finance: Theory and Practice* mostram que o investimento mundial anual cresceu desde 2008 até 2017 (de 100 para cerca de 200 bilhões de dólares). Entretanto, para que se concretize uma redução significativa dos impactos ambientais que promovem as mudanças climáticas são necessários níveis maiores de investimento (Raikar, Adamson; 2020).

No Brasil, o programa RenovaBio, estabelecido após a adesão do país ao Acordo de Paris, estrutura a política de Estado em relação aos biocombustíveis. Esse programa apresenta como um dos seus objetivos a expansão adequada dos biocombustíveis na matriz energética, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis, e aumento da participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira para aproximadamente 18% até 2030. Registra-se que os biocombustíveis são considerados um combustível neutro em carbono visto que a cultura correspondente sequestra CO₂ durante o processo de crescimento (SILVA *et al.*, 2022).

Um dos recursos adotados pela RenovaBio para cumprir os compromissos assumidos na COP21 é o Crédito de Descarbonização (CBIO). O CBIO é um ativo emitido por empresas licenciadas (produtores e importadores de biocombustíveis) e deve ser certificado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Cada CBIO corresponde a uma tonelada de CO₂ não emitida para a atmosfera (B3; ISMAR, 2022).

A infraestrutura existente e a experiência da indústria de bioenergia brasileira podem contribuir como um ambiente mais favorável para o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas como, processos termoquímicos. Por exemplo, o setor sucroenergético, que produziu mais de 33 bilhões de litros de bioetanol na safra 2018/2019, tem uma produção associada de grandes quantidades de bagaço de cana-de-açúcar, resíduo lignocelulósico com elevado potencial energético (REAL GUIMARÃES *et al.*, 2021).

Processos de transformação de biomassa em combustíveis (BtL- *biomass-to-liquids*) pode produzir biocombustíveis como diesel verde, gasolina verde e biocombustível de aviação. Na maior parte dos casos, essas rotas podem alcançar emissões dos gases de efeito estufa 80% menores do que as rotas de combustíveis fósseis (REAL GUIMARÃES *et al.*, 2021).

A lei que cria o Programa Nacional de Bioquerosene, sancionada em novembro de 2021, prevê incentivos à produção e uso de Combustível de Aviação Sustentável (SAF) destinando incentivos fiscais concedidos pelo Governo Federal e recursos de agências e bancos de fomento federais. Esse combustível poderá ser produzido por diversos processos e matérias-primas, como biomassas de origem vegetal de espécies como macaúba e pinhão-manso, de acordo com a Embrapa (MACHADO, 2022; AGÊNCIA SENADO).

Neste novo cenário de transição da matriz energética a Síntese de Fischer-Tropsch aparece como uma interessante alternativa para obtenção de biocombustíveis, entre eles combustíveis de aviação, através da implementação industrial de tecnologias semelhantes às existentes para produção de combustíveis líquidos para transporte, como diesel, gasolina e querosene (RAFATI *et al.*, 2017).

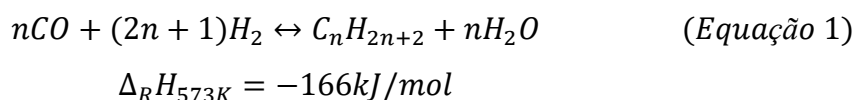
2.2. A Síntese de Fischer-Tropsch

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um conjunto de reações químicas na qual os gases monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H₂), mistura conhecida como gás de síntese, são convertidos em hidrocarbonetos de diferentes massas molares ou compostos oxigenados. O gás de síntese pode ser obtido por meio de diversas matérias-primas, como gás natural, carvão e biomassa. O processo de gaseificação da biomassa e do carvão, na presença de oxigênio e vapor, envolve uma rede complexa de reações químicas, tais como

oxidação parcial, reforma de vapor, reação de deslocamento de água e reação reversa de deslocamento de água e, ocorre sob condições adversas de temperatura e pressão (PUGA, 2018).

A reação entre H₂ e CO, quando realizada via catálise heterogênea, é conhecida como polimerização de superfície, na qual monóxido de carbono e o gás hidrogênio reagem na superfície do catalisador *in situ* (AIL; DASAPPA, 2016).

A reação de FT é apresentada na Equação 1.



Devido a grande quantidade de produtos formados, a SFT é considerada um conjunto complexo de reações. As principais reações envolvidas na SFT estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Reações presentes na SFT (adaptado de MAHMOUDI *et al.*, 2018; SCALDAFERRI, 2014 e ADELEKE *et al.*, 2020)

Processo	Reação
Formação de parafinas	$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Formação de olefinas	$nCO + (2n)H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
Reação de deslocamento da água (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Formação de compostos oxigenados (álcoois/éteres)	$nCO + (2n)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n - 1)H_2O$
Reação de Boudouard	$2CO \rightarrow C + CO_2$
Formação de carbeto (no catalisador)	$yC + xM \rightarrow M_xC_y$

Os produtos da SFT compreendem diferentes tipos de hidrocarbonetos que podem conter mais de 20 carbonos na cadeia, e, por isso são necessárias algumas etapas de refino, que incluem processos de hidrotreamento, hidrocrackeamento, reforma catalítica, alquilação, isomerização, entre outros (SCALDAFERRI, 2014). A Tabela 2 mostre os principais produtos obtidos.

Tabela 2 – Frações de hidrocarbonetos (adaptado de Scaldaferrì, 2014)

Produto	Fração
Gás combustível	C ₁ -C ₂
Gás liquefeito de petróleo	C ₃ -C ₄
Gasolina	C ₅ -C ₁₂
Nafta	C ₈ -C ₁₂
Combustível de aviação	C ₈ -C ₁₆
Diesel	C ₁₃ -C ₁₈
Ceras	C ₁₉₊

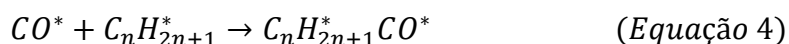
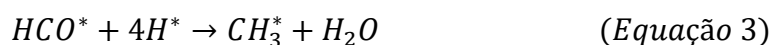
As condições da SFT são usualmente escolhidas de forma a maximizar a formação de combustíveis líquidos de hidrocarbonetos de alto peso molecular, que são produtos de alto valor.

De forma geral, há uma concordância em relação ao modo de ativação do CO e do H₂ seguem a rota dissociativa, para a produção de hidrocarbonetos, quando os catalisadores a base de ferro ou cobalto são utilizados (PUGA, 2018).

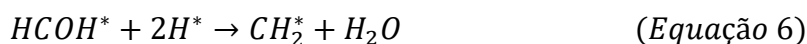
Em relação aos mecanismos de reação, alguns são propostos baseados em diferentes intermediários de reação. Os principais esquemas de polimerização que foram propostos nas etapas principais (iniciação, propagação e terminação da cadeia) são: mecanismo de carbeto, inserção de CO e mecanismo de hidroxicarbeno. Esses mecanismos diferenciam-se de acordo com natureza de formação das unidades de monômeros e a rota que conduz as reações, onde haverá produção dos hidrocarbonetos propostos (MAHMOUDI *et al.*, 2017).

De acordo com Puga (2018), o mecanismo de iniciação da adsorção do CO pode ser meio de uma rota não dissociativa ou dissociativa. A rota não dissociativa envolve duas vias, ambas envolvendo intermediários oxigenados, como mostram as equações abaixo:

- i. Após adsorção de CO ocorre a formação de formil (Eq. 2), seguido de hidrogenação a metil (Eq. 3) e pronto para uma segunda inserção de CO formando acetil, e assim a propagação por repetição destas etapas resultando no crescimento de porções alquil, (Eq. 4).



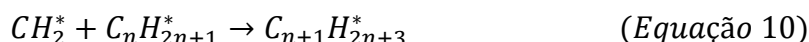
- ii. Hidrogenação de carbono e oxigênio do CO adsorvido para formar hidroximetileno (Eq. 5) e formação de metileno via hidrogenólise (Eq. 6).



Na rota dissociativa há átomos de oxigênio e carbono individualmente adsorvidos (Eq. 7), posteriormente transformados por hidrogenação (Eq. 8). Esta rota associa-se ao mecanismo de carbeta:



As duas rotas, não dissociativa e dissociativa, podem resultar na formação de unidades de metileno (Eq. 6 e Eq. 8, respectivamente) que seriam hidrogenadas em metila (Eq. 9), ou ainda inseridas em cadeias alquílicas em crescimento (Eq. 10) como o caminho para a propagação:



A propagação em cadeia das unidades de monômero no mecanismo de carbeta está representada na Figura 2, no qual ocorre a inserção de grupos CH_x nas ligações metal-carbono.

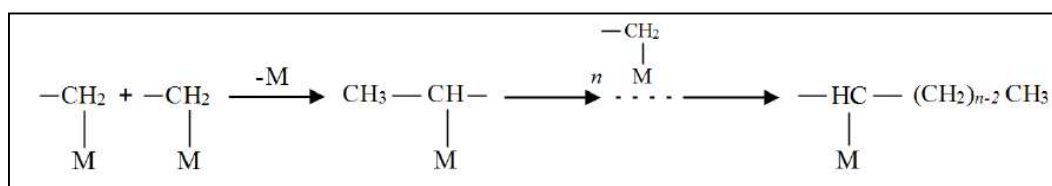


Figura 2 – Mecanismo de carbeta (adaptado de Mahmoudi *et al.*, 2018)

A terminação da cadeia ocorre por meio da hidrogenação dos grupos alquil adsorvidos ($-\text{HC}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}_3$) para produzir parafinas, ou devido a combinação com $-\text{CH}_3$ adsorvido. Os produtos olefinicos (alquenos) são formados através da eliminação do hidrogênio dos grupos alquil de superfície com um sítio vazio. Esse esquema é apresentado na Figura 3.

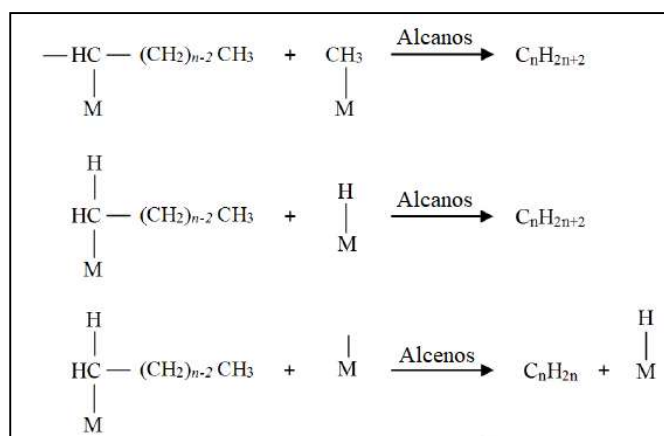


Figura 3 – Terminação de cadeias (adaptado de Mahmoudi et al., 2018)

De uma forma geral, os pesquisadores estão em concordância em relação ao modo de ativação do CO: segue-se a rota dissociativa para a produção de hidrocarbonetos, para os catalisadores mais utilizados na SFT, ferro e cobalto, ou seja, o mecanismo de carbeta. Na formação de oxigenados é preciso que parte do CO seja ativado de forma não dissociativa, como por exemplo, em catalisadores de cobalto-cobre ou ródio (Puga, 2018).

A gama de diferentes hidrocarbonetos que podem ser obtidos depende do catalisador e das condições de operação usados no processo e pode variar da produção de metano à parafinas e olefinas de alta massa molécula. Além disso água e dióxido de carbono são produzidos além de pequenas quantidades de oxigenados, como álcool e ácidos orgânicos (NETL, US Department of Energy).

Os processos para SFT podem ser diferenciados de acordo com condições de operação a alta e baixa temperatura. O primeiro, *High Temperature Fischer-Tropsch* (HTFT), ocorre a temperatura entre 300 e 350°C e é realizado com catalisadores a base de ferro. Geralmente seus produtos são gasolina e olefinas de baixa massa molecular. O segundo, *Low Temperature Fischer-Tropsch* (LTFT), ocorre à temperatura entre 200 e 240°C e as reações ocorrem em catalisadores de ferro ou cobalto para produzir hidrocarbonetos de alta massa molecular (MARQUES, 2018).

Devido à exortemicidade das reações envolvidas na SFT é importante promover a eficiente dissipação de calor, objetivando minimizar a perda de atividade do catalisador via processos de coqueificação e/ou sinterização da fase ativa (DRY, 2002).

Desta forma os reatores utilizados devem ser projetados para um controle preciso do leito reacional e manutenção de um perfil de temperatura uniforme no leito o que

minimiza os processos de sinterização e a produção de altas concentrações de metano (AIL; DASAPPA, 2016).

A seletividade dos produtos pode ser prevista através de um modelo estatístico que correlaciona a probabilidade de crescimento da cadeia com o número de carbonos contido nessa cadeia, o modelo de distribuição de Anderson-Schultz-Flory (ASF), representado na Equação 11 (BEZERRA, 2015). W_n é a fração mássica do produto que contém n átomos de carbono, n é o número de átomos de carbono do produto e α é a probabilidade do crescimento da cadeia, parâmetro influenciado pelas condições de operação. A distribuição gráfica dos produtos está representada na Figura 4 (CHEN *et al.*, 2018).

$$\frac{W_n}{n} = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (\text{Equação 11})$$

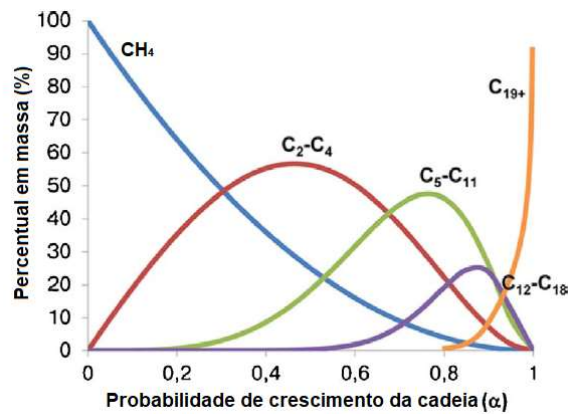


Figura 4 - Distribuição de produtos pelo modelo ASF (adaptado de Chen *et al.*, 2018)

A seletividade do produto depende da probabilidade de crescimento da cadeia (α), e a seletividade máxima para os produtos de interesse é fortemente limitada pela distribuição do produto ASF. Por exemplo, as seletividades máximas para hidrocarbonetos C_5-C_{11} (faixa de gasolina) e $C_{10}-C_{20}$ (faixa de diesel) são $\sim 45\%$ e $\sim 39\%$, respectivamente (CHENG *et al.*, 2018).

Förtsch; Pabst; Gross-Hardt (2015) estudaram uma extensão analítica da distribuição ideal clássica de ASF, a qual inclui uma descrição da formação e readsorção aprimoradas do produto com um modelo contendo parâmetros associados a características particulares da distribuição de produto. Dessa forma, foi possível representar a distribuição real de carbono em toda a faixa de números de carbono de um a infinito e descrever os desvios conhecidos em componentes C_1 , C_2 e C_{10+} .

2.3 Influência de parâmetros na SFT

As condições de operação das reações de FT influenciam significativamente a seletividade dos produtos, uma vez que a manipulação destes parâmetros causa um impacto na probabilidade de crescimento da cadeia (α). Parâmetros como temperatura, pressão, velocidade espacial e razão H₂/CO alteram a distribuição de produtos. A Tabela 3 apresenta a influência das condições de operação, como temperatura, pressão, velocidade espacial e razão H₂/CO sobre a seletividade dos produtos da SFT (AIL; DASAPPA, 2016).

Tabela 3 - Influência de parâmetros na seletividade de hidrocarbonetos (adaptado de AIL; DASAPPA, 2016)

Seletividade/ Parâmetros	Crescimento dos parâmetros			
	Temperatura	Pressão	Velocidade espacial	Razão H ₂ /CO
Distribuição do número de carbono	Menor valor de α	Maior valor de α	- ¹	Menor valor de α
Metano	Aumenta	Diminui	Diminui	Aumenta
Alceno	- ²	- ²	Aumenta	Diminui
Oxigenados	- ²	Aumenta	Aumenta	Diminui
Aromáticos	Aumenta	- ²	Diminui	Diminui
Conversão do gás de síntese	Aumenta	Aumenta	Diminui	- ²

¹ Depende das reações secundárias

² Depende de outros fatores mais complexos

2.3.1 Temperatura

O aumento da temperatura contribui para um aumento de concentração de hidrocarbonetos com menos de cinco carbonos na cadeia. A temperatura está diretamente relacionada ao tipo de processo: compostos gasosos são obtidos em processos a HTFT, enquanto a produção de compostos líquidos (e/ou sólidos) se dá em processos a LTFT. Marques (2018) estudou a SFT com catalisadores a base de ferro e cobalto e observou que quanto maior a temperatura, maior a fração de hidrocarbonetos leves, como etano e propano.

Como a SFT apresenta uma natureza exotérmica, a temperatura torna-se uma das variáveis mais importantes sendo que a seletividade e taxa de produção são diretamente

afetadas. Para evitar a desativação do catalisador, a temperatura deve ser mantida constante durante todo o processo. (MAKHURA *et al.*, 2019).

Para sintetizar olefinas leves, Wu *et al.* (2019) realizaram a SFT sob o processo a alta temperatura (HTFT) a 340°C utilizando catalisadores nanoestruturados do tipo núcleo-casca, Fe₃O₄@MnO₂. Em processos à altas temperaturas há formação de compostos leves e o valor de α permanece aproximadamente 0,7. Os autores observaram que essa estrutura do catalisador contribuiu para um melhor resultado de seletividade e conversão, de modo que a casca porosa de MnO₂ inibiu o crescimento e agregação das espécies de Fe e contribuiu para melhor dispersão do Fe.

Peron *et al.* (2021) empregaram catalisadores de ferro suportados em sílica com promotores de antimônio e estanho na síntese de olefinas leves em alta temperatura. Como os dois promotores possuem temperaturas de fusão relativamente baixas, e temperaturas de Tammann e Hüttig, que correspondem respectivamente às mobilidades de massa e de superfície, estão bem abaixo da temperatura de reação, foi sugerido que esses promotores também podem ser móveis sob as condições de reação melhorando os resultados. Dessa forma, analisando-se os produtos após a reação a 350°C e 10 bar, os autores concluíram que a dopagem com Sb e Sn leva ao aumento de 7 a 10 vezes na atividade intrínseca dos sítios da superfície do ferro devido à sua interação com os promotores.

Por outro lado, Mandal *et al.* (2018) investigaram a SFT sob processo a baixa temperatura (LTFT) para a obtenção destilados médios. Após a corrida experimental de 300 horas, com o catalisador a base de Co, Mg, Zr, promovido com Ru e suportado em alumina dopada com sílica (SDA), a 220°C, 30 bar e GHSV de 500h⁻¹, foram obtidos altos valores de conversão de CO e seletividade para hidrocarbonetos na faixa C₅-C₁₉, 94,2% e 85%, respectivamente.

O desenvolvimento de sistemas integrados de FT de alta e baixa temperatura tem sido estudado recentemente. Wu; Feng; Li, (2017) analisaram essa integração procurando obter uma melhor qualidade de combustível e uma coprodução de produtos químicos de alto valor integrado. Os pesquisadores propuseram o sistema integrado HTFT-LTFT incluindo a gaseificação de carvão e unidade de tratamento do gás de síntese, unidade da SFT e realizaram a modelagens no programa Aspen Plus. Os resultados mostram que o sistema HTFT-LTFT integrado é mais eficiente e econômico do que o sistema HTFT/LTFT separado além de produzir tanto olefinas quanto óleos básicos simultaneamente, e apresentam um excelente desempenho econômico.

A operação da reação em temperaturas mais baixas apresenta benefícios termodinâmicos para a reação altamente exotérmica, entretanto, dificulta cineticamente a reação. Dessa forma, torna-se fundamental aprimorar um catalisador que tenha forte desempenho para a reação em baixas temperaturas. Gahtori *et al.* (2022) investigaram a influência de promotores em catalisadores a base de cobalto e da temperatura na conversão de CO e na distribuição de produtos. Os resultados da SFT para o mesmo catalisador, sob mesma condição de operação e diferentes temperaturas pode ser visto na Figura 5. Verificou-se que atividade catalítica aumentou com o aumento da temperatura, bem como a seletividade ao metano, uma vez que a metanação é cineticamente favorável em temperaturas mais altas.

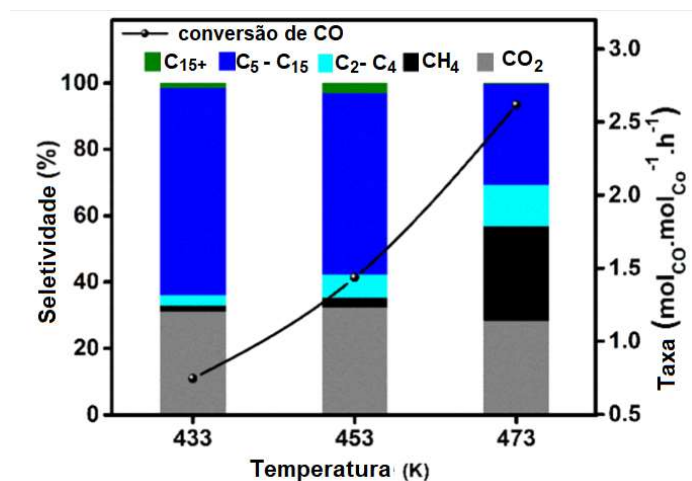


Figura 5 - Reação a 3 MPa, CO: H₂: N₂ = 1: 2: 1/3, durante 20 horas com 0,5g de catalisador com 25% de teor de Co (Adaptado de Gahtori *et al.*, 2022)

Yang *et al.* (2022) estudaram o impacto de promotores (Rh, Ir, Sb e Ga) no catalisador Co/Al₂O₃ e da variação da temperatura na conversão de CO. Os resultados obtidos mostraram que sob mesma condição de operação, para todos os catalisadores, o aumento da temperatura implicou no aumento de conversão de CO como apresenta a Figura 6. CoRhA, CoIrA, CoRhA, CoSbA, CoGaA e CoA são os catalisadores Co/Al₂O₃ com seus respectivos promotores, Rh, Ir, Sb e Ga, e o último não apresenta nenhum promotor.

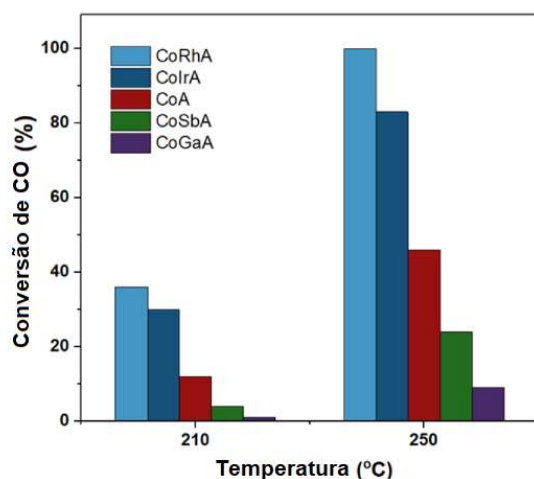


Figura 6 - Conversão de CO para diferentes catalisadores Co/Al₂O₃ com promotores. Condições de reação: H₂/CO/Ar = 6/3/1, P_{atm}, velocidade espacial = 1600 ml.g_{cat}⁻¹.h⁻¹. (Adaptado de Yang et al., 2022)

Chakkingal *et al.* (2022) investigaram a SFT a partir de modelos computacionais, visto que antecipar o impacto das variáveis do processo de entrada nos processos químicos é fundamental para avaliar o desempenho das reações. O resultado da influência da temperatura na conversão de CO está ilustrado na Figura 7. O contorno mais escuro em temperaturas mais baixas indica que o impacto de outras variáveis de entrada na conversão é mínimo. À medida que a temperatura aumenta, a dispersão do contorno aumenta, mostrando um maior impacto de outras variáveis de entrada na conversão. Como já observado em outros trabalhos na literatura, o aumento da temperatura leva ao aumento da conversão.

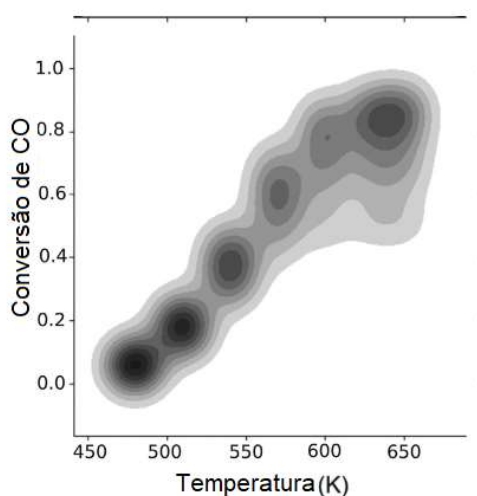


Figura 7 - Comportamento da conversão em função da temperatura para um conjunto de dados. (Adaptado de Chakkingal *et al.*, 2022)

Li *et al.* (2021) estudaram uma forma de aprimorar a seletividade de gasolina a partir de catalisadores bifuncionais (Co suportado em materiais a base de zeólita) avaliando a influência da temperatura de reação nos sítios ácidos do catalisador na SFT. A temperatura de reação pode afetar a capacidade de hidrocraqueamento nos sítios ativos de Co^0 bem como a isomerização nos sítios ácidos. Os resultados mostraram um aumento de hidrocarbonetos C_{5-10} em relação aos C_{11-20} e C_{20+} à medida que a temperatura aumentava como consequência do hidrocraqueamento em sítios ácidos, e também em sítios ativos de Co^0 sob alta temperatura. A Figura 8 apresenta o aumento da fração C_{5-10} para valores de temperatura de 230, 250 e 270°C para o mesmo catalisador.

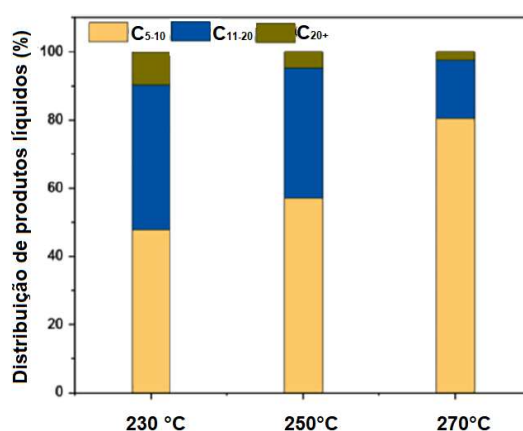


Figura 8 - Distribuição de produtos de acordo com a temperatura (adaptado de Li *et al.*, 2021)

Gavrilović *et al.* (2021) estudaram o efeito da temperatura na seletividade para o metano na SFT realizada usando um catalisador comercial a base de cobalto, $20\%\text{Co}/0,5\%\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As temperaturas de 210 e 230°C foram avaliadas sendo mantidos fixos os demais parâmetros de operação (vazão de gás de síntese, pressão e razão H_2/CO). Os resultados mostram um aumento da seletividade para metano a 230°C. Este resultado é interpretado como decorrente do aumento da taxa de reação de hidrogenação dos monômeros $-\text{CH}_2-$ em relação às taxas das reações concorrentes, diminuindo assim a concentração superficial de monômeros $-\text{CH}_2$. Isto está de acordo com a diminuição da razão olefina/parafina nesta temperatura, indicando também uma maior taxa de hidrogenação de olefinas.

Wolke *et al.* (2021) analisaram variações da seletividade promovidas por alterações na temperatura e pressão utilizando catalisadores de ferro. Os resultados como apresentados na Figura 9 mostraram que o aumento na temperatura de reação de 453K

para 473K contribuiu para o aumento da vazão molar de compostos C₁, como CH₄, CH₃OH e CO₂. Este resultado está de acordo com diversas publicações na referendando a observação de que o aumento da temperatura contribui para o aumento da taxa de hidrogenação de monômeros CH₂.

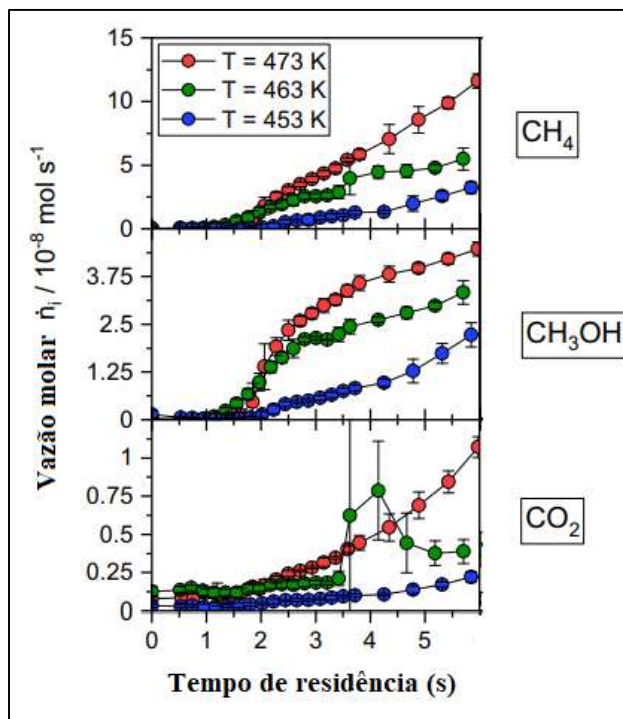


Figura 9 - Influência da temperatura de reação na vazão molar de CH₄, CH₃OH e CO₂ (adaptado de Wolke *et al.*, 2021)

Li *et al.* (2022) verificaram a influência de parâmetros como temperatura e razão H₂/CO na seletividade de CH₄ e na desativação de catalisadores a base de ferro. Como apresentado na Figura 10, a seletividade para o metano de aproximadamente 3% a 270 °C para 10% a 290 °C. O aumento da temperatura não é propício para formação de hidrocarbonetos de cadeia longa devido à exotermicidade da reação. Portanto, a seletividade para CH₄ aumentou com o aumento da temperatura da reação conforme a lei termodinâmica da reação de FT.

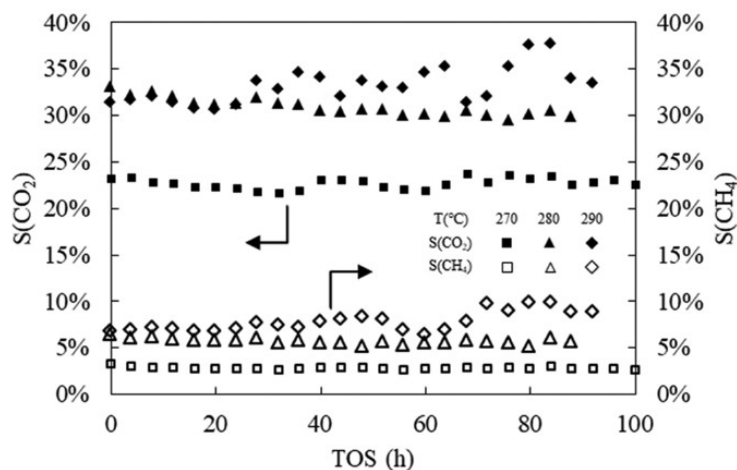


Figura 10 - Seletividade para o CH₄ sob diferentes temperaturas de reação. (Adaptado de Li *et al.*, 2022)

Além disso, os resultados mostraram que a temperatura de reação contribuiu significativamente na taxa de desativação, uma vez que essa taxa foi 15 vezes maior quando a SFT ocorreu a 290°C em relação a 270°C. A partir das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), os autores identificaram a sinterização das partículas de ferro.

Nesta mesma linha de investigação, Pfeifer *et al.* (2022), relataram que a maior temperatura da reação leva a uma maior probabilidade de dessorção, gerando um aumento na produção de α -olefinas, consideradas um produto primário. O aumento de temperatura tem também o efeito de aumentar a produção de metano, e resulta na desativação do catalisador associado à sinterização e coqueificação (CHABOT *et al.*, 2015).

De acordo com De Klerk (2008), a taxa de dessorção de produtos na superfície do catalisador é afetada pela temperatura. Devido a reação de dessorção ser uma reação endotérmica, o aumento na temperatura contribuiu para uma maior taxa de dessorção e, assim, da terminação da cadeia. Outro fator que também pode causar a terminação da cadeia é a taxa de hidrogenação, que também cresce com o aumento da temperatura. Esses dois efeitos de temperatura resultam em produtos de cadeia mais curta.

2.3.2 Pressão

De acordo com o princípio de Le Chatelier, com o aumento da pressão, o equilíbrio se desloca para o lado com o menor número de mols de gás. Assim, o aumento da pressão aumenta a conversão de monóxido de carbono e a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas, ratificando o princípio de Le Chatelier.

Akbarzadeh *et al.* (2020) avaliaram a influência da pressão na SFT usando um catalisador de Co-Mn/CNT e variação da pressão de operação de 1 a 25 atm. Foi observado a mesma tendência em relação ao aumento de conversão de CO, sendo sugerido uma maior concentração de espécies reagentes sobre os sítios ativos com aumento de pressão e a diminuição da seletividade de CH₄ e C₂-C₄, como já observado por diferentes pesquisadores. O aumento da pressão até 25 atm resultou em um aumento da seletividade para C₅₊, indicando o favorecimento da propagação em cadeia de monômeros CH_x com o aumento de pressão.

A Tabela 4 apresenta esses dados relacionando os efeitos da variação de pressão na conversão de CO e seletividade.

Tabela 4 - Efeito da pressão na conversão e seletividade de produtos (adaptado de Akbarsadeh *et al.*, 2020)

	Pressão (atm)					
	1	5	10	15	20	25
95Co5Mn/CNT						
Conversão de CO	49,4	78,5	81,7	84,4	86,6	89,5
Seletividade C ₁	15,5	13,2	12,4	11,9	11,8	6,1
Seletividade C ₂₋₄	26,2	16,3	11,3	8,6	6,7	6,5
Seletividade C ₅₊	55,3	66,7	72,3	76,1	81,5	76,3

A diminuição da seletividade para o metano com o aumento de pressão é vantajosa para o processo uma vez que este é um subproduto desfavorável. Gorimbo *et al.* (2017) investigaram os efeitos da mudança de condições operacionais, como pressão, na reação de FT em três reatores, nos quais em cada um o catalisador a base ferro foi reduzido com gás de síntese, H₂ e CO. Para todos os reatores o aumento da pressão total interferiu para uma maior conversão de CO e na redução da razão olefinas/parafinas, indicando o aumento da seletividade de produtos parafínicos.

Segundo De Klerk (2008), a composição do gás de alimentação e a pressão do reator determinam a pressão parcial dos reagentes, hidrogênio e monóxido de carbono. Como o CO é mais fortemente adsorvido no catalisador do que o H₂, o aumento da pressão leva a uma maior concentração de monóxido de carbono na superfície do catalisador. Dessa forma, há uma maior possibilidade do crescimento da cadeia dos produtos formados.

Wolke *et al.* (2021) também estudaram a influência da pressão na reação de FT utilizando catalisador de ferro. Os resultados mostraram um impacto praticamente

desprezível na formação de produtos C_1 , como metano, metanol e CO_2 . Os resultados apresentados na Figura 11 foram justificados como decorrentes dos baixos valores de conversão e da relativamente baixa diferença de pressão, Δp .

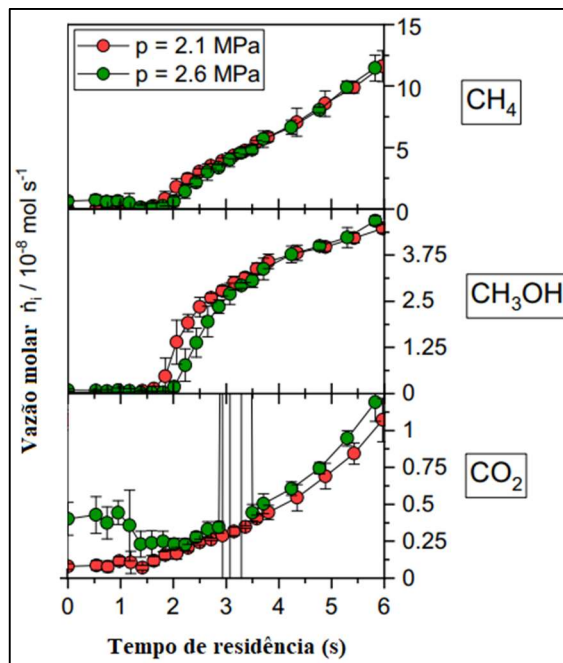


Figura 11 - Influência da variação de pressão na vazão molar de metano, metanol e dióxido de carbono (adaptado de Wolke *et al.*, 2021)

Além da pressão total, a razão pressão parcial de hidrogênio e água (p_{H_2}/p_{H_2O}) e a pressão parcial de CO também são importantes na SFT. A pressão parcial de hidrogênio e água (p_{H_2}/p_{H_2O}) influencia a reoxidação do catalisador, enquanto a pressão parcial de CO retarda a oxidação. Pfeifer *et al.* (2022) relata que com a diminuição da razão p_{H_2}/p_{H_2O} há uma maior possibilidade de reoxidação ou a formação de compostos metálicos-óxidos.

2.3.3 Velocidade espacial

A velocidade espacial, definida como a razão da vazão (horária) da alimentação líquida ou gasosa por volume de catalisador presente no reator, ou a razão da massa de alimentação por hora em relação à massa de catalisador, é outro parâmetro importante na SFT. Quanto menor a velocidade espacial, maior o tempo de contato. Valores de velocidade muito pequenos contribuem para uma queda de pressão do reator.

Conforme a velocidade espacial do gás de síntese diminui há um aumento do tempo de residência dos reagentes no leito catalítico e, portanto, maior a conversão de

CO. Bezerra (2015) analisou a SFT com catalisador de 20%Co/ γ -Al₂O₃ promovido com 0,5% de Pt variando-se a temperatura e a velocidade espacial, e mantendo os outros parâmetros operacionais constantes. Foi concluído que com a diminuição da temperatura e aumento da velocidade espacial (menor tempo de contato) a conversão cai.

Pfeifer *et al.* (2022) estudaram o desenvolvimento de reatores de FT microestruturados. Para avaliar o melhor resultado em relação à conversão de CO em dois reatores com diferentes microestruturas internas, os autores trabalharam com condições de operação semelhantes como, por exemplo, mesma velocidade espacial, WHSV, para definir o reator mais adequado para a SFT. Os autores observaram que os catalisadores podem ser efetivamente prevenidos de desativação, seja por sinterização ou oxidação sob alta pressão parcial de água, usando a configuração de reatores propostas nos quais há um estágio inovador de RWGS acoplado fornecendo o gás de síntese necessário em escala razoável a partir do CO₂ e H₂.

Choudhury; Moholkar, (2013) avaliaram como a variação da pressão e velocidade espacial interferem no desempenho da reação utilizando catalisadores a base de cobalto. Para entender o efeito do GHSV na seletividade dos produtos, os autores realizaram a reação à 493 K, sob valores de pressão variando entre 1 e 3 MPa e valores de GHSV entre 24000 e 4800h⁻¹. Na faixa de GHSV igual a 24000-4800 h⁻¹ (a pressão constante) não foram obtidos hidrocarbonetos líquidos. Com uma redução para faixa de 3600-1800 h⁻¹ foi obtida uma fração significativa de C₅₊. Sob pressão constante igual a 2 MPa, essa redução do GHSV resultou em um aumento significativo de hidrocarbonetos de C₆–C₁₀ para C₁₄–C₂₄.

Gorimbo *et al.* (2018) também investigaram o efeito de variações de parâmetros, como pressão e velocidade espacial, na distribuição de produtos com catalisador a base de ferro. As alterações nos parâmetros foram realizadas em uma campanha inicial de 5000 horas à 250°C, 1,85 bar e 2592 h⁻¹ e posteriormente houve a variação da GHSV (2592, 1296, 648 h⁻¹) e da pressão (1,85; 10,85; 20,85 bar). Os resultados mostraram que mantendo a pressão constante e diminuindo a velocidade espacial os valores de conversão de CO aumentam. A Figura 12 apresenta a tendência para o um dos casos estudados a 250°C, 1,85 bar e diferentes valores de GHSV.

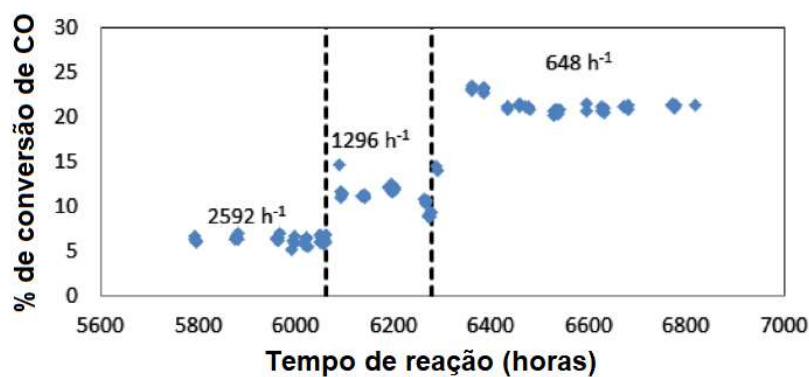


Figura 12 - Influência da velocidade espacial na conversão de CO (adaptado de Gorimbo *et al.*, 2018)

Em relação à seletividade, os hidrocarbonetos leves aumentam com a diminuição da velocidade espacial, enquanto os C_{5+} diminuíram na mesma situação. Essa tendência dos hidrocarbonetos C_{5+} é diferente da tendência normal observada na literatura, pois à medida que o GHSV diminui, o tempo de contato entre o catalisador e reagente aumenta, e assim há um tempo maior para reações secundárias e consequentemente uma maior formação de hidrocarbonetos pesados.

Os autores observaram, no entanto, que os casos relatados na literatura o tempo de reação não é longo, como no caso desse trabalho, no qual os valores de TOS, variaram entre 5700 e 7000 horas. Além disso, a análise de Difração de Raios-X mostrou a presença da magnetita, um catalisador bem conhecido da reação de deslocamento de água (WGS), e, portanto, com o maior tempo de reação, a reação WGS pode ser favorecida resultando na diminuição da seletividade de hidrocarbonetos com cadeia mais longa.

O trabalho de Loewert *et al.*, (2020) apresentou um modelo para a descrição de processos dentro de um reator FT microestruturado em escala piloto. Dentre vários fatores analisados, os autores investigaram os efeitos da variação da velocidade espacial na SFT a 235 °C, 3 MPa e $H_2/CO = 1,99$ com catalisador de cobalto promovido com rênio. Os resultados indicaram que a conversão de CO e H_2 diminuiu conforme os valores de WHSV aumentaram, como ilustrado na Figura 13. Esse fato está de acordo com a literatura, uma vez que o aumento da velocidade espacial leva a um menor tempo de contato entre os reagentes e a superfície catalítica.

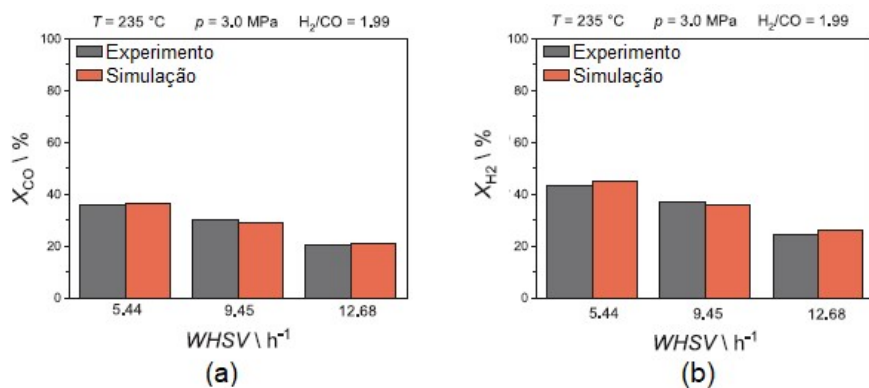


Figura 13 - Efeito da velocidade espacial na conversão de CO e H₂ (adaptado de (Loewert et al., 2020))

O estudo realizado por Chabot *et al.* (2015) apresentou uma modelagem matemática de reator de leito fixo milimétrico catalítico para a SFT, na qual foi avaliada a influência de variação de concentração, da velocidade espacial e do diâmetro de tubo na distribuição de produtos bem como a conversão dos reagentes. A Figura 14 apresenta a influência da velocidade espacial na conversão de CO e na seletividade e produtividade de hidrocarbonetos nas faixas: C₁-C₂, C₃-C₄, e C₅+ com catalisador Co/Al₂O₃ para a reação sob mesmas condições operacionais.

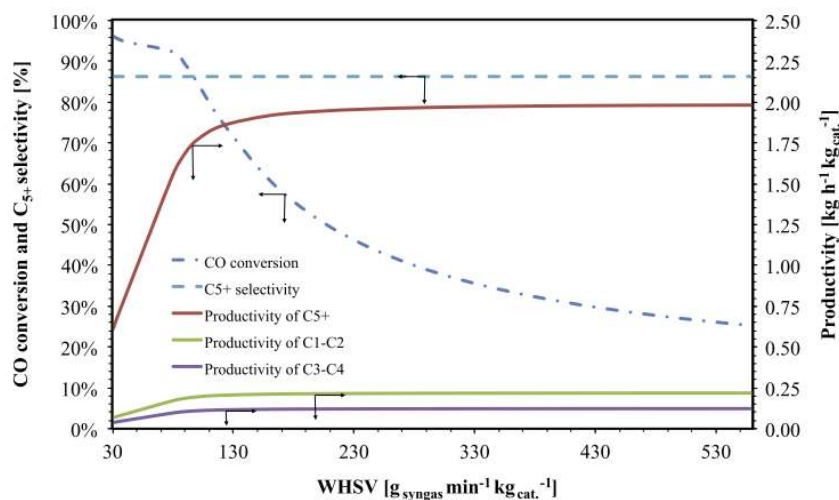


Figura 14 - Conversão, seletividade e produtividade a 493,15K e 20 bar (Chabot *et al.*, 2015)

Os autores observaram que até aproximadamente 80 g_{gás} de síntese/min.kg_{cat}, a conversão de CO permaneceu aproximadamente constante, enquanto a produtividade de C₅+, que é a vazão mássica total de hidrocarbonetos C₅+ com base na massa de catalisador, aumentou e, em seguida, permaneceu ligeiramente inalterado. Assim que a velocidade

espacial atinge valores superiores a $90 \text{ g}_{\text{gás de síntese}}/\text{min.kg}_{\text{cat}}$ a conversão diminuiu e a produtividade permaneceu constante $P = 2,0 \text{ kg/h.kg}_{\text{cat}}$ uma vez que o tempo de residência ficou abaixo do tempo necessário para converter eficientemente o gás de síntese em hidrocarbonetos.

2.3.4 Razão H_2/CO

A razão do gás de síntese, H_2/CO , é outro parâmetro importante para definir conversão, seletividade e distribuição de produtos da SFT.

Akbarzadeh *et al.* (2020) avaliaram a influência da razão H_2/CO na faixa de 0,5; 1; 1,5; 2 e 2,5 na temperatura de 240°C , 20 atm de pressão e velocidade espacial de 3L/g.h , usando catalisador Co-Mn/CNT. Os resultados mostraram que a conversão de CO aumentou quando a razão do gás de síntese passou de 0,5 para 2 e diminuiu quando essa razão aumentou para 2,5. O aumento na conversão pode ser explicado pelo aumento da pressão parcial de H_2 com o aumento na razão do gás de alimentação. Se essa razão é muito baixa, a diminuição da pressão parcial de hidrogênio deixa algumas moléculas de CO não hidrogenadas, o que diminui a conversão.

Este perfil de conversão de CO com alteração da razão de alimentação H_2/CO foram consistentes com outros trabalhos da literatura. Além de afetar a conversão, a razão de alimentação H_2/CO diminuição da taxa de reação, resultado coerente com a equação de taxa cinética para catalisadores de FT à base de cobalto, na qual a pressão parcial de CO encontra-se no denominador.

Guillou *et al.* (2007) analisaram os efeitos da variação da razão H_2/CO na distribuição de produtos. A Figura 15 apresenta a alteração na distribuição de produtos quando essa razão variou de 1,5 a 3 sob condições de temperatura e pressão, respectivamente, iguais a 180°C e 0,1 MPa usando um catalisador a base de cobalto. O aumento da pressão parcial de H_2 causou um deslocamento progressivo da distribuição para hidrocarbonetos com menor número de carbonos.

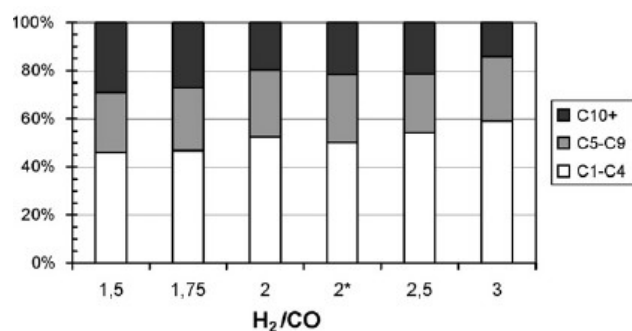


Figura 15 - Distribuição de produtos relativa em função da razão H₂/CO (Adaptado de Guillou *et al.*, 2007)

Loewert *et al.* (2020) investigaram a influência da variação da razão H₂/CO na SFT a 235 °C, 3,0 MPa e WHSV igual a 6,24 h⁻¹. O aumento da razão levou ao aumento de conversão de CO e de H₂ e à produção de hidrocarbonetos mais leves. O aumento da pressão parcial de H₂/CO torna a concentração de H₂ na superfície maior, aumentando assim a taxa de etapas de terminação de H₂ em relação à propagação e, conseqüentemente, reduzindo a probabilidade de crescimento da cadeia (AIL; DASAPPA, 2016).

Ding *et al.* (2013) estudaram o impacto desta relação no desempenho do catalisador Fe promovido com Mn assim como a influência na transformação das fases. Uma maior razão H₂/CO promoveu a redução de α-Fe₂O₃ para Fe₃O₄, enquanto a diminuição da razão facilitou a formação de carbeto de ferro. O catalisador reduzido em menor razão H₂/CO apresentou uma maior atividade catalítica, atribuída à formação dos carbeto de ferro na superfície, fornecendo os sítios mais ativos na reação de FT.

A influência da variação da razão H₂/CO foi investigada por Gavrilović *et al.*, 2021 na atividade catalítica da SFT utilizando catalisador de cobalto com teor de 0,5% de rênio suportado em alumina. Os resultados mostraram que o impacto da composição do gás de alimentação na cinética da reação de FT está bem estabelecido, uma vez que a taxa de reação aumenta com o aumento da razão H₂/CO. A Figura 16 apresenta a atividade de Co, descrita como STY (*site time yields*), em função da conversão de CO. A atividade de Co é praticamente constante com as mudanças na conversão para razões H₂/CO superiores a 1,7. Para valores de razão do gás de síntese menores, o STY tem um comportamento decrescente. Com uma razão H₂/CO mais próxima de 1 e uma conversão de CO menor que 50%, a concentração de hidrogênio ao final do leito catalítico estará praticamente esgotada, por isso o comportamento decrescente da atividade de Co.

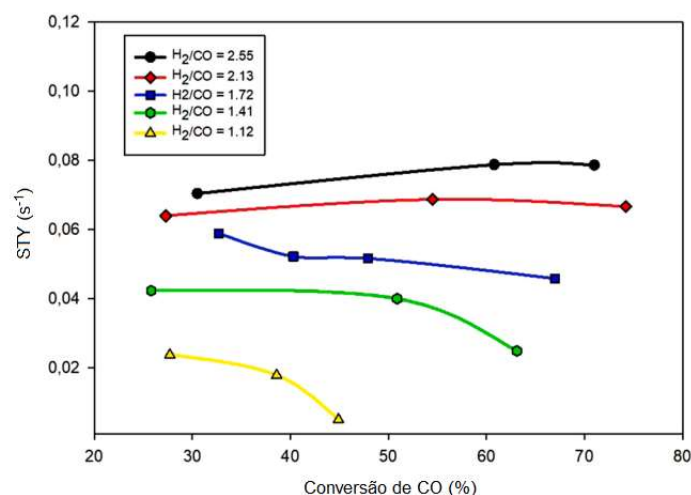


Figura 16 - Atividade catalítica em função da conversão de CO para diferentes valores de razão H₂/CO (adaptado de Gavrilovic *et al.*, 2021)

Ostadi; Rytter; Hillestad, (2019) investigaram o efeito da mudança de H₂/CO em reatores de FT com três modelos cinéticos distintos. Em todos os casos, mantendo a conversão de CO constante, observou-se que com o aumento da razão H₂/CO, as taxas de reação aumentam, uma vez que a pressão parcial do hidrogênio cresce.

2.3.5 Promotores e suportes – Correlação entre as propriedades físico-químicas e o desempenho catalítico

Pequenas quantidades de promotores no catalisador podem contribuir em um aumento da sua atividade catalítica. Existem dois tipos de promotores utilizados para melhorar o desempenho da SFT: os eletrônicos e estruturais. Os promotores eletrônicos aumentam a atividade intrínseca dos sítios ativos, podendo alterar a taxa intrínseca da taxa das etapas elementares da reação e a seletividade dos produtos. Os promotores estruturais aumentam a dispersão da fase ativa e estabilizam a superfície do catalisador (PERON *et al.*, 2021).

O efeito dos promotores em catalisadores de Co contribui para a diminuição da temperatura de redução, minimizando a formação de óxidos na superfície, além de promover uma correlação linear entre a atividade e a dispersão metálica (BEZERRA, 2015). A adição de metais promove o *spillover*, mecanismo no qual hidrogênio molecular é dissociado na superfície do metal nobre primeiramente e depois “derrama” sobre a superfície aumentando sua redutibilidade, ou proporcionando a formação de ligas

metálicas, com a resultante alteração das propriedades eletrônicas da superfície (CARVALHO, 2014 e IM *et al.*, 2014).

Bezerra (2015) avaliou a influência da platina como promotor em catalisadores de cobalto suportado em alumina. A adição de platina favoreceu a redução dos óxidos de cobalto a temperaturas mais baixas, além de aumentar a fração de átomos de cobalto reduzidos, contribuindo assim, para uma maior conversão de CO. Além de platina, é estudado o rutênio (metal nobre) como promotor. Menezes (2018) relatou que a adição de Ru no catalisador Co/MCM-41 levou a uma maior seletividade de hidrocarbonetos com menor número de carbono, C₂-C₄.

Metais alcalinos como Na, K, Rb e Cs têm sido usados tradicionalmente usados como promotores estruturais em catalisadores a base de ferro. Eliseev *et al.*, (2013) estudaram a reação de FT a 200°C e 1 atm com catalisador de Co/Al₂O₃ promovidos com Li, Na, K, Rb e Cs e avaliaram a seletividade dos produtos. Com uma concentração de 0,01% de K observou-se a maior seletividade para faixa de hidrocarbonetos C₅₊. Este resultado foi explicado correlacionando a forte natureza eletropositiva do potássio e doação de elétrons para o orbital 3d do Co, o que promove uma melhor adsorção de CO.

Os metais de transição como manganês e cobre também têm sido estudados. Sulima *et al.*, (2020) e Johnson; Bell, (2016) avaliaram a influência do MnO no catalisador a base de cobalto e na seletividade dos produtos. A maior interação entre o Co, óxido promotor e o suporte pode ser associada à atuação dos cátions Mn²⁺, como ácidos de Lewis. Esses cátions interagem preferencialmente com átomo de oxigênio do CO, enfraquecendo a ligação C-O e facilitando sua quebra, melhorando a conversão de CO.

O suporte do catalisador desempenha um papel fundamental no sentido de melhorar a dispersão e o grau de redução da fase ativa (XIE *et al.*, 2015).

Noh; Lee; Moon, (2020) relataram que uma boa condutividade térmica do catalisador, promovida pelo uso de suportes adequados, pode diminuir o gradiente de temperatura tanto no interior da partícula, como no leito catalítico, favorecendo as transferências de calor nas reações endotérmicas ou exotérmicas. Os autores estudaram a modificação de suportes de Al₂O₃ em catalisadores de RuCo adicionando diferentes teores de SiC, material que possui elevada condutividade térmica. A influência da modificação do suporte foi avaliada na SFT realizada a 230°C e 20 bar sendo observado que catalisadores com SiC apresentam melhor seletividade para hidrocarbonetos na faixa C₅-C₁₂.

Em nosso grupo, Westphalen *et al.* (2021) realizaram a síntese do SiC via reação de redução térmica de magnésio e utilizaram este como suporte de cobalto na SFT. Após comparar o desempenho catalítico com o suporte sintetizado (SiC*) e o suporte comercial (SiC), o catalisador Co/SiC* apresentou maior estabilidade durante 48 horas sob condições de reação: 2,0 MPa, 210 °C, H₂/CO=2 e GHSV=2340 h⁻¹. Além disso, o catalisador não apresentou desativação e observou-se uma seletividade para hidrocarbonetos na faixa C₅₊ de 96%.

Em trabalho posterior, Westphalen *et al.* (2022) estudaram a SFT com reator de leito duplo a fim de favorecer a seletividade de hidrocarbonetos na faixa C₁₀-C₂₀. Para o catalisador, utilizaram SiC como suporte, uma vez que este suporte favorece a transferência de calor devido à sua alta condutividade térmica. Em relação ao catalisador ácido, como a zeólita mesoporosa tende a aumentar a acessibilidade aos sítios e o craqueamento de moléculas mais pesadas, a partir da zeólita NaY pura foram criados mesoporos a partir de tratamentos ácidos e alcalinos. Foram obtidas três configurações, Co/SiC (A), Co/SiC+Meso Y zeólita (B) e mistura física de dois catalisadores (C), e as condições de operação foram 483 K, 2,0 MPa e H₂/CO=2. Os resultados mostraram uma maior seletividade para diesel e lubrificantes, com conversão estável de CO de 10%, para a configuração B. A associação da zeólita Y mesoporosa com catalisador Co/SiC contribuiu para o craqueamento de produtos pesados (C₂₁₊), favorecendo baixa formação de metano e rendimentos acima 30% querosene e diesel

Além da natureza química, as propriedades texturais do suporte atuam no desempenho catalítico. Merino *et al.* (2016) avaliou a influência da difusão de reagentes e produtos em catalisadores Co-Re/Al₂O₃ com diferentes tamanhos de partícula na SFT e diferentes tamanhos de poro do suporte. Embora o desempenho catalítico obtido tenha sido melhor para o catalisador com maior mesoporosidade, observou-se a presença de efeitos das restrições de difusão em grandes tamanhos de partículas catalíticas.

Outro suporte utilizado frequentemente é o óxido de silício (SiO₂). Gnanamani *et al.*, (2013) mostraram que a elevada área de superfície, distribuição estreita de tamanho de poro e a estrutura de poro ordenada da sílica mesoporosa favorecem a dispersão do metal, o grau de redução do catalisador, atividade catalítica e estabilidade térmica. Os grupamentos hidroxila presentes na superfície do SiO₂ afetam a distribuição da fase ativa. Em comparação com alumina, a sílica possui uma interação metal-suporte menos intensa, o que é favorável para a redução de cobalto, melhorando a dispersão de cobalto e aumentando o número de sítios ativos (GHOLAMI; TIŠLER; RUBÁŠ, 2020).

O tamanho do poro do suporte interfere nas propriedades do catalisador usado na SFT. Ao longo dos últimos anos, materiais mesoporosos têm ganhado destaque por possuir alta área específica e porosidade, o que contribui para uma melhor dispersão das partículas de Co. Na síntese do catalisador do tipo núcleo-casca, Co@SiO₂, Moraes, 2021 obteve nanopartículas com diferentes valores de área específica ao utilizar diferentes razões entre o precursor da sílica, tetraetilortosilicato (TEOS), e o agente porogênico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Dessa forma, os testes catalíticos indicaram alterações relevantes na conversão de CO e na distribuição de produtos com aumento de até 17% na fração C₁₉-C₂₄ e redução de até 24% na fração C₂₅-C₂₉.

Li *et al.* (2017) pesquisaram sobre o efeito da meso e macroporosidade do suporte de catalisadores a base de cobalto suportados em sílica. Os autores notaram que o catalisador mesoporoso com diâmetro de 8,5 nm (Co/S3) apresentou a maior atividade catalítica com um valor máximo de conversão de CO, o que foi atribuído a uma sinergia entre o grau de redução de cobalto e sua dispersão. Os catalisadores com macroporos contribuíram na redução da limitação de difusão interna por meio de uma melhor transferência de massa, enquanto os mesoporos ofereceram elevada superfície específica, aumentando da fase ativa, e proporcionando maiores conversões de CO e taxa de reação.

A Figura 17 apresenta alguns resultados desse trabalho como conversão de CO, tamanho da partícula (nm), diâmetro do mesoporo (nm), grau de redução, *degree of reduction*, (DOR) dispersão, seletividade de CH₄ e de C₅₊.

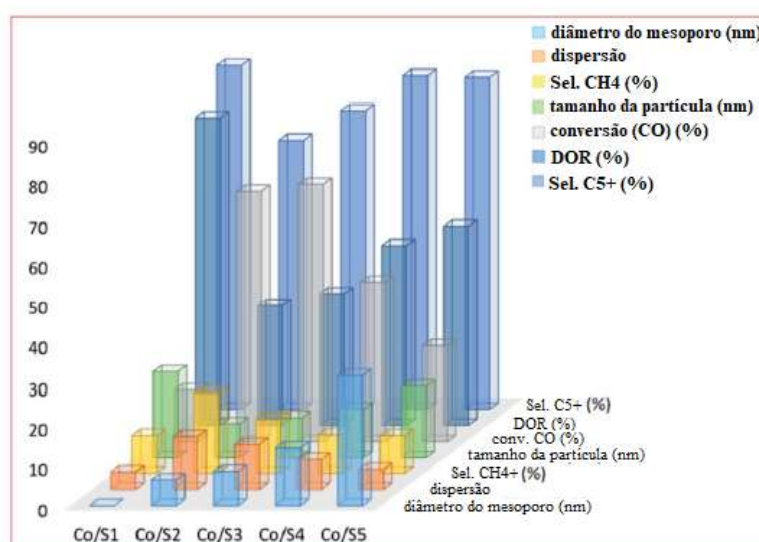


Figura 17 - Efeito do tamanho do diâmetro do mesoporo no desempenho do catalisador (adaptado de Okonye et al., 2021)

Com catalisador bifuncional de cobalto suportado em uma mistura de SBA-15 e alumínio, Cai *et al.* (2018) observaram como a acidez atua na SFT e os resultados mostraram uma maior fração de destilados médios (boa seletividade na faixa C₈-C₁₈), devido ao efeito de confinamento dos poros e menor limitação de difusão, bem como influência da acidez do suporte na quebra de moléculas mais pesadas para essa faixa específica.

Os valores entre parênteses na Tabela 5 são referentes ao teor de alumínio no suporte para a reação de FT a 230°C, 1 MPa, velocidade espacial igual a 4 h⁻¹g⁻¹ e razão H₂/CO igual a 2. Foi constatado um ótimo valor de seletividade na faixa C₈-C₁₈ (52,4%) para o catalisador cujo suporte apresentava 0,01% de Al.

Tabela 5 - Atividade da SFT e seletividade em diferentes catalisadores (adaptado de Cai *et al.*, 2018)

Catalisador	Conversão de CO (%)	Distribuição de produtos (%)				Seletividade C ₈₋₁₈ (%)
		CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₊	C ₂₁₊	
15Co/SBA-15	17,6	31,1	13,1	55,8	6,86	43,9
15Co (0,005)	27,1	17,9	16,0	66,1	3,69	48,7
15Co (0,01)	36,8	19,5	17,6	62,9	3,23	52,4
15Co (0,015)	30,1	27,0	27,4	45,6	2,53	38,3
15Co (0,02)	27,9	31,3	16,5	52,2	5,63	37,5

Assim, de acordo com as condições operacionais bem como a composição e estrutura do catalisador, a conversão de CO pode ser aprimorada e a seletividade dos produtos na faixa de hidrocarbonetos pretendida provavelmente será alcançada.

2.4 Seletividade para a faixa de querosene de aviação

Objetivando a redução das emissões de CO₂, principalmente no setor de transportes de aviação, a produção de biocombustível adequado (bioquerosene) tem sido de grande interesse, sendo considerada uma das estratégias promissoras para a redução dos gases de efeito estufa. Dessa forma, a produção desse combustível a partir da gaseificação da biomassa, seguida pela SFT, torna-se uma alternativa promissora (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017).

A rota de biomassa para líquidos (BtL) via gaseificação e SFT é apresentada na Figura 18.

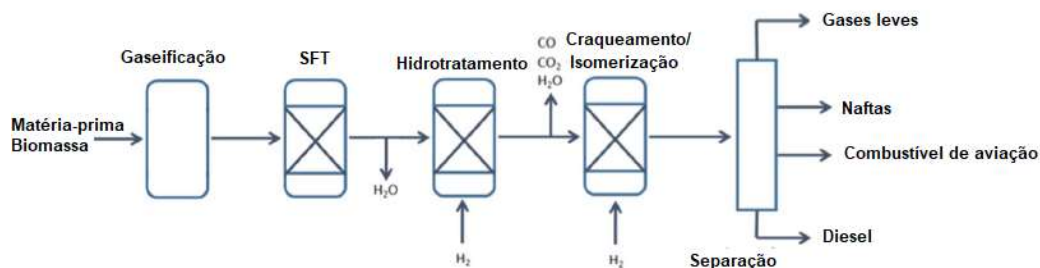


Figura 18 - Rota de gaseificação seguido da SFT e hidrotratamento/hidrocraqueamento (adaptado de Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2017)

Li *et al.* (2018) estudaram a SFT para a conversão direta de gás de síntese em diferentes tipos de combustíveis líquidos sem posterior tratamentos de hidrorefino de ceras. Utilizando catalisadores de cobalto suportados em sílica e zeólita do tipo Y promovida com La, Ce e K, e condições iguais a 523K, 2,0 MPa, $H_2/CO = 1$, vazão (W_{cat}/F) igual a $10gh^{-1}mol^{-1}$, massa de catalisador de 0,5g e durante 10 horas gerou resultados nos quais a seletividade do combustível de aviação com alto teor de isoparafina conseguiu atingir até 72% de seletividade com o catalisador $Co/Y_{meso-La}$.

A Figura 19 apresenta a seletividade dos hidrocarbonetos nas condições acima, na qual as nomenclaturas C_{5-11} , C_{8-16} e C_{10-20} correspondem, respectivamente a gasolina, combustível de aviação e diesel.

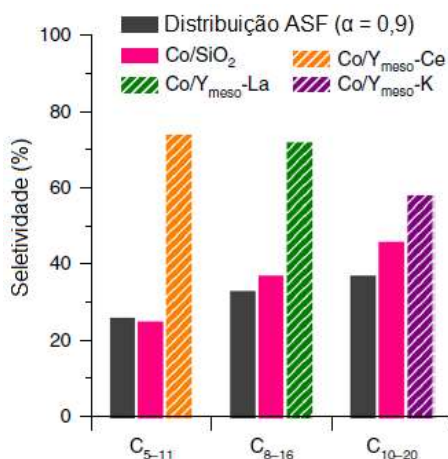


Figura 19 - Seletividade de hidrocarbonetos de acordo com catalisador (adaptado de Li *et al.* 2018)

Catalisadores de cobalto suportados em materiais ácidos contribuem para estreitar a distribuição do número de carbonos do produto. A temperatura de 230°C e pressão de 10 bar, a reação com $Co/ZSM-5$ mostrou uma distribuição de produto mais semelhante ao querosene de aviação. Entretanto se o teor de acidez for muito elevado, a formação de

C₁₂₊ poderá diminuir significativamente devido à maior ocorrência de reações de craqueamento (DA SILVA *et al.*, 2016).

Li *et al.* (2016) investigaram a SFT com catalisador de Co/ZrO₂-SiO₂ para a obtenção de combustível de aviação (C₈₋₁₆). Além do gás de síntese também foram adicionadas olefinas no reator para melhorar a seletividade de produtos nessa faixa de hidrocarbonetos bem como diminuir a formação de compostos leves como CH₄ e CO₂. O suporte bimodal projetado com poros grandes e pequenos fornece caminhos para a rápida difusão molecular (poros grandes) e aumento da dispersão do metal (poros pequenos).

Os resultados da reação após 6 horas a 513K, 1,0 MPa e vazão (W/F_{gás de síntese}) igual a 10g_{cat}h⁻¹mol⁻¹ apresentaram maiores valores de conversão e de seletividade na faixa C₈₋₁₆ para os casos com adição de olefinas em relação ao caso sem adição de olefinas no reator. De acordo com os autores, ao adicionar esses hidrocarbonetos, as espécies CH₂ na superfície do catalisador foram envolvidas rapidamente na propagação da cadeia C-C com as olefinas adicionadas. Dessa maneira, a concentração de CH₂ na superfície foi reduzida e a taxa de hidrogenação de CH₂, que é uma reação de competição à propagação da cadeia C-C, foi diminuída, levando a uma seletividade de CH₄ significativamente menor.

Embora a obtenção do bioquerosene de aviação pelo processo de SFT não seja fácil devido à limitação da lei de distribuição de hidrocarbonetos de Anderson-Schulz-Flory (ASF), Li *et al.* (2017) produziram seletivamente esse combustível a partir de biomassa em grande escala pela adição de pequenas quantidades de 1-olefina. O catalisador de Co/SiO₂ (300 g) foi adicionado em um reator trifásico sob operação contínua de 120 horas. A conversão de CO atingiu 54% enquanto a seletividade para a faixa C₈₋₁₆ foi de 64%. A taxa de produção de óleo líquido atingiu 720 g kg_{cat}⁻¹h⁻¹.

Catalisadores CoMn derivados de precursores semelhantes a hidrotalcita foram utilizados para a conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos na faixa de combustível, como gasolina e combustível de aviação por Gholami; Tişler; Rubáš, (2020). A reação foi realizada em reator de batelada autoclave, a 240°C, 7 MPa, por 6 horas e razão H₂/CO igual a 2. Os resultados obtidos, quando empregado o catalisador que apresentou razão Co/Mn igual a 2,51, exibiram a maior seletividade para a faixa C₈₋₁₆ de 49,7%.

Procurando obter a faixa específica de hidrocarbonetos de combustível de aviação, outras pesquisas na literatura destacam a etapa de hidrocraqueamento dos produtos obtidos pela reação de FT. Hanaoka *et al.*, (2015) desenvolveram catalisadores com platina para utilização em uma autoclave na etapa de hidrocraqueamento de n-C₂₈H₅₈ e

n-C₃₆H₇₄. Os valores máximos de rendimento na faixa C₉₋₁₅ (34–36%) foram alcançados em mais de 30 min, temperatura entre 250 e 350 °C, pressão 0,9–1,4 MPa e teor de Pt entre 0,1 e 1,0%.

Por outro lado, os catalisadores de Pt suportados em materiais mesoporosos de silício, como TUD-1 ou Ti-TUD (substituição da estrutura pela substituição de Ti) foram considerados inativos para o hidrocrackeamento da cera de FT devido à falta de sítios ácidos de Brønsted (VEDACHALAM; BOAHENE; DALAI, 2021). Entretanto, a substituição de Al na estrutura do TUD-1 criou sítios ácidos de Brønsted, que foram considerados um dos requisitos para a hidroconversão de hidrocarbonetos de cadeia longa em combustível de aviação.

2.5 Bioquerosene de aviação

No que tange ao setor de aviação, a questão sobre emissão de poluentes tem se tornado o foco com amplo interesse científico nos últimos anos. Dados da Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC) mostraram que as emissões de CO₂ por voos domésticos e internacionais (considerando-se apenas aqueles com origem no Brasil e destino no exterior) chegaram em, aproximadamente, 16 bilhões de kg de CO₂ equivalentes, como ilustrado na Figura 20.

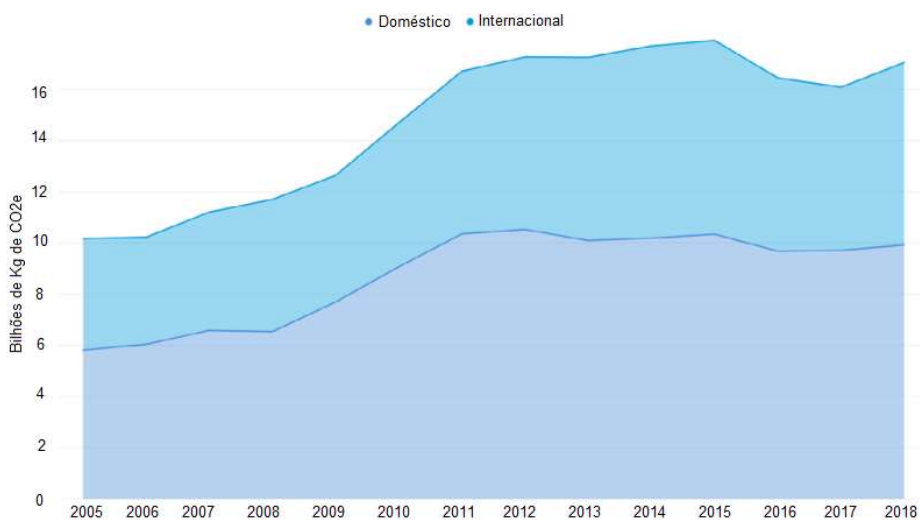


Figura 20 - Emissão de CO₂e por tipo de voo (ANAC)

Nesse contexto, a utilização de biocombustíveis, como bioquerosene de aviação, que contribuam para a diminuição de gases tais como CO₂ são indispensáveis. Um levantamento realizado pela *Roundtable on Sustainable Biomaterials* (mesa redonda que

aborda biomateriais sustentáveis) constatou que o Brasil possui um potencial para produção de até 9 bilhões de litros de combustível sustentável de aviação (SAF, em inglês) a partir de resíduos (GUERRA, 2022).

Bioquerosene de aviação é o biocombustível obtido, preferencialmente, por meio de rotas tecnológicas de conversão de biomassas (matéria biológica) (LNBR). Essas novas tecnologias são conhecidas como tecnologias *X-to-liquids*, nas quais ocorre a conversão de diferentes fontes de carbono, como gás natural, carvão, biomassa ou resíduos de óleo em combustíveis líquidos. De acordo com sua composição, essas tecnologias podem ser classificadas como GTL (*gas-to-liquid*), BTL (*biomass-to-liquid*), CTL (*coal-to-liquid*), ou WTL (*waste-to-liquid*) se a matéria-prima for, respectivamente, gás, biomassa, carvão e resíduos (GHOLAMI; TIŠLER; RUBÁŠ, 2020).

Normalmente, são encontrados em processos XTL liquefações catalíticas, reforma de gás, gaseificação, síntese de metanol, síntese de Fischer-Tropsch (King, 2011). Com o aumento global nos preços de petróleo bruto nos últimos anos, caminhos alternativos como a tecnologia GTL e BTL são mais eleitos. Os processos como pré-tratamento de biomassa, gaseificação, purificação de gás de síntese e síntese de FT seguido de hidrocessamento são aplicados na tecnologia BTL (HUSSAIN; BLANK; ELBASHIR, 2015 e ACHINAS, S.; MARGRY, S.; EUVERINK, G. J. W, 2021).

Um dos produtos de alto valor é o querosene de aviação, QAV, como resultado de estratégias promissoras em desenvolvimento de combustíveis alternativos para aviação a partir de recursos renováveis, como por exemplo, a biomassa (WEI et al., 2019). Atualmente, o campo da força aérea é responsável por aproximadamente 11% do consumo de energia de todo o setor de transportes, e assim, contribui consideravelmente para as emissões globais de gases de efeito estufa (MEURER; KERN, 2021).

A biomassa contém internamente uma alta porcentagem (em peso) de oxigênio e sua estrutura abrange uma ampla faixa de compostos com pesos molares baixos e altos. De acordo com as normas da Sociedade Americana para Materiais de Teste (ASTM) e da União Europeia, os combustíveis para aviação devem ser hidrocarbonetos sem oxigênio e com uma especificação estreita do comprimento da cadeia de carbono e propriedades físico-químicas particulares. Atualmente, devido aos conceitos de conversão de biomassa, há limitações para produção desses combustíveis (WANG *et al.*, 2019).

As matérias-primas de biomassa incluem resíduos florestais e agrícolas, óleo de cozinha usado, palha, resíduos de madeira e resíduos sólidos urbanos. Outras culturas de primeira geração de alimentos como cana-de-açúcar, milho, óleo de palma e soja também

podem ser utilizadas. A conversão dos resíduos sólidos urbanos em produtos de maior valor, como bioquerosene, promove maior desvio de resíduos do aterro, no entanto esse material é altamente contaminado (nitrogênio, metais pesados) e contém alto teor de umidade, e é necessário um pré-tratamento e separação antes de ser usado (SIEW; FAROOQ; YANG, 2021).

Embora ainda não existam plantas em escala comercial no Brasil que envolvam os processos de conversão de biomassa associados à SFT, essa tecnologia já foi testada para aplicação em futuro próximo pela Petrobras em parceria com a companhia britânica Compact GTL. O projeto conta com duas unidades de gaseificação de biomassa e uma unidade Fischer-Tropsch em uma planta de demonstração instalada em Aracaju, Sergipe. O processo utiliza bagaço de cana e objetiva produzir biocombustíveis de alta pureza, como biojato, diesel e lubrificante (SOUZA, 2018).

O querosene sintético produzido a partir do processo de FT apresenta baixa densidade (775 kg m^{-3}) e alta potência bem como economia de combustível devido à alta densidade de energia ($44,3 \text{ MJ kg}^{-1}$). Em relação à seleção da biomassa, uma alternativa que é considerada no Brasil é a utilização de eucalipto além da cana-de-açúcar e resíduos florestais (palha) no processo de gaseificação. Como vantagem, se destaca a alta disponibilidade de madeira de eucalipto em terras brasileiras, onde existem mais de 700 variedades, que se favorecem por causa da sua adaptabilidade, e possuem grande potencial de crescimento tanto em área quanto em produtividade (ESCALANTE *et al.*, 2022).

2.6 Catalisadores do tipo núcleo-casca

Perseguindo um aprimoramento no desempenho da SFT, o desenvolvimento acelerado da ciência de nanomateriais trouxe a oportunidade de controle sobre a morfologia e propriedades dos materiais catalíticos em nanoescala. Nesse sentido, as estruturas encapsuladas, do tipo núcleo-casca, fazem parte de uma estratégia de planejamento de catalisadores nanoestruturados com o propósito de diminuir ou inibir a sinterização e o bloqueio do sítio ativo (WU *et al.*, 2019).

A morfologia desses materiais apresenta um núcleo interno e uma casca externa, a qual é quase sempre porosa com a finalidade de permitir o transporte de reagentes para a reação. Os materiais como sílica, zeólitas e carbono são amplamente utilizados como revestimento. De acordo com Das *et al.* (2020), as nanopartículas de metal (ou óxido

metálico) encapsuladas em metal, sílica, óxido metálico ou carbono proporcionam algumas vantagens como alta dispersão e alta estabilidade dos núcleos ativos, e interações adequadas entre o núcleo e a casca por meio de contato bem próximo na interface.

Den Breejen *et al.* (2009) estudaram os efeitos do tamanho de partícula de cobalto (diâmetro variando entre 2,6 e 16 nm) na SFT. Utilizando uma técnica *in situ*, SSITA, após a reação de FT a 210°C, 1,85 bar e $H_2/CO = 10$, eles observaram que com a diminuição do tamanho de partícula, a cobertura de CO também diminuiu (Figura 21). O bloqueio de sítios de borda/canto e uma menor atividade nos sítios de terraço contribuíram para os menores valores de TOF de partículas de Co menor que 6 nm. Ademais, uma maior cobertura superficial de hidrogênio na superfície das pequenas partículas de Co levou a uma maior seletividade do metano.

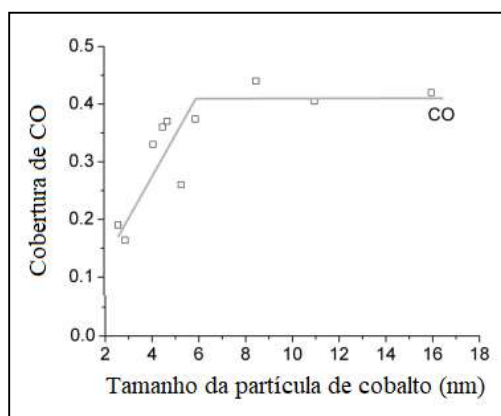


Figura 21 - Influência do tamanho de partícula (adaptado de den Breejen et al., 2009)

Zeng *et al.* (2013) investigaram a SFT com catalisador de $Co@SiO_2$ com diferentes tamanhos de partícula de cobalto. Os valores de diâmetro calculados variaram de 5,5 nm até 12,7 nm. A reação foi realizada em duas temperaturas, 503 e 483K, e pressão de 2 MPa. Após a análise de H_2 -TPR observou-se que o grau de redução dos catalisadores menores foi menor, devido à maior interação metal-sílica. Além disso, houve uma maior seletividade para metano com a diminuição do tamanho de Co causada pela alta cobertura de hidrogênio dissociado. Para partículas de cobalto com diâmetros grandes a cobertura de hidrogênio é constante. A reação foi conduzida por um período de 48 horas e, como apresentado na Figura 22, os catalisadores em ambas as temperaturas mostraram uma boa estabilidade.

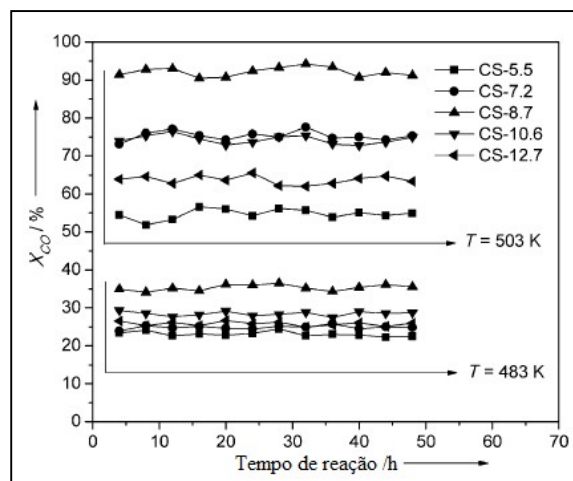


Figura 22 - Conversão de CO durante o tempo de reação (adaptado de Zeng et al., 2013)

Assim, os autores notaram que após 48 horas os catalisadores apresentaram taxas de desativação bem pequenas, demonstrando que não ocorreu sinterização perceptível. As partículas pequenas são mais propensas a sofrer oxidação pela água, o que acarreta na diminuição da sua atividade. Nesse caso, a estabilidade dos catalisadores não indicou nenhuma reoxidação. Os autores também avaliaram o efeito do tamanho da partícula no TOF com as duas temperaturas de reação, como mostra a Figura 22.

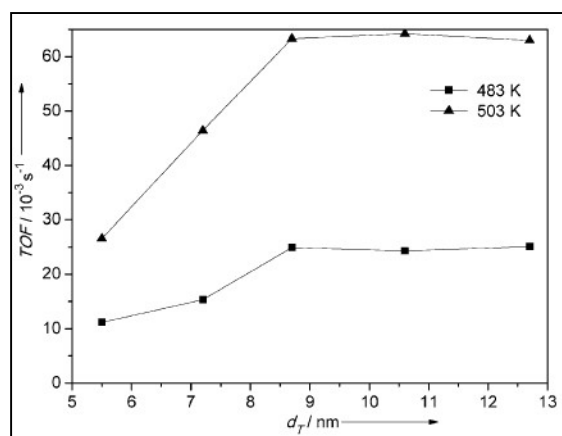


Figura 23 - Efeito do tamanho de partícula no TOF (adaptado de Zeng et al., 2013)

Existe um consenso na literatura em relação à sensibilidade da estrutura na reação de FT para valores inferiores a partir de um determinado tamanho de partícula de cobalto. Os valores acima dos quais o TOF tende a ser constante são diferentes entre pesquisadores. A variação desses valores pode ocorrer devido às diferenças na população relativa de sítios metálicos ou nos planos de cristal expostos. Neste caso, a partir da Figura

23 observa-se que, para valores de tamanho de cobalto menores que 9 nm há uma sensibilidade à estrutura nas duas temperaturas da SFT.

Karandikar *et al.* (2014) utilizaram o catalisador a base de cobalto do tipo núcleo-casca com múltiplos núcleos de cobalto e a casca a base de materiais de sílica mesoporosa como MSN e SBA-15, os quais apresentam elevada área superficial e diâmetro de poro uniforme na SFT. Os resultados mostraram que a atividade do catalisador aumentou com a porosidade da sílica. Em relação à seletividade, uma maior fração de destilados médios foi formada devido ao efeito confinado das dimensões dos poros e menores limitações de difusão. Os catalisadores encapsulados apresentaram uma maior estabilidade de reação por até 100 horas em razão do fácil acesso à difusão, bem como sinterização de metal suprimida.

Qiu *et al.* (2017) analisaram SFT com nanopartículas de Fe₃C encapsuladas com zeólita SAPO-34. A partir dos resultados, os autores relataram que houve uma alta seletividade para hidrocarbonetos leves devido ao efeito de confinamento pela zeólita SAPO-34, o qual pode favorecer a difusão de hidrocarbonetos leves enquanto dificulta a formação hidrocarbonetos C₆₊. Entretanto, como a parte metálica é de ferro, os autores sugeriram um revestimento a base de carbono, já que em um ambiente básico os poros do silício estariam prontamente sujeitos à degradação.

A SFT foi realizada por Wang *et al.* (2018) com três catalisadores distintos FeMnK/Al₂O₃@sílica, FeMnK/Al₂O₃@silicato-S2 e FeMnK/Al₂O₃@silicato-S2(N), nos quais os dois últimos apresentam a casca análoga a zeólita ZSM-11 e o último apresenta esse material previamente tratado com amônia. Foram adicionados promotores Mn e K para proporcionar uma melhor estabilidade mecânica e química ao catalisador. A reação ocorreu a 340°C e 2 MPa, e ao analisar os valores de conversão de CO notou-se que esses valores foram menores com os catalisadores FeMnK/Al₂O₃@sílica e FeMnK/Al₂O₃@silicato-S2 se comparado ao FeMnK/Al₂O₃. Esse resultado está relacionado com a diminuição da carburização das espécies de Fe com o encapsulamento de FeMnK/Al₂O₃ devido à limitação difusional e aumento da interação metal-suporte. Por outro lado, após as análises termogravimétricas (TG), observou-se uma grande diminuição de formação de coque para o catalisador, FeMnK/Al₂O₃@silicato-S2(N) (9,8%) em comparação com FeMnK/Al₂O₃ (63,1%) indicando que a formação de coque é inibida pelo confinamento do espaço da estrutura core-shell.

Qin *et al.* (2019) constataram uma boa estabilidade na SFT com o catalisador Co@C-SiO₂, devido a exposição da melhor face da estrutura cristalina de Co (HCP), uma

vez que o carbono consegue estabilizar a face Co (10-11), que é favorável no mecanismo de carbeta. A introdução de carbono na casca contribui para uma interação moderada entre o metal e o suporte. Esse fato demonstra ser a chave para a preservação das estruturas cristalinas do núcleo, além de reduzir a formação de compostos de cobalto pouco redutíveis. Os autores realizaram a reação a 220°C, 2 MPa, H₂/CO = 2 e obtiveram valores de conversão de CO praticamente constantes durante 180 horas, indicando ótima estabilidade e baixos valores de seletividade de CH₄.

Yang *et al.* (2020) utilizaram catalisadores de cobalto encapsulados em sílica, Co@SiO₂, com diferentes valores de espessura da casca na reação de FT. Além de avaliar a influência da espessura, realizaram a SFT em duas temperaturas (220°C e 240°C) e compararam os produtos obtidos. A espessura da casca era maior para o catalisador com menor teor de cobalto (20%) e menor para o catalisador com maior teor de cobalto (40%). Os catalisadores empregados na reação foram Co₃O₄, 20Co@SiO₂, 30Co@SiO₂ e 40Co@SiO₂.

A reação ocorreu durante aproximadamente 50 horas, a 1MPa, H₂/CO/N₂ =63,3/31,7/5, velocidade espacial = 4,5L.gcat⁻¹.h⁻¹ e foi utilizado 0,5g de catalisador. As Figuras 24 e 25 mostram, respectivamente, a conversão de CO na temperatura de 240°C e 220°C, e a seletividade de hidrocarbonetos C₅+

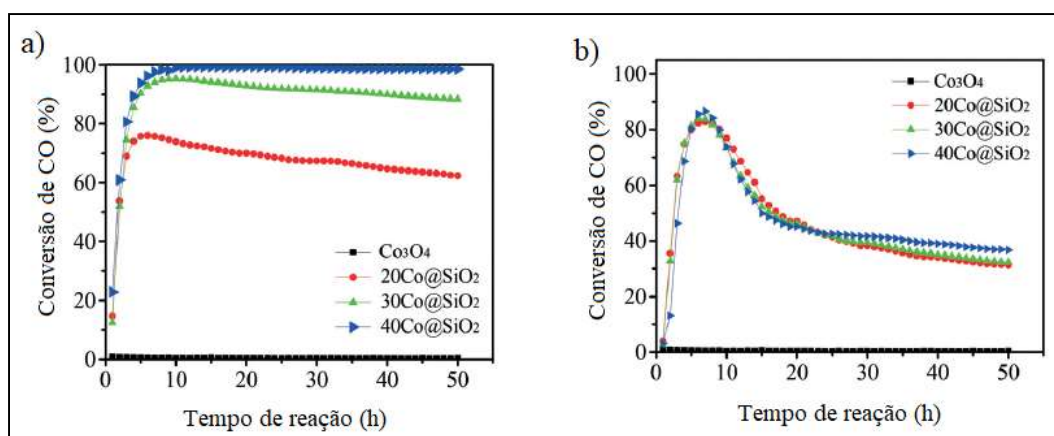


Figura 24 - Conversão de CO a (a) 240°C e (b) 220°C (adaptado de Yang *et al.*, 2020)

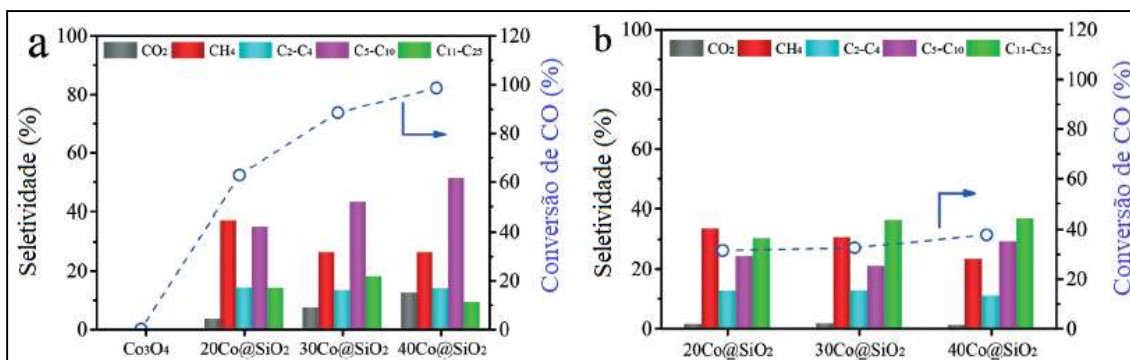


Figura 25 - Seletividade de hidrocarbonetos a (a) 240°C e (b) 220°C (adaptado de Yang *et al.*, 2020)

A partir da Figura 24 (a), nota-se que com o catalisador 40Co@SiO₂ foram obtidos os maiores valores de conversão de CO, devido ao revestimento da sílica que evita a sinterização da fase ativa, e a menor espessura da casca que facilita a difusão dos produtos - água e hidrocarbonetos. A água leva a oxidação de Co a CoO e este reage com a sílica formando Co₂SiO₄ (não é redutível), e o acúmulo de hidrocarbonetos pesados nos sítios ativos e nos poros contribuem para a desativação do catalisador, inibindo a difusão efetiva do gás de síntese para a reação. Em relação Figura 25 (b), todos os catalisadores alcançaram um valor máximo de conversão (80%) e depois caiu para aproximadamente 40, 50%. Os autores explicam essa queda devido ao acúmulo de hidrocarbonetos pesados na superfície do catalisador e dentro dos poros. De acordo com a Figura 26, ocorre um aumento da seletividade de hidrocarbonetos mais pesados, C₁₁₋₂₅, com a diminuição da temperatura.

Xu *et al.* (2020) avaliaram a influência da espessura em diferentes/ catalisadores FeMn@SiO₂. Os catalisadores foram sintetizados com diferentes valores de espessura da casca de acordo, variando de acordo com o volume de TEOS adicionando (0,25, 0,50, 0,75 e 1 ml). Com análise da técnica H₂-TPR, observou-se que com o aumento da espessura da casca, há uma diminuição da temperatura de redução do óxido de ferro, indicando que a sílica facilita a redução desse óxido. A reação de FT ocorreu a 340°C e 2 MPa. Em relação à conversão de CO, o seu valor diminui com o aumento da espessura da casca. A formação de carbetos de ferro é importante para melhorar a atividade catalítica, e, com o aumento da espessura de sílica há uma restrição na formação desses carbetos.

Yang; Vesper (2021) exploraram o efeito da difusão de poros nos catalisadores do tipo núcleo-casca. Os autores empregaram o catalisador de Ni@SiO₂ na reação de oxidação de metano. A sílica apresenta microporos com diâmetro entre 0,8 e 1,2 nm, o

que indica a presença do regime de difusão de Knudsen e do regime configuracional, como os materiais zeolíticos (poros menores que 2 nm). Assim, a difusão de gases através das cascas porosas de SiO₂ entra no regime de transição da difusão de Knudsen para a difusão configuracional. De forma geral, os autores constataram que o aumento da espessura de SiO₂ leva a uma difusão do gás O₂ mais lenta, o que contribui para uma desativação mais lenta do catalisador, já que para este caso, o principal motivo de desativação é a formação de NiO.

Xu *et al.* (2021) estudaram a SFT com catalisador do tipo núcleo-casca a base de ferro promovido com manganês envolvido por sílica. Os autores modificaram organicamente a casca a fim de torná-la hidrofóbica para impedir a reação de deslocamento de água (WGS). A adição de teor entre 0,1 e 1% de Mn promoveu a formação de olefinas e diminuiu a seletividade de CH₄ e de CO₂. O maior valor de seletividade para olefinas e o menor valor de seletividade de CO₂ foram obtidos com o catalisador com 0,3% de Mn, FeMn_{0,3}@Si. Um maior teor de Mn contribui para a restrição do contato efetivo entre a casca hidrofóbica e o núcleo de ferro, o que aumentou a reação WGS.

O nosso grupo de pesquisa, NUCAT/COPPE da UFRJ também tem desenvolvido trabalhos com catalisadores nanoestruturados encapsulados com o objetivo de melhorar a seletividade de hidrocarbonetos em uma faixa específica.

Smarzaro *et al.* (2021) estudaram o efeito de diferentes valores de espessura de sílica em catalisadores a base de cobalto na SFT sob diferentes condições de reação. Considerando a reação de FT como insensível à estrutura para catalisadores com tamanho acima de 8 nm (não há variação de TOF), foram utilizados tamanhos de partícula de 17 e 21 nm (valores estimados a partir da equação de Scherrer, DRX). A espessura da casca de SiO₂ era alterada conforme adicionava-se diferentes volumes de TEOS (agente direcionador) durante a preparação. A SFT foi feita a 210°C e 2 MPa em duas condições diferentes e utilizando os seguintes catalisadores: Co/SiO₂, Co@SiO₂-15 e Co@SiO₂-21, os dois últimos com a casca possuindo, respectivamente, 15 e 21 nm de espessura. Na condição 1 o gás de síntese era alimentado a 210°C e na condição 2, a 160°C. Na condição 2 foram apenas testados os catalisadores Co@SiO₂-15 e Co@SiO₂-21. Os valores de TOF encontrados estão dentro da faixa reportada na literatura, entre $0,2 \times 10^{-2}$ e $19 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

O encapsulamento da fase metálica, provavelmente evitando a sinterização e, portanto a desativação, pode explicar os maiores valores de TOF obtidos, nas duas condições, para os catalisadores do tipo núcleo-casca em comparação com o tradicional,

Co/SiO₂. O aumento desses valores até que o tamanho da partícula de catalisador esteja próximo a 8 nm pode estar associado a existência de sítios que são responsáveis pela dissociação de CO em partículas de cobalto maiores que 6 nm ou uma menor cobertura dos intermediários de reação, CH_x, em partículas menores que 6 nm. A Figura 26 mostra a conversão de CO em função do tempo de reação. Observa-se que na condição 2 os catalisadores apresentaram uma estabilidade maior do que na condição 1. De acordo com a Figura 24b, os catalisadores encapsulados possuem uma boa estabilidade durante 48 horas. Com a alimentação do gás de síntese a uma temperatura mais baixa (condição 2) os valores de conversão foram mais baixos no início do teste, podendo ter evitado o aumento de temperatura na superfície do catalisador, embora a SFT apresente uma natureza exotérmica, auxiliando a conservar uma temperatura uniforme.

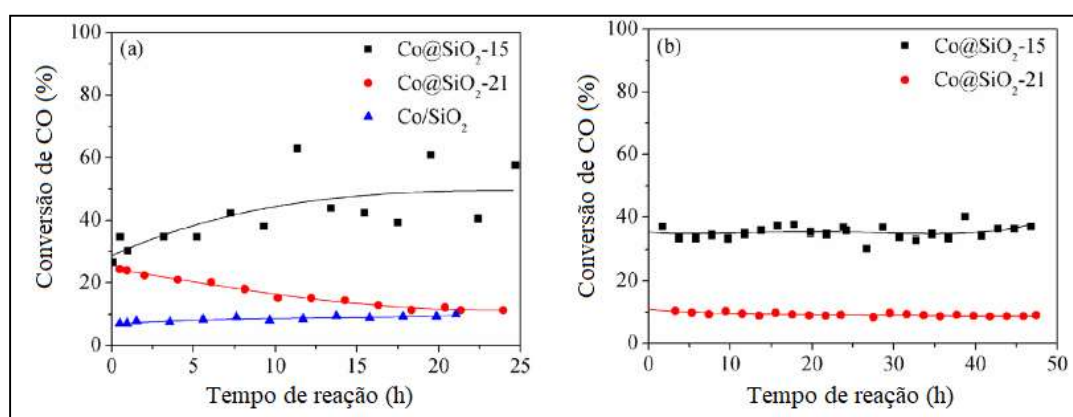


Figura 26 - Conversão de CO nas condições de reação: a) 1 com gás de alimentação a 210°C e b) 2 com gás de alimentação a 160°C (adaptado de Smarzaro *et al.*, 2021)

Os autores observaram que a seletividade dos produtos após 22 horas apresentou uma distribuição mais estreita para os catalisadores encapsulados em relação ao catalisador suportado, como apresentado na Figura 27. Comparando os catalisadores encapsulados, como visto na Figura 26b, a reação de FT com Co@SiO₂-21 apresenta menores valores de conversão e este fato está relacionado com uma maior seletividade de CH₄ e diminuição de seletividade para C₅₊. Além disso, com uma maior espessura de casca a limitação de difusão de CO pode estar associada a uma maior seletividade de CH₄.

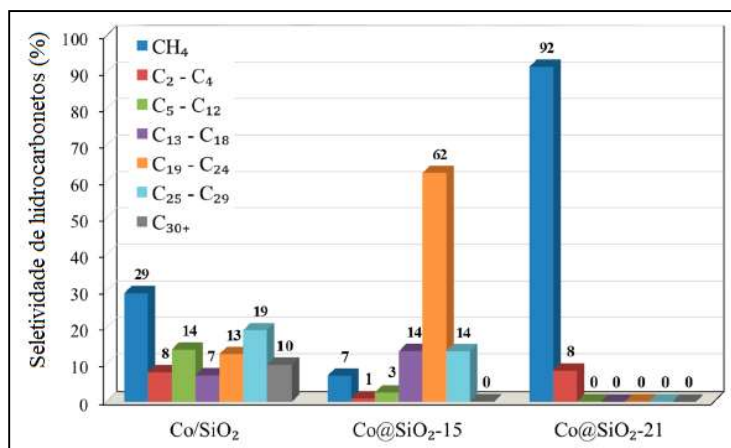


Figura 27 - Seletividade de hidrocarbonetos (%) (adaptado de Smarzaro *et al.*, 2021)

Moraes (2021) relatou uma seletividade de produtos com faixa mais estreita de hidrocarbonetos na SFT. Foi analisada a influência de catalisadores de Co@SiO₂ com mesma espessura de casca e diferentes valores de diâmetro de poros, devido ao emprego de diferentes razões molares entre o agente porogênico, CTAB, e o precursor da sílica, TEOS. As razões CTAB/TEOS foram 0,03; 0,06; 0,075 e 0,09. A reação ocorreu a 210°C, 2 MPa, razão H₂/CO = 2 e o tempo de reação de 72 horas. A Figura 28 apresenta os valores de conversão de CO utilizando-se todos os catalisadores exceto o que foi preparado com razão molar de CTAB/TEOS igual a 0,075.

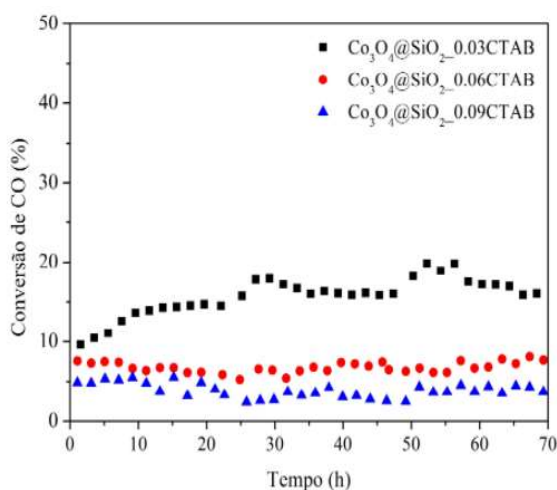


Figura 28 - Conversão de CO (Moraes, 2021)

Foram observados maiores valores de conversão de CO quanto menor a razão CTAB/TEOS. O agente porogênico exerce influência no diâmetro de poro do catalisador, e foi relatado que quanto maior a quantidade de CTAB, menor o diâmetro do poro.

Conseqüentemente, com o menor diâmetro de poro há uma maior limitação difusional, o que pode contribuir para uma menor conversão do monóxido de carbono.

Em relação aos produtos obtidos, com todos os catalisadores foi possível obter uma distribuição de produtos relativamente estreita, com ênfase em hidrocarbonetos de cadeia longa. A seletividade obtida está apresentada na Figura 29, na qual pode ser destacada que, conforme o diâmetro de poro diminui (maior quantidade de CTAB), maior a seletividade na faixa de diesel e C₁₉₋₂₄, enquanto há uma diminuição de hidrocarbonetos maiores da faixa C₃₀₊.

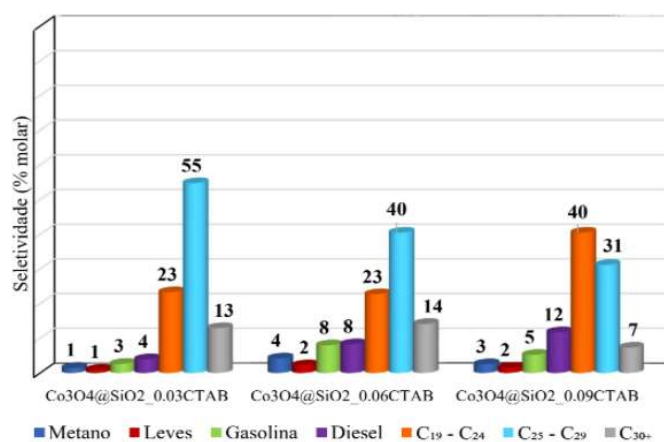


Figura 29 - Seletividade dos produtos (Moraes, 2021)

Espera-se dessa forma trabalhar em condições ótimas de reação, além de utilizar catalisadores cada vez mais aprimorados, de modo que possa ser alcançado, a partir de novas tecnologias como GtL ou BtL, combustíveis líquidos alternativos sustentáveis, como o bioquerosene de aviação.

3. Objetivos

O objetivo geral da dissertação é avaliar a influência das propriedades texturais e da variação dos parâmetros operacionais (temperatura, pressão, velocidade espacial e razão H_2/CO) na Síntese de Fischer-Tropsch objetivando estabelecer correlação entre os parâmetros estudados e o desempenho catalítico. Espera-se identificar a obtenção de hidrocarbonetos na faixa C_{8-16} (combustível de aviação) utilizando catalisadores do tipo núcleo-casca, $Co@SiO_2$. O catalisador utilizado foi sintetizado seguindo o modelo do trabalho anterior feito por Moraes (2021).

Em relação aos objetivos específicos, podem ser destacados:

- a. Realizar o teste catalítico em reator de leito fixo, na unidade de Fischer-Tropsch do Núcleo de Catálise (NUCAT-UFRJ);
- b. Comparar o diferencial de resultado experimental para o catalisador de referência suportado, Co/SiO_2 , e catalisadores do tipo núcleo-casca, $Co@SiO_2$.
- c. Avaliar os efeitos da mudança de condições experimentais no desempenho da SFT:
 - Investigar como a mudança de temperatura e velocidade espacial pode contribuir para um aumento na seletividade de hidrocarbonetos na faixa C_{8-16} mantendo-se constante a pressão e razão do gás de síntese.

4. Materiais e métodos

4.1. Síntese do catalisador de referência, Co/SiO₂

O catalisador de referência foi preparado de acordo com o método de impregnação ao ponto úmido, utilizando-se como precursor do cobalto uma solução aquosa de Co(NO₃)₂.6H₂O (98% de pureza). Para obter um teor de 6% (em massa) de Co foram pesados 3,0463g de nitrato de cobalto e dissolvidos completamente em 5 mL de água. A solução foi adicionada, lentamente, em 9,1828g de SiO₂ (calcinado a 500°C) até atingir-se o ponto de impregnação seca. O procedimento foi feito em apenas uma etapa de impregnação. Em seguida, o material foi seco a 120°C durante 24 horas, e posteriormente calcinado a 400°C por 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min (Smarzaro *et al.*, 2021).

4.2 Preparação das nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa

O catalisador nanoestruturado do tipo núcleo-casca utilizado neste trabalho foi sintetizado previamente, por Moraes (2021), em duas etapas: síntese das nanopartículas de cobalto e encapsulamento delas. Para a síntese, empregou-se o método solvotérmico com solução precursora Co(NO₃)₂.6H₂O, etanol como solvente e polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante. A segunda etapa foi realizada seguindo o método de Stöber modificado, com tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor da sílica e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente porogênico, em diferentes razões molares CTAB/TEOS: 0,03; 0,06; 0,075 e 0,09. Após a centrifugação, secagem e calcinação foram obtidos catalisadores com diferentes porosidades na casca (Smarzaro 2021 e Moraes 2021).

O presente trabalho estudou a SFT com os catalisadores encapsulados nos quais a razão CTAB/TEOS são iguais a 0,03 e 0,09, Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9, respectivamente. Em relação ao catalisador Co@SiO₂_9, 0,6848g de catalisador estava calcinado, entretanto 3,1504g estavam apenas secos (Co@PVP@SiO₂). Assim, a amostra seca foi calcinada sob fluxo de ar sintético a 500 °C por 6 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com a finalidade de remover PVP e CTAB para criação dos poros, obtendo-se nanopartículas encapsuladas em sílica mesoporosa (Moraes, 2021). A vazão de ar utilizada foi calculada de acordo com a massa calcinada, mantendo sempre uma relação

vazão volumétrica de ar/massa de amostra constante e igual a 43,9 mL/(min.g). O catalisador Co@SiO₂_3 já estava calcinado.

4.3 Caracterização dos catalisadores suportado e encapsulado

4.3.1 . Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X foi utilizada no primeiro momento, uma vez que é uma técnica não destrutiva, a qual permite a identificação e composição de elementos químicos na amostra. Neste caso, a finalidade foi encontrar o teor de cobalto presente no catalisador suportado, Co/SiO₂.

O equipamento utilizado para fazer a análise de FRX foi um Rigaku Primini com fonte geradora de raios-X de paládio. Para a realização da análise, a amostra estava sob forma de pó.

4.3.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi aplicada com o objetivo de determinar a estrutura cristalina dos materiais. A difração de raios X foi realizada nas amostras, sob forma de pó, no difratômetro da marca Rigaku, modelo MINIFLEX, utilizando radiação monocromática Cu-K α ($\lambda=1,5418$ Å) a 30 kV e 15 mA. As condições de operação da análise foram: intervalo angular de varredura de 5° a 90°, tempo de passo igual a 1 segundo e passo angular de 0,05°.

Os difratogramas foram interpretados a partir do software OriginPro e das fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data). Além disso, os dados de largura a meia altura e a distância interplanar, utilizados para o cálculo do tamanho médio do cristalito de óxido de cobalto ($d_{Co_3O_4, DRX}$), foram obtidos com o software Origin. O tamanho médio foi estimado a partir da equação de Scherrer apresentada na Equação 12.

$$d_{Co_3O_4, DRX} = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde os valores de K, λ , β e θ são, respectivamente, uma constante que depende da forma do cristal (para esferas é aproximadamente 0,9), λ é o comprimento de onda dos raios-X, β é a largura do pico de difração mais intenso a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg.

O tamanho médio do cristalito de cobalto metálico, Co^0 , pode ser calculado a partir da Equação 13, considerando a relação entre os volumes molares relativos de Co^0 e Co_3O_4 de (Schanke, 1995). É fundamental encontrar o valor de d_{Co^0} visto que após a ativação do cobalto por redução com H_2 antes da reação de FT, os precursores óxidos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ apresentarão, respectivamente, a formação de nanopartículas de cobalto metálico suportadas e encapsuladas em sílica.

$$d_{\text{Co}^0}, DRX = 0,75. d_{\text{Co}_3\text{O}_4}, DRX \quad (\text{Equação 13})$$

A dispersão do cobalto (D) foi obtida por meio da sua relação com o tamanho do cristalito de Co^0 obtido por DRX de acordo com a Equação 14 assumindo uma geometria esférica para as partículas e uma densidade de sítio de 14,6 átomos/nm² (Reuel, 1984).

$$D = \frac{96,2}{d_{\text{Co}^0}, DRX} \quad (\text{Equação 14})$$

4.3.3. Fisissorção de Nitrogênio

A partir da técnica de fisissorção de nitrogênio é possível determinar as propriedades texturais de um sólido. Em vista disso, a área específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros foram determinados segundo essa técnica, que permite obter isotermas de adsorção e dessorção.

A amostra foi pré-tratada sob vácuo a 200°C por 14 horas a fim de eliminar a umidade utilizando o equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2010 da Micromeritics para obter as isotermas com gás nitrogênio, N_2 , a -196°C.

O método de adsorção de B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller) foi adotado com o objetivo de determinar a área específica, correspondente à área total da superfície do sólido, incluindo a área dos poros, a partir das isotermas de adsorção e dessorção na faixa de P/P_0 de 0,05 a 0,35. O volume e a distribuição de diâmetro de poros foram determinados aplicando-se o método B.J.H. (Brunnauer, Joyner and Hallenda) com base na curva de dessorção. O volume do poro é representado com base na quantidade de adsorbato evaporada a cada decréscimo de pressão (convertido de volume de gás para volume de líquido), desconsiderando-se o filme de adsorvente nas paredes do sólido (Moraes, 2021).

4.3.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A fim de analisar o comportamento dos catalisadores frente à uma atmosfera redutora (H_2), e obter o perfil de redução das amostras para determinar a temperatura a ser utilizada para a ativação do cobalto nos testes catalíticos foi realizada a redução à temperatura programada.

Para as análises, uma massa de aproximadamente 100 mg do catalisador foi inserida em um reator de quartzo, no qual ocorre o monitoramento da temperatura através de um termopar, e o forno é controlado por um programador linear de temperatura. Primeiramente, houve um pré-tratamento da amostra com uma corrente de hélio puro (30 mL/min) a 200 °C por 1 hora com o intuito de remover toda umidade. Após esta etapa, o catalisador foi resfriado a temperatura ambiente e submetido a corrente de H_2 puro (50 mL/min) com taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 1000°C. A corrente gasosa efluente do reator foi monitorada por um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200, no qual havia o acompanhamento do sinal relativo ao íon da água, $m/z = 18$.

O cálculo do grau de redução (GR) foi feito por meio da Equação 15, assumindo que o catalisador calcinado foi completamente reduzido à forma de Co^0 durante a análise de TPR.

$$GR = \left(\frac{3 \times A_{\text{água}} \times MM_{Co}}{4 \times m_{cat} \times x_{Co}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde $A_{\text{água}}$ é a área do pico de água produzida durante a análise, calculada a partir da deconvolução dos picos, considerando ajuste gaussiano e corrigida por calibração com padrão de CuO , MM_{Co} é a massa molar de cobalto, m_{cat} é a massa de catalisador e x_{Co} é o teor mássico de cobalto.

4.3.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica foi feita nos catalisadores suportado e encapsulado com a finalidade de se obter o perfil de variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura, a uma taxa programada sob atmosfera oxidante. O objetivo da termogravimetria foi investigar se houve perda de massa no catalisador após as reações de FT.

O equipamento utilizado para esta análise foi Hitachi, modelo STA-7300, com uma mistura de 20% (v/v) O₂/N₂, com vazão de 100 mL/min pela amostra enquanto esta era submetida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - STEM)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de analisar a morfologia das nanopartículas e determinar o seu diâmetro médio, antes e após a reação de alguns testes catalíticos de FT. Para tal intuito, as amostras foram preparadas dispersando-se em pequeno tubo, *ependorf*, alguns miligramas do catalisador (que está sob a forma de pó) em álcool isopropílico, com auxílio de um ultrassom. Posteriormente, duas gotas da suspensão foram depositadas sobre o porta-amostra apropriado, uma grade de cobre recoberta com filme de carbono (Moraes, 2021).

A análise foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em um microscópio com emissão de campo (FEG) modelo Helios Nanolab Dual Beam G3 CX da FEI, operando a 30 kV. Este microscópio está equipado com um detector retráctil inserido abaixo da amostra que possibilita a análise dos feixes transmitidos através dos modos: *annular bright field* (STEM-BF) e *high angular annular dark field* (STEM-HAADF). A determinação do diâmetro médio total e do núcleo das nanopartículas encapsuladas, foi realizada com o auxílio do software ImageJ, considerando a média de aproximadamente 150 partículas de cada amostra.

4.4 Avaliação catalítica

A Síntese de Fischer-Tropsch foi realizada em uma unidade experimental que comporta um reator tubular vertical de leito fixo e um cromatógrafo a gás (GC) Shimadzu 2010 acoplado em linha, equipado com detectores BID (detector de ionização por descarga de barreira), para análise da conversão de CO, e FID (detector de ionização de chamas), para análise dos produtos formados. A Figura 30 mostra o fluxograma da unidade.

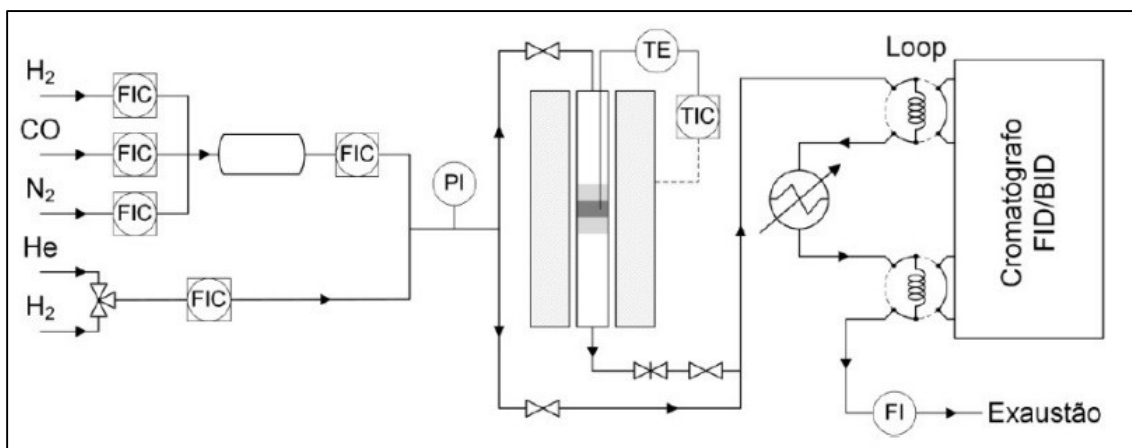


Figura 30 - Fluxograma da unidade catalítica NUCAT

O leito catalítico foi preenchido com 300 mg do catalisador. A alimentação do reator era composta de uma mistura dos gases H_2 , CO e N_2 , sendo este último utilizado como padrão interno. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* a $400^\circ C$ com uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ por 10 h sob um fluxo de $50 mL/min$ de H_2 puro. Após a redução, o sistema foi resfriado até a temperatura de alimentação, sob atmosfera de gás hidrogênio, e então submetido à uma corrente de He a $50 mL/min$ por 30 min para limpeza. Posteriormente, para análise da mistura reacional antes do início da reação, o reator foi colocado em by-pass, e assim foram obtidos os valores das frações molares iniciais de H_2 e CO a partir dos cromatogramas gerados. O esquema do procedimento está apresentado na Figura 31.

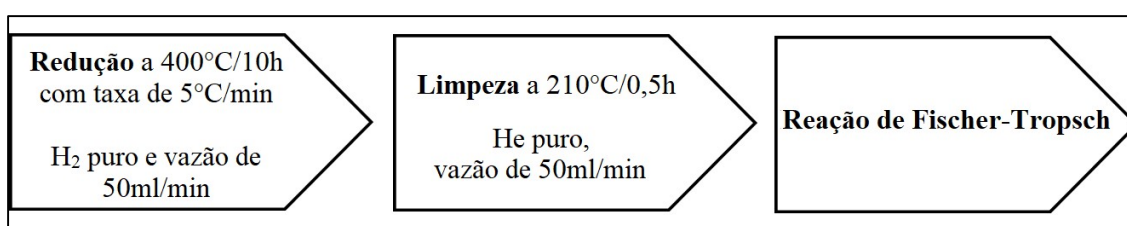


Figura 31 - Esquema da Síntese de Fischer-Tropsch

Adotou-se como condição de referência a SFT nas seguintes condições: $T = 210^\circ C$, $P = 2 MPa$, vazão de gás de síntese = $50 ml/min$ (massa de catalisador constante igual a $300 mg$) e razão $H_2/CO = 2$.

Primeiramente, utilizou-se o catalisador de referência, Co/SiO_2 , na SFT na condição de referência e em seguida foram realizadas corridas com o catalisador do tipo núcleo-casca, $Co@SiO_2$.

As condições de operação avaliadas foram temperatura e velocidade espacial; enquanto pressão e razão da mistura reacional (H₂/CO/N₂) permaneceram constantes e iguais a 2MPa e 60:30:10 v/v, respectivamente, durante 72 horas de reação, para a SFT com os catalisadores Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9. Foi proposto um planejamento estatístico de experimentos (PEE) com o intuito de saber a quantidade de testes que seriam feitos para a reação com o catalisador Co@SiO₂_9. Consideraram-se temperatura e vazão da mistura reacional como variáveis independentes e o ponto central a T = 230°C e vazão = 50ml/min. A Tabela 6 apresenta a relação entre as variáveis e os níveis dessa análise estatística proposta.

Tabela 6 - Planejamento experimental

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	210	230	250
Vazão _{gás de síntese} (ml/min)	25	50	75

Nesta proposta pretendia-se a realização de 9 testes catalíticos. Entretanto, após o primeiro teste na temperatura de 250°C, observou-se que, devido à exotermicidade da reação, logo nos primeiros minutos de reação a temperatura elevou-se rapidamente, não sendo possível estabilizá-la. Dessa forma, apenas dois valores de temperatura foram estudados de fato: 210 e 230°C. O teste para avaliar o regime cinético (ou difusivo) foi realizado na temperatura mais alta, 230°C. Os testes catalíticos com Co@SiO₂_3 foram realizados apenas na temperatura igual a 210°C e com valores de vazão iguais a 25 e 50mL/min.

O cálculo da conversão de CO foi determinado através da Equação 16, como já apresentado e desenvolvido previamente por trabalhos do grupo (Smarzaro, 2021 e Moraes, 2021).

$$X_{CO} = \left(1 - \frac{A_{CO,sai}}{f_{CO}} \times \frac{f_{N_2}}{A_{N_2,sai}} \times \frac{f_{CO}}{A_{CO,entra}} \times \frac{A_{N_2,entra}}{f_{N_2}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 16})$$

Onde $A_{CO,sai}$ e $A_{N_2,sai}$ são as áreas dos picos no cromatograma de saída de CO e N₂, respectivamente, $A_{CO,entra}$ e $A_{N_2,entra}$ são as áreas dos picos dos respectivos gases no cromatograma de entrada, e f_{CO} e f_{N_2} são os fatores de resposta para CO e N₂.

A percentagem mássica dos componentes na n-ésima injeção pode ser obtida pela Equação 17, onde i representa o número de átomos de carbono do componente, A_i^n a área obtida no cromatograma para o componente na n-ésima injeção e f_i o fator de resposta do componente.

$$w_i = \frac{A_i^n / f_i}{\sum_i^k (A_i^n / f_i)} \times 100 \quad (\text{Equação 17})$$

A partir dessa equação pode ser obtida a distribuição de produtos (Equação 18), MM_i onde a massa molar do componente na forma de alcano.

$$S_i = \frac{(w_i \times i) / MM_i}{\sum_i^k ((w_i \times i) / MM_i)} \times 100 \quad (\text{Equação 18})$$

Para poder evitar um possível entupimento da coluna do cromatógrafo, considerando a formação de produtos pesados, os testes foram realizados sob baixos valores de conversão. Considerou-se, portanto, uma aproximação válida de um reator diferencial para o cálculo da taxa, no qual a taxa de reação corresponde praticamente à taxa inicial. Por meio da Equação 11 a taxa de reação ($-r_{CO}$) pode ser calculada, onde F_{CO}^0 é a vazão inicial de CO, X_{CO} é a conversão de CO e m_{cat} é a massa de catalisador utilizada (Moraes, 2021).

$$(-r_{CO}) = \frac{F_{CO}^0 \times X_{CO}}{m_{cat}} \quad (\text{Equação 11})$$

A Equação 12 foi empregada para obter a taxa por sítio ativo (TOF), ou seja, calcular a atividade intrínseca da reação, onde MM_{Co} é a massa molar de cobalto, D é a dispersão de cobalto, GR é o grau de redução e x_{Co} é o teor mássico de cobalto na amostra.

$$TOF = \frac{(-r_{CO}) \times MM_{Co}}{D \times GR \times x_{Co}} \quad (\text{Equação 12})$$

5. Resultados

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização e influência dos parâmetros de reação no desempenho dos diferentes catalisadores testados na Síntese de Fischer-Tropsch.

5.1 Propriedades texturais

Os diferentes catalisadores estudados neste trabalho são apresentados na Tabela 7 assim como as respectivas propriedades texturais e teor metálico.

Os catalisadores Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9 apresentam, respectivamente, a razão CTAB/TEOS iguais a 0,03 e 0,09 e os valores mostrados na tabela foram obtidos por Moraes (2021). Co@SiO₂_3 foi previamente sintetizado e calcinado em 2021 e armazenado em temperatura ambiente por 15 meses, aproximadamente. Co@SiO₂_9 também foi sintetizado no mesmo período, mas armazenado apenas seco e somente foi calcinado para o presente trabalho. Dessa forma, a Tabela 7 apresenta as propriedades texturais após as análises feitas neste trabalho (Co@SiO₂_3* e Co@SiO₂_9*).

Tabela 7 - Propriedades texturais e teor metálico dos catalisadores empregados na SFT

Catalisador	Teor Co (%)	Área (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
SiO ₂	-	268	1,1	10,9
Co/SiO ₂	4,9	236	0,95	11,8
Co@SiO ₂ _3 (Moraes, 2021)	7,3	300	0,56	9,2
Co@SiO ₂ _3*	7,3	95	0,66	34,4
Co@SiO ₂ _9 (Moraes, 2021)	7,1	771	0,83	3,5
Co@SiO ₂ _9*	7,1	584	0,44	4,3

Co@SiO₂_3* calcinado em 2021 e armazenado.

Co@SiO₂_9* precursor armazenado seco e calcinado neste trabalho.

Os valores dos teores de cobalto, tanto para o catalisador impregnado, sintetizado neste trabalho como para aqueles sintetizados no trabalho anterior de Moraes (2021) ficam a faixa de 4,9 -7,1% Co, próximos aos valores nominais propostos.

Os valores obtidos para as propriedades texturais, com variação na faixa de 236 - 776 m²/g para superfície específica e de 3,5 - 11,8 para diâmetro médio de poro mostram que estes materiais têm uma diferenciação expressiva nas propriedades texturais, adequadas para o estudo da influência destas propriedades no desempenho frente a STF.

A Figura 32, abaixo apresentada, mostra as isotermas obtidas para os diferentes catalisadores estudados neste trabalho.

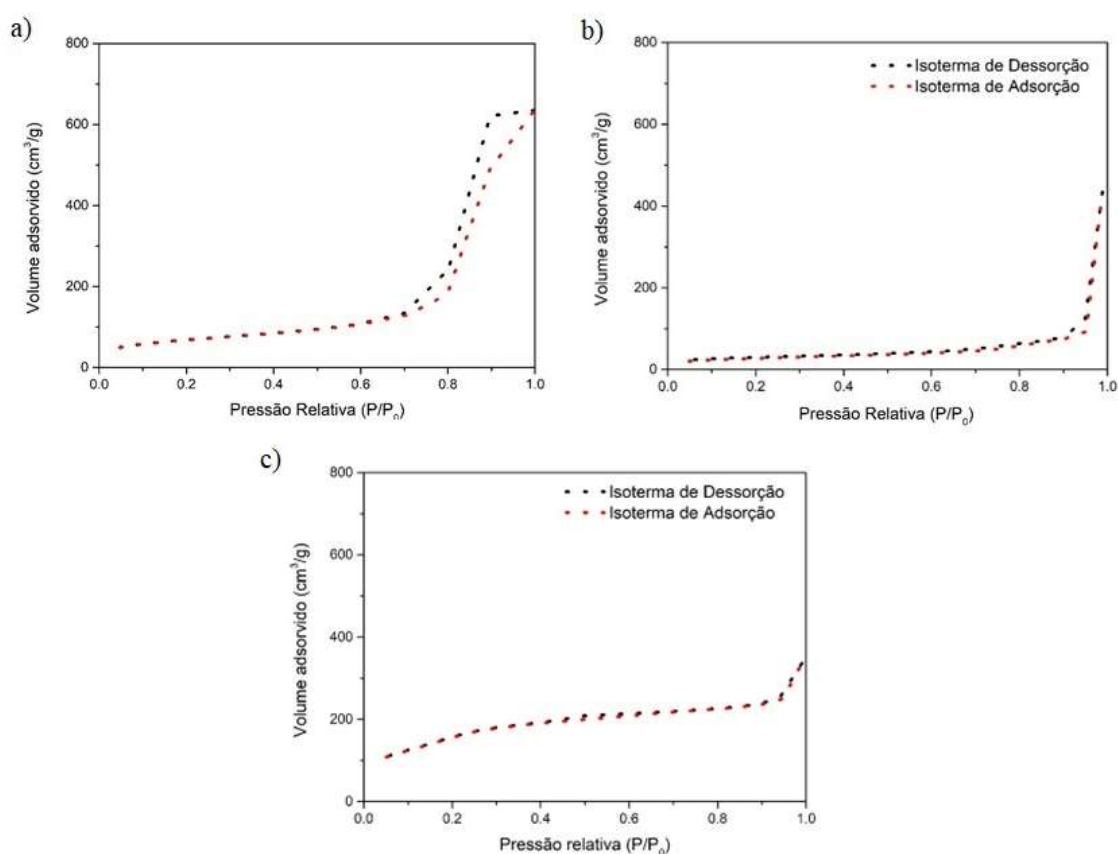


Figura 32 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (a) Co/SiO₂, (b) Co@SiO₂_3, (c) Co@SiO₂_9.

Os resultados experimentais mostram que as isotermas obtidas podem em ser classificadas como do tipo IV, de acordo com a classificação da (IUPAC 2015), típicas de materiais mesoporosos. Da mesma forma as histereses são classificadas como do tipo H1, relacionadas à condensação capilar no interior dos mesoporos. É importante registrar que a histerese é associada a dois ramos praticamente paralelos, característico de materiais

com distribuição estreita de tamanho de mesoporos (IUPAC 2015), resultado bastante importante para o presente estudo. Registra-se também os valores de diâmetro médio de poro se encontram dentro da faixa mesoporosa (2 a 50 nm), ratificando a classificação das isoterma como tipo IV.

Ressalta-se ainda, e considerado de maior importância a observação de que as amostras estocadas pelo período médio de 15 meses, seja na forma calcinada, seja como precursor seco, apresentaram importantes alterações nas suas propriedades texturais como diminuição expressiva da superfície específica e do valor do diâmetro médio de poro. Como primeira avaliação, a obtenção deste resultado nos permitiu trabalhar com um número maior de amostras, com diferentes propriedades texturais, mas ao mesmo tempo ressalta a instabilidade das amostras do tipo núcleo-casca, possivelmente em decorrências da reação entre água condensada e subsequente formação de silicatos. Este é um resultado pouco discutido na literatura, mas já reportado em Zeng *et al.* (2013), Xie *et al.* (2015) e Smarzaro *et al.* (2021).

5.2 Difração de Raios X

A Figura 33, referente ao catalisador impregnado, apresenta os difratogramas obtidos para da amostra Co/SiO₂, Co⁰/SiO₂ (amostra reduzida) e da sílica usada como suporte. Tanto para as amostras na forma de óxido como na forma reduzida observa-se um pico difuso e de baixa intensidade, com valor em torno de 22°, característico da fase sílica. Para o precursor óxido identifica-se a estrutura cristalina de óxido de cobalto (Co₃O₄), como espinélio, conforme o padrão 42-1467 (JCPDS), com picos principais em $2\theta = 31^\circ; 36,7^\circ; 59,2^\circ; 65,6^\circ$ referentes respectivamente aos planos cristalográficos (220), (311), (511), (440). A amostra reduzida apresenta um pico em $2\theta = 44,5^\circ$, característico da fase de Co⁰ (Bielun 2013, Jozwiak 2004 e Shi fang 2021).

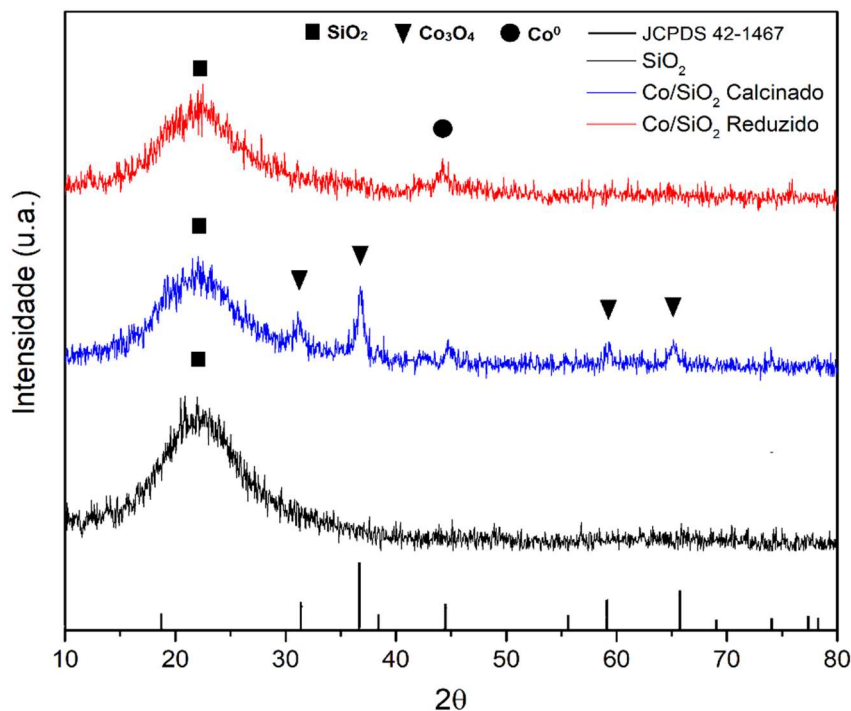


Figura 33 - Difratoograma das amostras (catalisador suportado) calcinada e reduzida, e sílica

A Figura 34 apresenta os difratogramas para para as duas amostras do catalisador encapsulado os catalisadores, Co@SiO₂_9. Uma vez identificada as alterações nas propriedades texturais é importante identificar a manutenção ou alteração das propriedades da fase óxida e metálica com o tempo de armazenamento. Os difratogramas apresentados nas Figuras 33 (a) e (b), realizados em equipamentos diferentes, indicam uma semelhança na estrutura cristalina das amostras, em razão da presença dos picos característicos das fases de óxido de cobalto e de sílica.

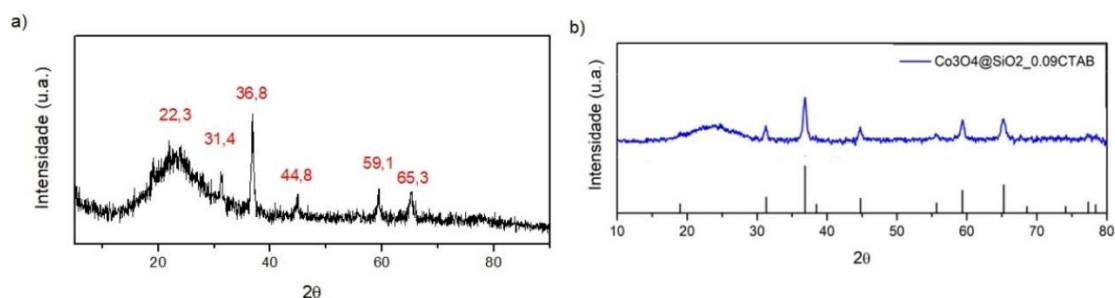


Figura 34 - Difratoograma de Co@SiO₂_9 calcinado no presente trabalho (a) e no trabalho anterior (Moraes, 2021) (b).

A Tabela 8 apresenta os valores de tamanho dos cristalitos de cobalto na forma óxida, metálica, e a dispersão obtida para os catalisadores suportado e encapsulados.

Tabela 8 – Valores obtidos a partir dos difratogramas

Catalisador	2 θ (°)	FWHM (°)	d _{Co3O4} (nm)	d _{Co metálico} (nm)	D (%)
Co/SiO ₂	36.8	0.5	15	11	8,6
Co@SiO ₂ _9	36.9	0.5	15	11	8,7
Co@SiO ₂ _3 (Moraes, 2021)	36,9	0,6	14	11	9,2
Co@SiO ₂ _9 (Moraes, 2021)					

Os valores de $d_{Co_3O_4}$ foram calculados usando a Equação 12, apresentada na sessão de metodologia usando os valores de largura a meia altura medidos para o pico de difração mais intenso, correspondente ao plano cristalográfico (311) de Co_3O_4 . Para o cálculo de d_{Co} e da dispersão foram utilizadas, respectivamente, as Equações 13 e 14, também apresentadas na sessão anterior.

Observa-se que para todas as amostras foi obtido o mesmo valor para tamanho do cristalito. Este é um excelente resultado porque permite analisar de forma direta a influência isolada das propriedades texturais no desempenho dos catalisadores. Registra-se também que foi determinado o mesmo valor de tamanho de cristalito das duas amostras Co@SiO₂_9, indicando estabilidade da fase metálica óxido.

5.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os resultados obtidos pela técnica de redução à temperatura programada são apresentados na Tabela 9 e Figura 36. Destaca-se que todos os perfis apresentados registram o sinal da produção de água proveniente da redução com H₂ puro, para as amostras Co/SiO₂, Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9. A Tabela 9 apresenta os valores do consumo de gás hidrogênio e cálculo percentagem de redução correspondente durante a análise.

Tabela 9 – Dados obtidos a partir do TPR

Material	Consumo H ₂ (mmol/g _{cat})	Grau de redução total (%)
Co/SiO ₂	1,83	57
Co@SiO ₂ _3 (Moraes, 2021)	1,15	80
Co@SiO ₂ _9 (Moraes, 2021)	1,08	87
Co@SiO ₂ _3 (2022)	2,78	52
Co@SiO ₂ _9 (2022)	2,76	53

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram claramente uma alteração expressiva na redutibilidade das amostras com o tempo de estocagem. Observa-se uma diminuição do grau de redução de da faixa de 80% pra 50%, indicando uma provável formação de silicatos de cobalto durante a estocagem das amostras.

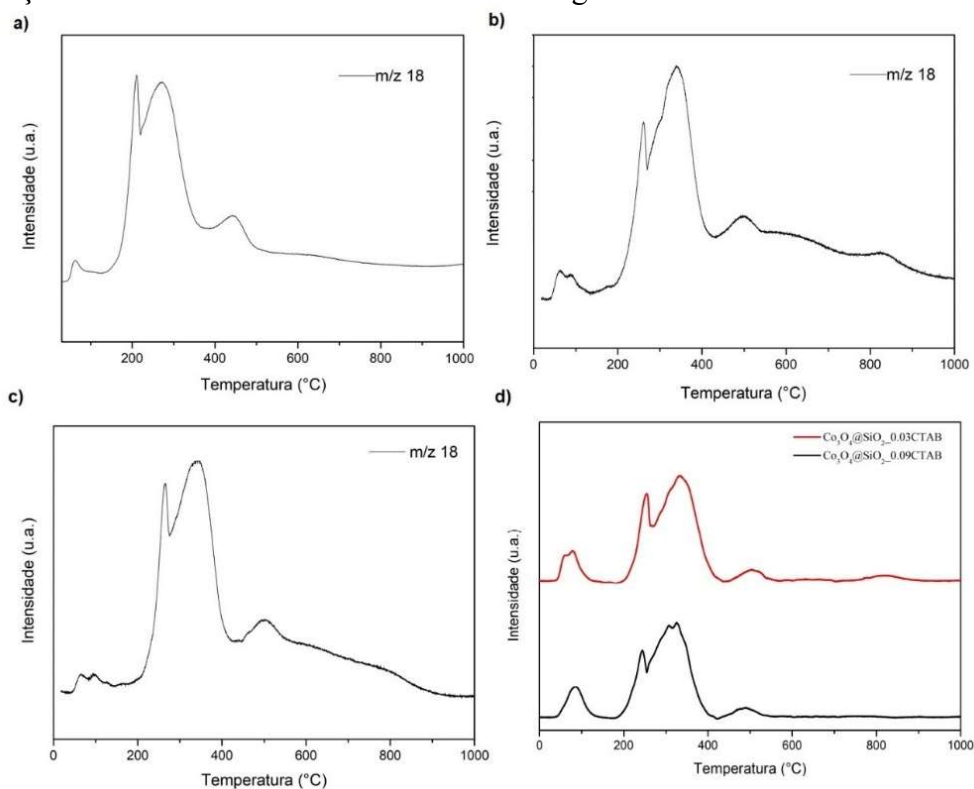
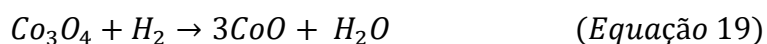


Figura 35 - Perfil do sinal do íon $m/z = 18$ (H₂O) dos catalisadores (a) Co/SiO₂, (b) Co@SiO₂_9, (c) Co@SiO₂_3 e (d) Moraes, 2021.

A análise dos perfis de redução apresentados na Figura 36 permite identificar um pico de baixa intensidade, em temperatura próxima a 100°C, atribuído a uma possível umidade residual proveniente da corrente de H₂ (Moraes, 2021 e Smarzaro *et al.*, 2021). A reação de redução do óxido de cobalto ocorre em duas etapas, como apresentado nas Equações 19 e 20 a seguir.



Dessa forma, os dois picos observados (para uma temperatura menor que 400°C) podem ser atribuídos a redução de Co₃O₄ em CoO, e de CoO para Co⁰, na temperatura da faixa de 200°C – 350°C, como usualmente descrito na literatura e aqui confirmado. Smarzaro *et al.* (2021) observaram os picos correspondentes às duas etapas da reação, respectivamente em 250 e 335°C. Westphalen *et al.* (2021) também observaram os picos na faixa 200-400°C.

Os picos observados em temperaturas mais altas, 445, 500, e 830°C, são associados a redução das espécies de silicato de cobalto, devido a reação entre CoO e os grupos Si-OH presentes na sílica (Xie *et al.*, 2014; Smarzaro *et al.*, 2021).

Os perfis de redução das amostras Co@SiO₂_9 e Co@SiO₂_3 mostram redução nesta faixa de temperatura, confirmando a existência de silicatos e justificando a expressiva diminuição do grau de redução determinado.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 36 e 37 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, no modo STEM, confirmando a formação de nanopartículas esféricas com estrutura núcleo-casca (Co₃O₄@SiO₂). As amostras analisadas apresentam nanopartículas dispersas de tamanho uniforme com diâmetro médio total na faixa de 80-95 nm e núcleo em torno de 25 nm, conforme indicado na Tabela 10. A espessura média da casca de sílica ficou em torno de 31 nm.

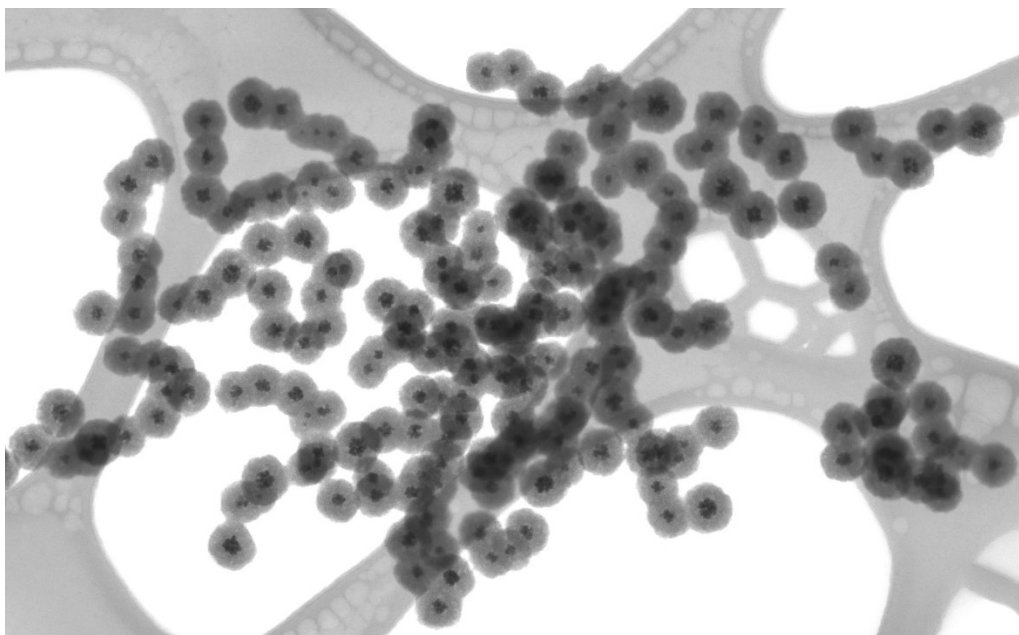


Figura 36 - Imagem STEM do catalisador Co@SiO₂_9 antes da redução

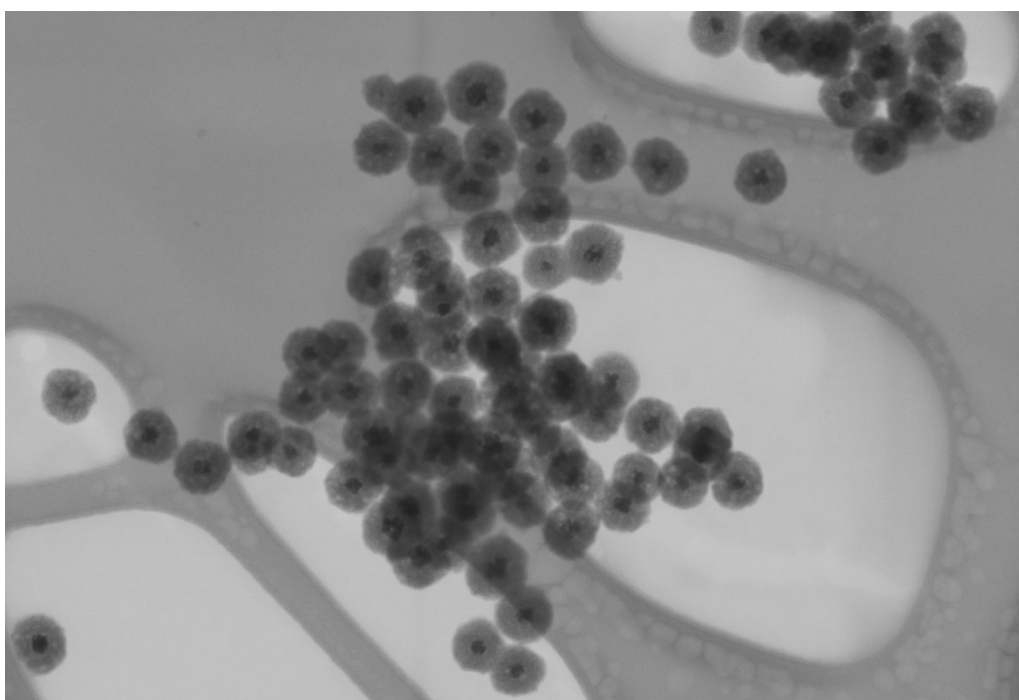


Figura 37 - Imagem STEM do catalisador Co@SiO₂_3 antes da redução

Tabela 10 - Morfologia dos catalisadores do tipo núcleo-casca antes da redução

	Diâmetro médio total (nm)	Diâmetro médio do núcleo (nm)	Espessura média da casca (nm)
Co@SiO ₂ _3	84,7	24,1	30,3
Co@SiO ₂ _9	91,2	28,6	31,3
Co@SiO ₂ _3 (Moraes, 2021)	103	34	34,5
Co@SiO ₂ _9 (Moraes, 2021)	97	32	32,5

Primeiramente, destaca-se que os valores de diâmetro das nanopartículas de Co₃O₄ obtidos a partir da análise de MEV são diferentes dos calculados a partir de DRX, porque no último é obtido o tamanho médio do cristalito do óxido de cobalto, enquanto na microscopia a medição do núcleo é feita considerando um agregado de cristalitos.

As Figuras 36 e 37 mostram que, embora as amostras permaneceram armazenadas a temperatura ambiente por 15 meses, sua estrutura núcleo casca se preservou. Observa-se, a partir da Tabela 10, que houve uma diminuição do diâmetro médio total e do núcleo dos catalisadores. Para o catalisador Co@SiO₂_9, a diminuição foi menor de 10%. Entretanto para Co@SiO₂_3, esse valor foi de aproximadamente 20%, indicando que houve alteração na amostra, como já verificado a partir da análise de fisssorção de N₂, no qual foi possível observar uma alteração expressiva do diâmetro de poro, de 9,2 para 34,4 nm (Tabela 7).

5.5 Atividade catalítica

Os testes para avaliação da atividade catalítica foram iniciados via determinação das condições experimentais adequadas para trabalhar em regime cinético, forma correta de avaliação comparativa. Os testes foram realizados usando o catalisador Co@SiO₂_9 e temperatura de 230°C na faixa de 4 – 12 mg.min.mL⁻¹ (GHSV⁻¹) de tempo de contato, ou em termos de velocidade espacial, a faixa de 0,083 a 0,25 mL/(mg.min). A primeira opção para o teste foi a temperatura de 250°C, porém, os testes catalíticos nesta temperatura não foram estáveis, e assim, optou-se pela segunda temperatura mais alta, i.e., 230°, com o intuito de garantir o regime cinético para as temperaturas mais baixas.

Os resultados obtidos, sistematizados na Figura 38 mostram que não há uma linearidade da conversão com o tempo espacial, e, que, portanto, o regime cinético não pode ser garantido nas condições de velocidade espacial e temperaturas estudadas. É possível em tais condições experimentais que haja um regime misto, com baixa ou nenhuma limitação difusional entre os valores de 4 e 6 $\text{mg}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$ (GHSV^{-1}), acompanhado de um aumento da limitação difusional para o maior valor de tempo espacial. No entanto, mais testes deveriam ter sido realizados com maiores velocidades espaciais, mas isso não foi possível, em função da pouca massa de catalisador disponível e dos prazos para finalização deste trabalho.

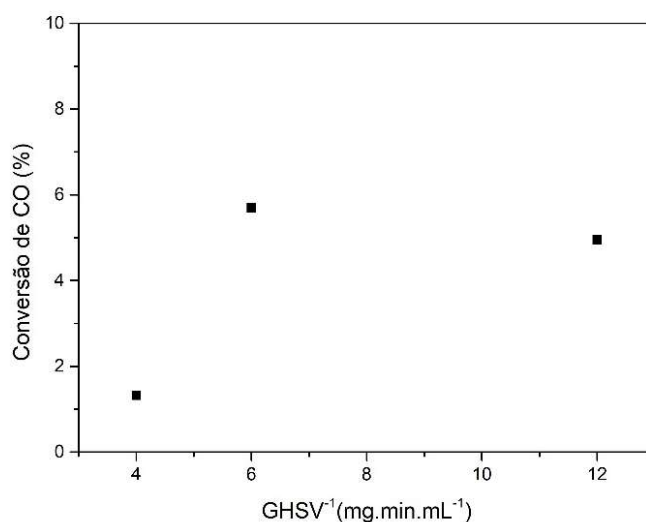


Figura 38 - Relação não linear entre a conversão de CO (%) e o tempo de contato (GHSV^{-1})

Os testes experimentais de desempenho foram iniciados pela avaliação do catalisador referência, Co/SiO_2 , sintetizado via método de impregnação da fase ativa sobre uma sílica mesoporosa e tomado como padrão comparativo.

Todos resultados obtidos neste trabalho, assim como os obtidos por Moraes (2021), estão compilados na Tabela 11. A análise dessa tabela permite uma visão geral, e comparativa entre os diferentes catalisadores, assim como possibilita identificar a influência dos parâmetros de reação na SFT.

Catalisador	Condições de operação					Conversão (%)	Seletividade (%) para 72 horas de reação						
	Temperatura (°C)	Teor de Co (%)	Grau de Redução (%)	GHSV (mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	GHSV* (mL.g ⁻¹ Co ⁰ .h ⁻¹)		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₄	C ₂₅ -C ₂₉	C ₃₀₊
Co/SiO ₂	210	4,9	57	10000	1,0 x 10 ⁶	6,9	1,4	1,1	4,6	2,6	7,7	40,8	41,6
Co@SiO ₂ _9	210	7,1	53	10000	1,0 x 10 ⁶	4,9	2,7	1,6	3,0	1,8	6,4	27,7	56,7
	210	7,1	53	5000	5,2 x 10 ⁵	3,6	1,8	1,3	2,0	4,1	28,1	47,1	15,3
	230	7,1	53	15000	1,6 x 10 ⁶	1,0	2,7	1,4	12,2	4,9	7,6	29,4	41,9
	230	7,1	53	10000	1,0 x 10 ⁶	5,7	1,8	1,6	1,4	0,7	2,7	29,8	62,1
	230	7,1	53	5000	5,2 x 10 ⁵	5,0	2,8	2,3	6,5	5,5	26,1	53,3	3,7
Co@SiO ₂ _9 (Moraes, 2021)	210	7,1	87	10000	9,7 x 10 ⁵	4	3	2	5	12	40	31	7
Co@SiO ₂ _3	210	7,3	52	5000	5000	2,0	20,7	14,6	13,6	3,2	6,0	3,2	28,7
Co@SiO ₂ _3 (Moraes, 2021)	210	7,3	80	10000	8,1 x 10 ⁵	15	1	1	3	4	23	55	13

Tabela 11 – Resultados de conversão (% CO) e de distribuição de produtos nas diferentes condições operacionais utilizadas

No que se refere a conversão, é importante registrar a maior atividade do catalisador impregnado, quando comparado em condições de operação semelhante com os catalisadores de morfologia núcleo-casca. Em relação a distribuição de produtos, a seletividade para hidrocarbonetos mais pesados é alta em catalisadores a base de Co na SFT (Yang *et al.*, 2014, Li *et al.*, 2017, Cai *et al.*, 2018), estando de acordo com os resultados obtidos na SFT com o catalisador suportado.

Salienta-se também que para catalisadores do tipo núcleo-casca, as melhores condições de conversão foram obtidas quando se trabalha na temperatura de 230°C. É importante destacar que nos testes a 230°C, a reação começou em 210°C, permaneceu por aproximadamente, 2 horas, e em seguida aumentou-se para 230°C.

Os resultados obtidos também são apresentados nas Figuras 39 e 40, mostrando a conversão de CO em diferentes temperaturas com os catalisadores Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9, e nas Figuras 41, 42 e 43, apresentando a seletividade para os produtos obtidos. Os componentes na faixa C₂-C₄ foram considerados como leves, na faixa C₅-C₁₂ foram considerados como gasolina e na faixa C₁₃-C₁₈, considerados como diesel. Como a faixa de hidrocarbonetos de combustível de aviação é bem específica (C₈-C₁₆), esta ficou incluída entre as faixas de gasolina e diesel.

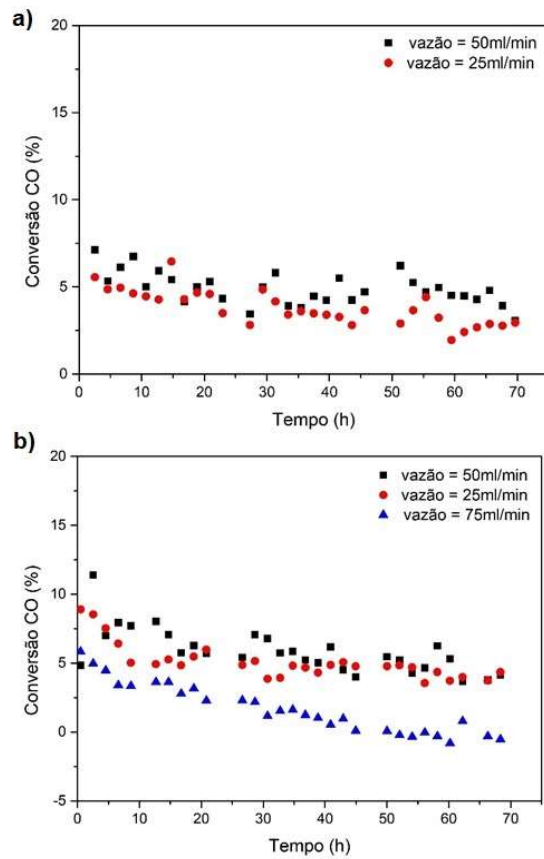


Figura 39 - Conversão de CO com o catalisador Co@SiO₂_9 a P = 2 MPa, H₂/CO = 2 e T = 210°C (a) e T = 230°C (b)

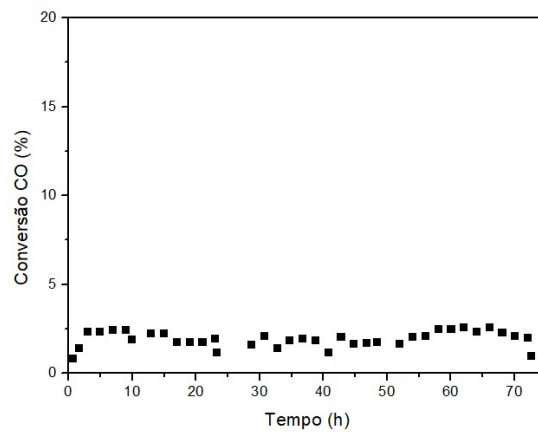


Figura 40 - Conversão de CO com o catalisador Co@SiO₂_3 a P = 2 MPa, H₂/CO = 2, T = 230°C (a) e vazão = 25 mL/min

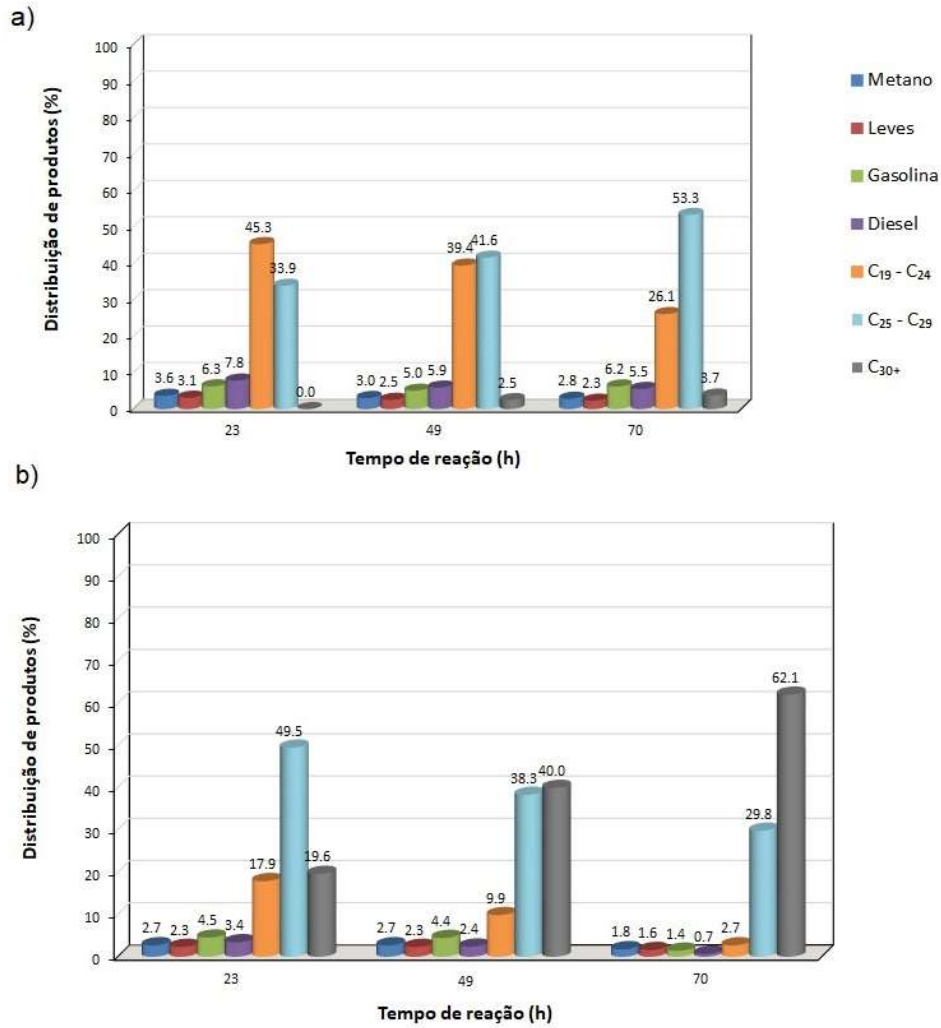


Figura 41 - Seletividade dos testes com o catalisador Co@SiO₂_9 a P = 2 MPa, H₂/CO = 2, T = 230°C e vazão igual a (a) 25ml/min e (b) 50ml/min

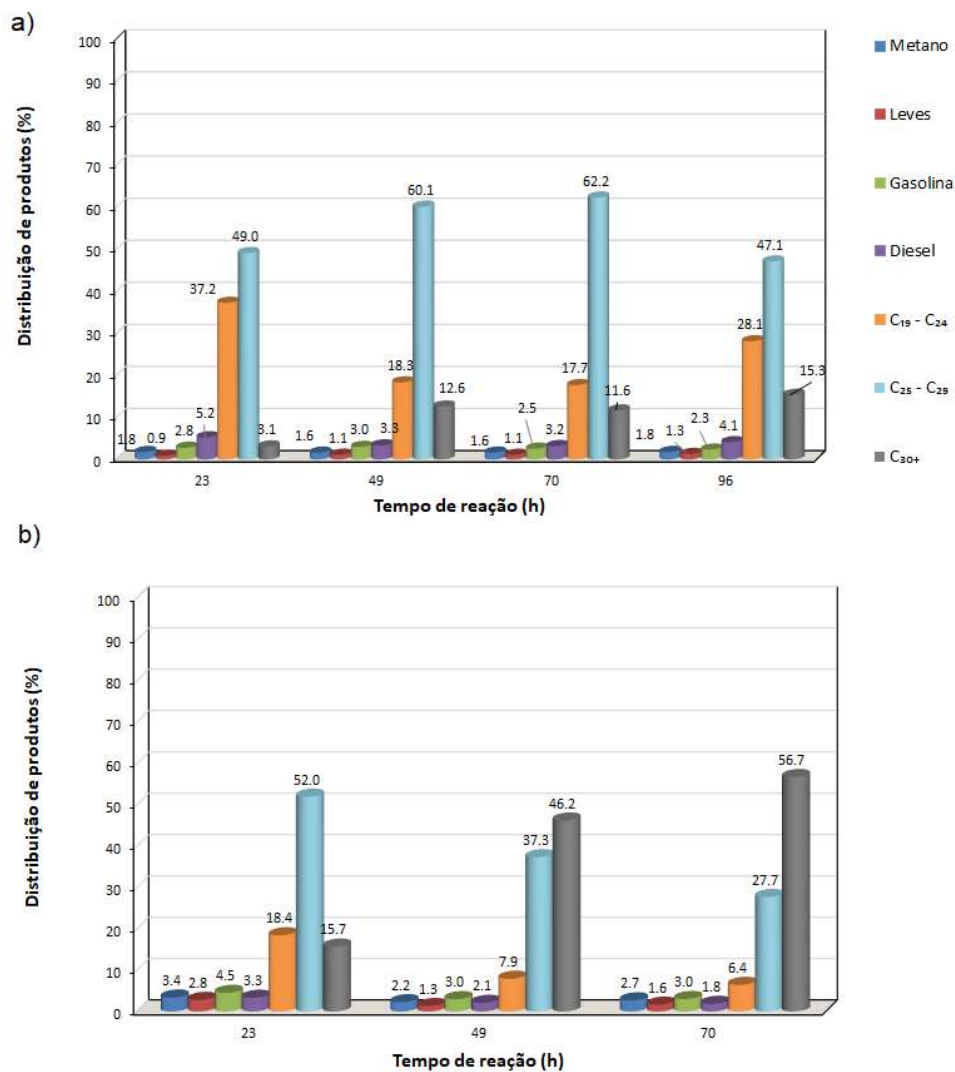


Figura 42 - Seletividade dos testes com o catalisador Co@SiO₂_9 a P = 2 MPa, H₂/CO = 2, T = 210°C e vazão igual a (a) 25ml/min e (b) 50ml/min

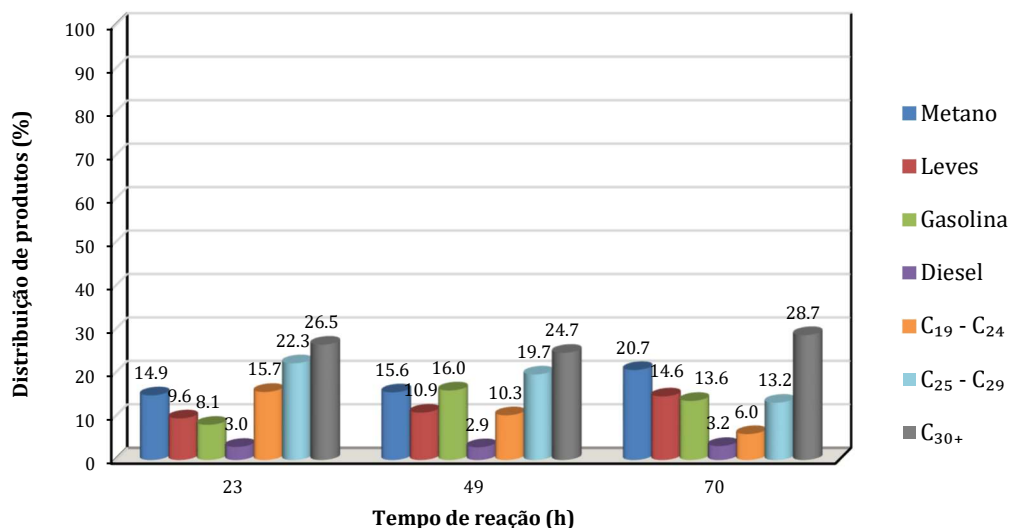


Figura 43 - Seletividade dos testes com o catalisador Co@SiO₂_3 a P = 2 MPa, H₂/CO = 2, T = 230°C e vazão igual a 25ml/min

De acordo com a Figura 39, para todos os testes há um decréscimo da conversão. Para a reação com menor temperatura, 210°C (Figura 39 (a)), o aumento da vazão não influenciou significativamente na conversão. Ao final da reação, o teste com menor valor de vazão (25ml/min) ou GHSV = 10000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ apresentou uma média de conversão de (3,6 ± 2,0) %, enquanto com a vazão igual a 50ml/min (GHSV = 10000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹), com atingiu-se uma conversão de (4,9 ± 1,8) %.

A Figura 39 (b) mostra que, com o maior valor de vazão, 75ml/min, a conversão foi bem baixa, atingindo valores próximos da conversão nula. Neste caso, o ideal seria realizar testes com maior valor de massa para se obter conversões mais altas, porém havia uma limitação experimental que era a pouca massa disponível das amostras. Para os valores de vazão de 25 e 50 ml/min não houve diferença significativa de conversão ao final de 72 horas, obtendo uma média de, respectivamente, (5,0 ± 2,5) % e (5,9 ± 3,2) %. A literatura mostra que a diminuição da vazão contribui para o aumento da conversão, porque há um maior tempo de contato entre o reagente e o catalisador, considerando o regime cinético (Gorimbo *et al.*, 2017, Loewert *et al.*, 2020). Analisando os resultados, nas mesmas condições de reação e com diferentes valores de vazão, não houve variação significativa de conversão de CO indicando a existência de uma limitação difusional.

Vale destacar que a diminuição da conversão de CO para a reação com o catalisador Co@SiO₂_3 (Figura 40) está relacionado com alterações nas propriedades

texturais e no grau de redução. Em comparação com o trabalho anterior, Moraes (2021), a área BET diminuiu para, aproximadamente, 1/3 do seu valor inicial e seu grau de redução caiu de 80 para 52%, como apresenta a Tabela 9, devido a formação de silicato. Dessa forma, pode-se explicar a diminuição de conversão de 15% (Moraes, 2021) para 2% no trabalho atual.

As Figuras 41, 42 e 43 apresentam a distribuição de produtos. Para o catalisador Co@SiO₂_9, observa-se uma baixa seletividade para metano e hidrocarbonetos leves. O aumento da vazão não influenciou consideravelmente na seletividade dessa faixa de hidrocarbonetos.

De acordo com a literatura, a seletividade para metano aumenta com a diminuição da velocidade espacial. As principais explicações são o efeito da readsorção de olefinas e a presença de água. A inibição de reações de hidrogenação terminais favorece o aumento da polimerização de monômeros de carbono (Yang *et al.*, 2014). Entretanto, os resultados obtidos mostraram que com o aumento da vazão, a seletividade para metano não foi alterada consideravelmente, mantendo-se menor que 3% ao final do tempo de reação. Por outro lado, a seletividade para os hidrocarbonetos mais pesados aumenta com a diminuição da vazão devido ao maior tempo de contato reagente-catalisador. Dessa forma há um tempo maior para a ocorrência de reações secundárias (Cai *et al.*, 2018, Choudhury; Moholkar, 2013). A partir das Figuras 41 e 42, observou-se um aumento da seletividade para hidrocarbonetos pesados na faixa C₃₀₊ com o aumento da vazão, divergindo da literatura.

Considerando a faixa de hidrocarbonetos C₈ - C₁₆ para o combustível de aviação, observa-se nas Figuras 41 e 42 que, embora a seletividade para metano, leves, gasolina e diesel não seja significativamente alterada com a variação da vazão, o menor valor de vazão levou a uma maior seletividade para gasolina e diesel para os dois valores de temperatura, 210°C e 230°C.

Moraes (2021) e Smarzaró *et al.* (2021) mostraram que a reação com catalisadores a base de cobalto encapsulados com sílica mesoporosa atingiram uma maior seletividade para hidrocarbonetos com cadeias mais longas, na faixa C₁₉-C₂₉. Por outro lado, o aumento do tamanho das partículas de cobalto (decorrente do processo de sinterização) pode contribuir para uma maior seletividade dos hidrocarbonetos mais pesados devido à readsorção de olefinas (Xie *et al.*, 2015). Os resultados obtidos nas Figuras 3 e 4 mostram uma maior seletividade para hidrocarbonetos mais pesados, na faixa C₃₀₊, após 70 horas de reação.

Em relação à reação com o catalisador Co@SiO₂_3, é possível observar uma distribuição de produtos menos estreita em relação aos outros testes com Co@SiO₂_9. Assim como a influência das propriedades texturais, bem como o grau de redução contribuíram para resultado de conversão de CO com Co@SiO₂_3, 2,0 %, bem menor do que o esperado, 15% (Tabela 11), a distribuição de produtos também foi afetada pelos mesmos fatores e pela formação de silicato.

Foi possível estudar também a influência da temperatura na SFT. A Figura 44 mostra a influência da temperatura na reação com Co@SiO₂_9 sob condições de operação iguais a P = 2MPa, H₂/CO = 2 e vazão = 25ml/min. O aumento da temperatura levou a uma maior conversão de CO, uma vez que o aumento do primeiro contribui para uma maior velocidade de reação, devido ao aumento da constante de velocidade (Yang 2022, Gahtori 2022).

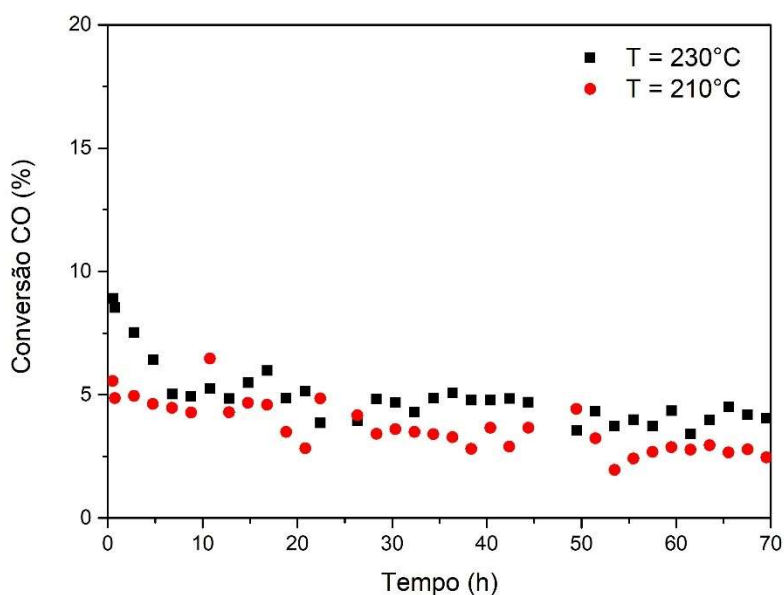


Figura 44 - Influência da temperatura na conversão de CO na vazão igual a 25ml/min

Ao analisar as Figuras 41 e 42, pode-se destacar que ao final de 72 horas ainda há uma alteração na distribuição de produtos, mostrando que a reação não alcançou o estado estacionário. Após comparar todos os resultados obtidos, identifica-se como melhor condição de operação para a faixa desejada, C₈-C₁₆, a T = 230°C, P = 2MPa, vazão = 25mL.min⁻¹ e H₂/CO = 2. Vale destacar que os resultados aqui obtidos mostram o potencial de ajuste da seletividade com a manipulação das condições de operação, como temperatura e velocidade espacial.

5.6 Catalisadores após testes catalíticos

Após os testes catalíticos da SFT também foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura, no modo STEM, e as imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 45 e 46. Os catalisadores analisados foram empregados na reação sob mesmas condições de operação: $T = 210^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ MPa}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ e vazão = $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os resultados mostram que a estrutura núcleo-casca dos catalisadores se manteve parcialmente, uma vez que para o catalisador $\text{Co}@\text{SiO}_2_3$, é possível observar núcleos de Co^0 fora da casca.

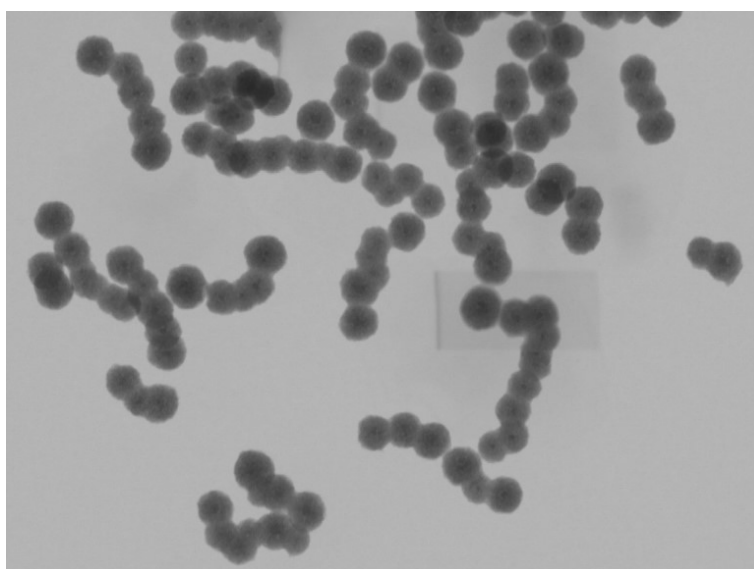


Figura 45 – Imagem STEM do catalisador $\text{Co}@\text{SiO}_2_9$ após a reação

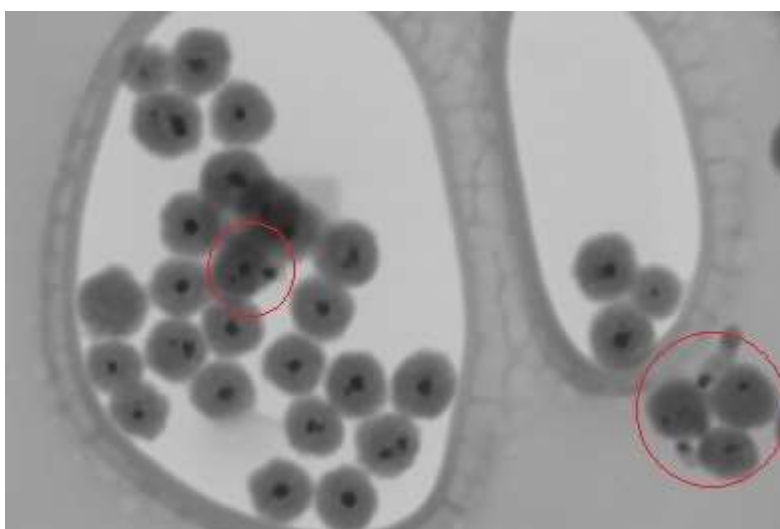


Figura 46 - Imagem STEM do catalisador Co@SiO₂_3 após a reação

Os diâmetros médios do núcleo e total das nanopartículas, bem como a redução do diâmetro do núcleo após a redução e reação estão apresentados na Tabela 12. Em relação a Tabela 10, nota-se que o diâmetro total da nanopartícula permaneceu praticamente constante, mas houve uma redução do diâmetro médio do núcleo das nanopartículas, de 33% e 54%, respectivamente, para os catalisadores Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9. Para o catalisador Co@SiO₂_9, essa diminuição de diâmetro está maior do que a diminuição de diâmetro de cristalito observada a partir do cálculo da Equação de Scherrer (DRX), em torno de 27%, devido à redução do Co₃O₄ a Co⁰ (SCHANKE et al., 1995), o que pode indicar uma desagregação da casca, além de possível lixiviação e transporte do núcleo para fora.

Tabela 12 - Morfologia dos catalisadores do tipo núcleo-casca após redução e reação

	Diâmetro médio total (nm)	Diâmetro médio do núcleo (nm)	Espessura da casca (nm)	Redução do diâmetro do núcleo (%)
Co@SiO ₂ _3	83,5	16,2	33,7	33
Co@SiO ₂ _9	91,3	13,2	39,1	54

A Análise Termogravimétrica também foi realizada após os testes da SFT. As Figuras 47 e 48 mostram o perfil de perda de massa dos catalisadores Co/SiO₂, e Co@SiO₂_9 após as reações. Estas análises objetivavam a avaliar de formação de coque ou acúmulo de produtos de reação nos catalisadores com morfologia núcleo-casca.

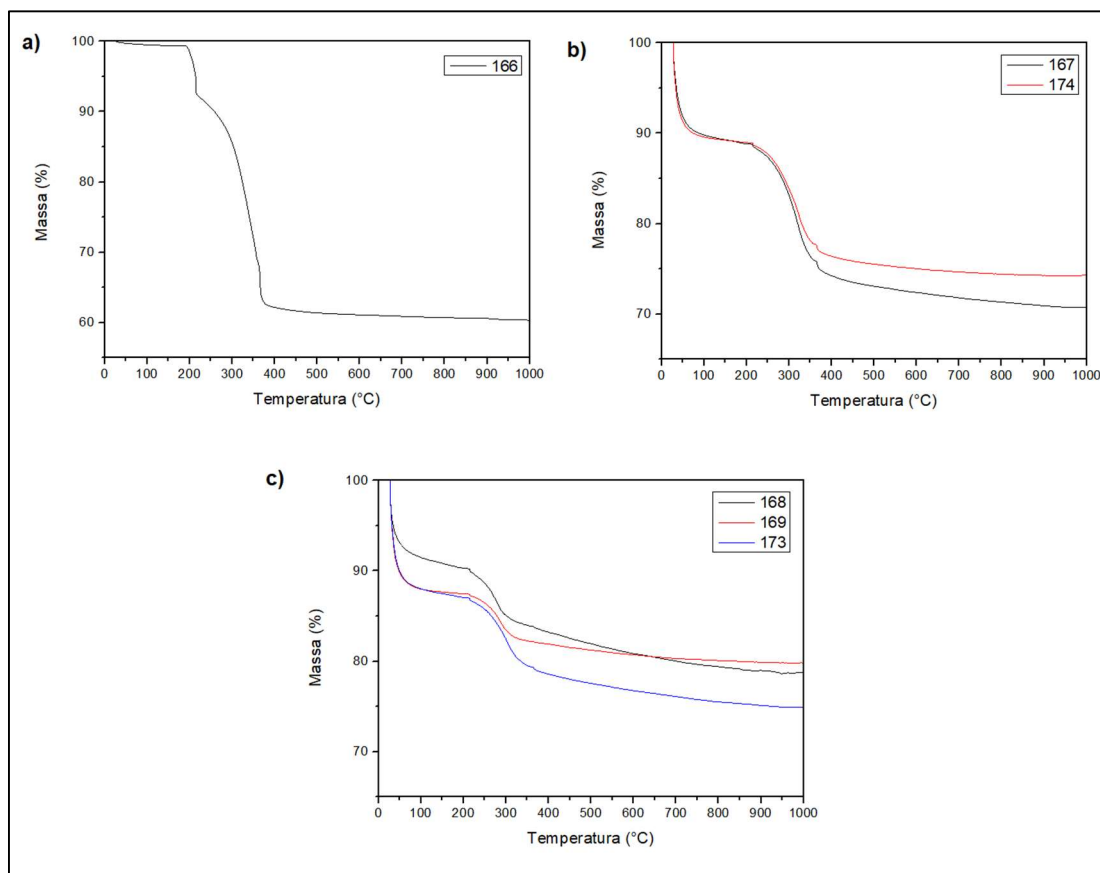


Figura 47 - Perfil de perda de massa (TG) dos catalisadores Co/SiO₂ a 210°C (a), Co@SiO₂_9 a 210°C (b), e Co@SiO₂_3 a 210°C (c)

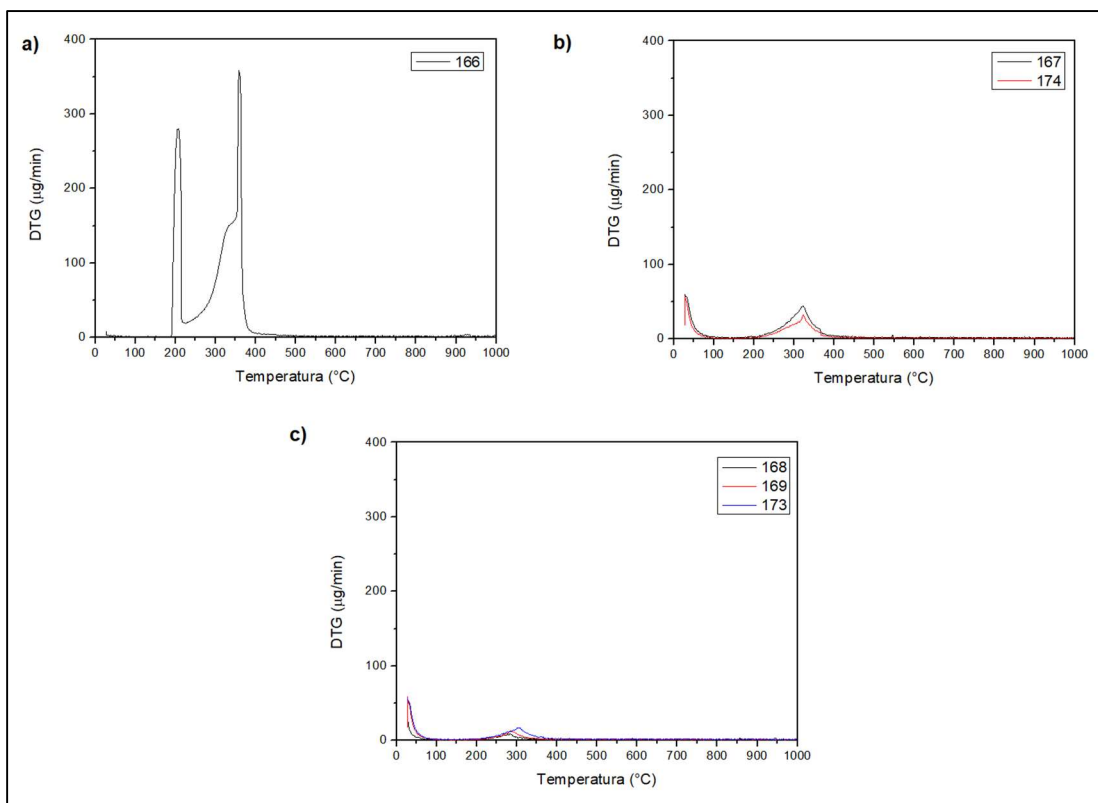


Figura 48 - Perfil de perda de massa (DTG) dos catalisadores Co/SiO₂ a 210°C (a), Co@SiO₂_9 a 210°C (b), e Co@SiO₂_3 a 210°C (c)

A Tabela 13 apresenta as condições de operação de cada teste mostrado nas figuras anteriores, 166, 167, 168, 169, 173 e 174.

Tabela 13 – Massa perdida (%) após a SFT para os catalisadores Co/SiO₂ e Co@SiO₂_9

Catalisador	Condições de operação		% Massa perdida	Teste correspondente
	Temperatura (°C)	Vazão (mL/min)		
Co/SiO ₂	210	50	39,7	166
Co@SiO ₂ _9	210	50	29,6	167
	210	25	25,7	174
	230	75	25,1	173
	230	50	21,3	168
	230	25	20,2	169

A partir da Figura 47 (b) e (c) observa-se a presença de umidade residual no catalisador encapsulado identificada pela perda de massa na temperatura abaixo de 100°C. Este resultado pode ser mais um indicativo da capacidade de retenção de água neste tipo de morfologia e sua subsequente alteração na composição química.

O resultado de DTG, apresentado na Figura 48, mostra que o catalisador suportado apresenta um perfil de perda de massa em duas faixas de temperatura (206°C e 358°C) com picos intensos, indicando presença de compostos orgânicos, provavelmente hidrocarbonetos leves e mais pesados depositados na superfície do catalisador. O catalisador do tipo núcleo-casca apresenta apenas um pico na faixa de temperatura de 300-330°C de pouca intensidade, o que indica uma menor quantidade de hidrocarbonetos pesados depositados ou remanescentes na estrutura. Este é um resultado bastante positivo porque demonstra que nas condições de reação testadas há uma baixa formação de coque, ou de precursores de coque e não existe um expressivo acúmulo de produtos de alta massa molar no interior da estrutura núcleo-casca.

6. Conclusões

A síntese do catalisador de referência, a partir do método de impregnação ao ponto úmido, foi realizada com sucesso.

Os resultados de caracterização demonstraram claramente alterações muito significativas nas propriedades físico-químicas dos catalisadores Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9, previamente preparados.

As imagens de MEV mostraram que a morfologia do tipo núcleo casca das amostras Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9 dos catalisadores estocados é mantida, no entanto, os resultados de físsisorção de N₂ e TPR mostraram alterações significativas nas propriedades texturais e redutibilidades. Estes resultados são bastante significativos, uma vez que existem poucos relatos sobre estabilidade destas morfologias com tempo de e estocagem. As alterações observadas estão associadas à formação de formação de silicatos de cobalto.

Os baixos valores de conversão com os catalisadores do tipo núcleo-casca, quando comparados com os obtidos no trabalho anterior de Moraes (2021), estão justamente associados a menor redutibilidade com a consequente diminuição de sítios ativos de Co⁰.

As alterações nas propriedades físico-químicas nos precursores catalíticos promoveram diferenças consideráveis na seletividade de reação em testes catalíticos realizados sob mesmas condições de operação. Assim enquanto no trabalho de Moraes (2021) o catalisador Co@SiO₂_9 apresentou uma maior seletividade nas faixas C₁₉-C₂₄ e C₂₅-C₂₉, no presente trabalho, ao final de 72 horas de reação obteve-se maior seletividade na faixa C₃₀₊. Importante ressaltar as alterações significativas nas áreas BET dos catalisadores Co@SiO₂_3 e Co@SiO₂_9, com diminuição de, respectivamente, 68% e 24% de área específica, e aumento do diâmetro de poro de 9,2 para 34,4 nm e de 3,5 para 4,3 nm.

Para os testes realizados com menores valores de vazão, 25mL.min⁻¹ (GHSV = 5000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹) foi possível obter uma maior seletividade nas faixas C₁₉-C₂₄ e C₂₅-C₂₉.

As análises de MEV dos catalisadores após a redução e reação apresentaram uma redução significativa do núcleo. Para o catalisador Co@SiO₂_3 foi possível identificar a mobilidade do núcleo de Co⁰ e saída de algumas partículas para fora da casca de sílica. Os resultados de TG/DTG mostraram a presença de umidade residual para os catalisadores encapsulados, e para as condições operacionais empregadas, não há um

expressivo acúmulo de produtos de elevada massa molar ou formação de coque no catalisador pós reação.

A alteração da morfologia do precursor tipo núcleo-casca, possivelmente relacionada ao alto teor de umidade retida no interior da casca é um resultado importante deste trabalho. O baixo valor de conversão e a seletividade direcionada para produtos mais pesados estão diretamente relacionados à essas alterações. Dentre as condições estudadas, para uma melhor seletividade na faixa de querosene de aviação, C₈-C₁₆, deve-se operar em maior temperatura, 230°C, e menor vazão de gás de síntese, 25 mL.min⁻¹.

Finalmente, registra -se que os teste catalíticos demonstraram de forma inequívoca a possibilidade de alteração da seletividade na SFT para faixa de produto desejado, seja através da manipulação das propriedades texturais do catalisador, seja pela alteração das condições de reação.

7. Referências Bibliográficas

ACHINAS, S.; MARGRY, S.; EUVERINK, G. J. A technological outlook of biokerosene production. **Sustainable Fuels: Opportunities and Challenges**. Academic Press, p. 225-246, 2021

ADELEKE, A. A. *et al.* Cobalt hybrid catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p. 437–457, 2020.

AGÊNCIA SENADO. Programa Nacional de Bioquerosene agora é Lei. **Senado Notícias**. Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2021/11/26/programa-nacional-de-bioquerosene-agora-e-lei>>. Acesso em 07-03-2022.

AIL, S. S.; DASAPPA, S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 267–286, 2016.

AKBARZADEH, O. *et al.* Effect of Pressure, H₂/CO Ratio and Reduction Conditions on Co–Mn/CNT Bimetallic Catalyst Performance in Fischer–Tropsch Reaction. **Symmetry**, v. 12, 2020.

ANAC. Agência Nacional de Aviação Civil. Volume único, 1ª edição. Disponível em: <https://www.anac.gov.br/assuntos/paginas-tematicas/meio-ambiente/arquivos/inventario-nacional-de-emissoes_v6.pdf>. Acesso em 03-03-2022

BEZERRA, V. V. L. **Síntese De Fischer-Tropsch Sobre Catalisadores Convencionais E Estruturado Para Obtenção De Combustíveis Líquidos**. 2015. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Fortaleza, 2015.

Brasil gera 45% de energia renovável e lidera transição energética no Brics. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA)**, 03 de agosto de 2021. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=38330&catid=1&Itemid=7>. Acesso em 21-02-2022.

CAI, Y. *et al.* Bifunctional Co/Al-SBA-15 Catalyst with Tunable Acidity for Selective Production of Aviation Fuel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 11, p. 3844–3854, 2018.

CARVALHO, Andre. **Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch**. 2014. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

CHABOT, G. *et al.* A mathematical modeling of catalytic milli-fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Influence of tube diameter on Fischer Tropsch selectivity and thermal behavior. **Chemical Engineering Science**, v. 127, p. 72–83, 2015.

CHAKKINGAL, A. *et al.* Multi-output machine learning models for kinetic data evaluation : A Fischer – Tropsch synthesis case study. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, p. 137-186, 2022.

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

CHEN, Y. *et al.* Nano-ZSM-5 decorated cobalt based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis to enhance the gasoline range products selectivity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 116, p. 153–159, 2020.

CHENG, Q. *et al.* Confined small-sized cobalt catalysts stimulate carbon-chain growth reversely by modifying ASF law of Fischer–Tropsch synthesis. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, 2018.

CHOUDHURY, H. A; MOHOLKAR, V. S. Synthesis of Liquid Hydrocarbons By Fischer – Tropsch Process Using. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 8, p. 3493–3499, 2013.

CNPE aprova o programa Combustível do Futuro. **EPBR**, 20 de abril de 2021. Disponível em: <<https://epbr.com.br/cnpe-aprova-resolucao-do-programa-combustivel-do-futuro/>>. Acesso em: 21-02-2022.

Critério de descarbonização. **Empresa B3**. Disponível em: <https://www.b3.com.br/pt_br/produtos-e-servicos/outros-servicos/servicos-de-natureza-informacional/credito-de-descarbonizacao-cbio/>. Acesso em 07-03-2022.

CUI, X.; VAN MUYDEN, A. P.; DYSON, P. J. Utility of Core–Shell Nanomaterials in the Catalytic Transformations of Renewable Substrates. **Chemistry - A European Journal**, v. 27, n. 1, p. 12–19, 2021.

DA SILVA, L. S. *et al.* Zeolites as Potential Structures in Obtaining Jet Fuel Through the Fischer-Tropsch Synthesis. **Zeolites - Useful Minerals**, 2016.

DAS, S. *et al.* Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 10, p. 2937–3004, 2020.

DE KLERK, Arno. Fischer–Tropsch refining: technology selection to match molecules. **Green Chem**, v. 10, p. 1249-1279, 2008.

DEN BREEJEN, J. P. *et al.* On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 20, p. 7197–7203, 2009.

DING, M. *et al.* Impact of H₂/CO ratios on phase and performance of Mn-modified Fe-based Fischer Tropsch synthesis catalyst. **Applied Energy**, v. 112, p. 1241–1246, 2013.

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

ELISEEV, O. L. *et al.* Promotion of cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis with alkali metals. **Kinetics and Catalysis**, v. 54, n. 2, p. 207–212, 2013.

ESCALANTE, E. S. R. *et al.* Evaluation of the potential feedstock for biojet fuel production: Focus in the Brazilian context. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153, 2022.

FÖRTSCH, D.; PABST, K.; GROSS-HARDT, E. The product distribution in Fischer-Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations. **Chemical Engineering Science**, v. 138, p. 333–346, 2015.

FU, T.; LI, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 135, p. 3–20, 2015.

GAHTORI, J. *et al.* Insights into promoter-enhanced aqueous phase CO hydrogenation over Co@TiO₂ mesoporous nanocomposites. **Fuel**, v. 310, p. 122-402, 2022.

GARONA, H. A. *et al.* Evaluation of Fischer-Tropsch synthesis to light olefins over Co- and Fe-based catalysts using artificial neural network. **Journal of Cleaner Production**, v. 321, 2021.

GAVRILOVIĆ, L. *et al.* Fischer-Tropsch synthesis over an alumina-supported cobalt catalyst in a fixed bed reactor – Effect of process parameters. **Catalysis Today**, v. 369, p. 150–157, 2021.

GHOLAMI, Z.; TIŠLER, Z.; RUBÁŠ, V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 4940, 2020.

GNANAMANI, M. K. *et al.* Fischer–Tropsch synthesis: Activity of metallic phases of cobalt Supported on Silica. **Catalysis Today**, 2013.

GORIMBO, J. *et al.* Applied Catalysis A : General A long term study of the gas phase of low pressure Fischer-Tropsch products when reducing an iron catalyst with three different reducing gases. **Applied Catalysis A, General**, v. 534, p. 1–11, 2017.

GORIMBO, J. *et al.* Fischer – Tropsch synthesis : product distribution , operating conditions , iron catalyst deactivation and catalyst speciation. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 317–333, 2018.

GRIFFITHS, S. *et al.* Decarbonizing the oil refining industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options. **Energy Research and Social Science**, v. 89, n. February, 2022.

GRUBERT, E.; ZACARIAS, M. Paradigm shifts for environmental assessment of decarbonizing energy systems: Emerging dominance of embodied impacts and design-oriented decision support needs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112-208, 2022.

GUERRA, Ana. Parceria vai investir em SAF de biogás e hidrogênio no Paraná. EPBR, 6 de abril de 2022. Disponível em: <<https://epbr.com.br/parceria-vai-investir-em-saf-de-biogas-e-hidrogenio-no-parana/>>. Acesso em 21-02-2022

GUILLOU, L. *et al.* Preparation of a multilayered composite catalyst for Fischer – Tropsch synthesis in a micro-chamber reactor. **Applied Catalysis A, General**, v. 324, p. 42–51, 2007.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. *et al.* A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 709–729, 2017.

HANAOKA, T. *et al.* Jet fuel synthesis from Fischer – Tropsch product under mild hydrocracking conditions using Pt-loaded catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 178–185, 2015.

HODALA, J. L. *et al.* Catalyst design for maximizing C₅₊ yields during Fischer-Tropsch synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 4, p. 3289–3301, 2021.

HUSSAIN, R.; BLANK, J. H.; ELBASHIR, O. **Modeling the Fixed-Bed Fischer-Tropsch Reactor in Different Reaction Media**. 2015.

IM, J. *et al.* Maximizing the catalytic function of hydrogen spillover in platinum-encapsulated aluminosilicates with controlled nanostructures. **Nature Communications**, v. 5, 2014.

ISMAR, Bruno. CBIO: Como funciona o critério de descarbonização?. **Renova Invest**. Disponível em: <<https://renovainvest.com.br/blog/cbio-o-que-e-e-como-funciona-o-credito-de-descarbonizacao/>>. Acesso em: 07-03-2022.

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

KARANDIKAR, P. R. *et al.* Co₃O₄@Mesoporous Silica for Fischer – Tropsch Synthesis : Core – Shell Catalysts with Multiple Core Assembly and Different Pore Diameters of Shell. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 118, p. 21975- 21985, 2014.

KOBER, T. *et al.* Global energy perspectives to 2060 – WEC’s World Energy Scenarios 2019. **Energy Strategy Reviews**, v. 31, p. 100523, 2020.

LI, H. *et al.* Effect of reaction temperature and H₂/CO ratio on deactivation behavior of precipitated iron Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Catalysis Today**, 2022.

LI, J. *et al.* Selectively Converting Biomass to Jet Fuel in Large-scale Apparatus. **ChemCatChem**. v. 9, p. 2668-2674, 2017

LI, J. *et al.* Jet fuel synthesis via Fischer–Tropsch synthesis with varied 1-olefins as additives using Co/ZrO₂– SiO₂ bimodal catalyst. **Fuel**. v. 171, p. 159–166, 2016.

LI, Jie. *et al.* Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer–Tropsch technology. **Nature Catalysis**. v. 1, p. 787-793, 2018.

LI, X. *et al.* Core-shell Co@C catalyst: Effect of a confined carbon microenvironment on syngas conversion. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 33, p. 14636–14642, 2020.

LI, X. *et al.* Enhanced gasoline selectivity through Fischer-Tropsch synthesis on a bifunctional catalyst: Effects of active sites proximity and reaction temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, p. 129180, 2021.

LI, Z.; WU, J.; WU, L. Effect of Zr, Ca and Mn as promoters on the Co/SiC catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 122, n. 2, p. 887–900, 2017.

LI, H. *et al.* Effect of reaction temperature and H₂/CO ratio on deactivation behavior of precipitated iron Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Catalysis Today**, 2022.

LOEWERT, M. *et al.* Coupling of Fischer-Tropsch reaction kinetics , enhanced vapor – liquid flash calculation and residence time distribution modeling for time-dependent product determination in load- flexible plants. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, 2020.

MACHADO, Nayara. Bioquerosene: sobre matéria-prima, falta regulação. **EPBR**. Disponível em: <<https://epbr.com.br/bioquerosene-sobra-materia-prima-falta-regulacao/>>. Acesso em: 07-03-2022.

MAHMOUDI, H. et al. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. **Biofuels Engineering**, v. 2, n. 1, p. 11–31, 2018.

MAKHURA, E. *et al.* Effect of the operation parameters on the Fischer Tropsch synthesis process using different reactors. **Procedia Manufacturing**, v. 35, p. 349–355, 2019.

MANDAL, S. *et al.* Synthesis of middle distillate through low temperature Fischer-Tropsch (LTFT) reaction over mesoporous SDA supported cobalt catalysts using syngas equivalent to coal gasification. **Applied Catalysis A: General**, v. 557, n. January, p. 55–63, 2018.

MARCHESE, M. *et al.* Kinetic study based on the carbide mechanism of a Co-Pt/ γ -Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalyst tested in a laboratory-scale tubular reactor. **Catalysts**, v. 9, n. 9, 2019.

MARQUES, F. H. **Análise Termodinâmica da Síntese de Fischer-Tropsch Utilizando Métodos de Otimização Global Fischer-Tropsch Utilizando Métodos de Otimização**. 2018. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

MATSUMURA, Emílio. A transição energética no Brasil: uma visão em 5Ds. **EPBR**, 6 de janeiro de 2022. Disponível em <<https://epbr.com.br/a-transicao-energetica-no-brasil-uma-visao-em-5d/>>. Acesso em 21-02-2022.

MERINO, D. *et al.* On the Way to a More Open Porous Network of a Co-Re/Al₂O₃ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis: Pore Size and Particle Size Effects on Its Performance. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 2–4, p. 207–218, 2016.

MEURER, A.; Kern, J. Fischer–Tropsch Synthesis as the Key for Decentralized Sustainable Kerosene Production. 2021. **Energies**. v. 14, 2021

MORAES, C. M. **SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS EM SÍLICA MESOPOROSA APLICADAS À REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH**. 2021. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

MUNIRATHINAM, R.; PHAM MINH, D.; NZIHOU, A. Effect of the Support and Its Surface Modifications in Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 48, p. 16137–16161, 2018.

NETL, National Energy Technology Laboratory. U. S. Department of Energy. Fischer-Tropsch Synthesis. Disponível em: <<https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/ftsynthesis>>. Acesso em: 07-03-2022.

NOH, Y. S.; LEE, K. Y.; MOON, D. J. Studies on the Fischer-Tropsch synthesis over RuCo/SiC-Al₂O₃ structured catalyst. **Catalysis Today**, v. 348, n. June, p. 157–165, 2020.

OKONYE, L. U. et al. Contributing to energy sustainability: A review of mesoporous material supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 5, n. 1, p. 79–107, 2021.

ONU – Organização das Nações Unidas. 26^a Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática, COP26. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2021/11/1770432>>. Acesso em: 23-02-2022.

OSTADI, M.; RYTTER, E.; HILLESTAD, M. Biomass and Bioenergy Boosting carbon efficiency of the biomass to liquid process with hydrogen from power: The effect of H₂/CO ratio to the Fischer-Tropsch reactors on the production and power consumption. **Biomass and Bioenergy**, v. 127, n. October 2018, p. 105282, 2019.

PERON, D. V. *et al.* Active phases for high temperature Fischer-Tropsch synthesis in the silica supported iron catalysts promoted with antimony and tin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 292, 2021.

PFEIFER, P. *et al.* Scale-up of microstructured Fischer – Tropsch reactors – status and perspectives. **Current Opinion in Chemical Engineering**. v. 36, 2022.

PUGA, A. V. On the nature of active phases and sites in CO and CO₂ hydrogenation catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, n. 22, p. 5681–5707, 2018.

QIN, C. *et al.* Stabilizing Optimal Crystalline Facet of Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 37, p. 33886–33893, 2019.

QIU, T. *et al.* SAPO-34 zeolite encapsulated Fe₃C nanoparticles as highly selective Fischer-Tropsch catalysts for the production of light olefins. **Fuel**, v. 203, p. 811–816, 2017.

RAFATI, M. *et al.* Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. **Energy Conversion and Management**, v. 133, p. 153–166, 2017.

RAIKAR, Santosh; ADAMSON, Seabron. **RENEWABLE ENERGY FINANCE - THEORY AND PRACTICE**. 1st Edition, 2019

REAL GUIMARÃES, H. *et al.* Bottlenecks and potentials for the gasification of lignocellulosic biomasses and Fischer-Tropsch synthesis: A case study on the production of advanced liquid biofuels in Brazil. **Energy Conversion and Management**, v. 245, 2021.

SANZ, O.; MONTES, M. On the Way to a More Open Porous Network of a Co – Re / Al₂O₃ Catalyst for Fischer – Tropsch Synthesis: Pore Size and Particle Size Effects on Its

Performance. 2015.

SCALDAFERRI, Maria Clara Leite. **Síntese e caracterização de carbeto de molibdênio suportado em alumina recoberta por carbono para aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch**. 2014. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SCHANKE, D. *et al.* “Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts”. **Journal of Catalysis**. v. 156, p. 85-95, 1995.

SIEW, K.; FAROOQ, D.; YANG, A. Global biorenewable development strategies for sustainable aviation fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 150, 2021.

SILVA, T. B. DA *et al.* Assessment of decarbonization alternatives for passenger transportation in Rio de Janeiro, Brazil. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 103, p. 103161, 2022.

SMARZARO, J. L. *et al.* Effect of Silica Encapsulation on Cobalt-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis under Different Reaction Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 32, p. 11942–11953, 2021.

SULIMA, S. I. *et al.* Influence of Manganese on the Catalytic Properties and Structure of the Active Surface of a Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst. **Petroleum Chemistry**, v. 60, n. 5, p. 563–570, 2020.

VEDACHALAM, S.; BOAHENE, P.; DALAI, A. K. Production of jet fuel by hydrotreating of Fischer-Tropsch wax over Pt / Al-TUD-1 bifunctional catalyst. **Fuel**, v. 300, p. 121008, 2021.

WANG, H. *et al.* Shape-selective FeMnK/Al₂O₃@Silicalite-2 core-shell catalyst for Fischer-Tropsch synthesis to lower olefins. **Catalysis Today**, v. 314, p. 101–106, 2018.

WANG, M. *et al.* Biomass-derived aviation fuels : Challenges and perspective. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 74, p. 31–49, 2019.

WANG, X.; REN, Y.; ZHANG, L. Intensification of high-flux Fischer-Tropsch synthesis with axial gradient Co-loading FeCrAl monolith catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, n. P1, p. 139188, 2023.

WEI, H. *et al.* Renewable bio-jet fuel production for aviation : A review. **Fuel**. v. 254, 2019.

WESTPHALEN, G. *et al.* Improvement of C – C Coupling Using SiC as a Support of Cobalt Catalysts in Fischer Tropsch Synthesis. **Catalysis Letters**, 2021.

WESTPHALEN, G. *et al.* High Selectivity of Medium Destilates in Fischer-Tropsch Synthesis Using Dual Bed. **Catalysis Letters**, v. 152, p. 2533-2542, 2022.

WOLKE, F. *et al.* Spatially-resolved reaction profiles in Fischer-Tropsch synthesis – influence of operating conditions and promotion for iron-based catalysts. **Catalysis Communications**, v. 158, p. 106335, 2021.

- WU, X. *et al.* High-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis of Light Olefins over Nano-Fe₃O₄@MnO₂ Core-Shell Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 47, p. 21350–21362, 2019.
- WU, Y.; FENG, J.; LI, W. Development of Integrated High Temperature and Low Temperature Fischer-Tropsch System for High Value Chemicals Coproduction. **Energy Procedia**, v. 142, p. 1259–1266, 2017.
- XIE, R. *et al.* Applied Catalysis A : General Core@shell Co₃O₄@C-m-SiO₂ catalysts with inert C modified mesoporous channel for desired middle distillate. v. 492, p. 93–99, 2015.
- XU, Y. *et al.* Selective conversion of syngas to olefins-rich liquid fuels over core-shell FeMn@SiO₂ catalysts. **Fuel**, v. 275, n. April, 2020.
- XU, Y. *et al.* A hydrophobic FeMn@Si catalyst increases olefins from syngas by suppressing C₁ by-products. **Science**. v. 371, p. 610-613, 2021
- YANG, J. *et al.* Investigation of the deactivation behavior of Co catalysts in Fischer-Tropsch synthesis using encapsulated Co nanoparticles with controlled SiO₂ shell layer thickness. **Catalysis Science and Technology**, v. 10, n. 4, p. 1182–1192, 2020.
- YANG, X. *et al.* Kinetic insights into the effect of promoters on Co / Al₂O₃ for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 445, n. March, p. 136655, 2022.
- YANG, Y.; VESER, G. Exploiting the impact of pore diffusion in core@shell nanocatalysts. **Catalysis Today**, v. 371, n. August, p. 69–76, 2021.
- ZENG, B. *et al.* Studies of cobalt particle size effects on Fischer-Tropsch synthesis over core-shell-structured catalysts. **ChemCatChem**, v. 5, n. 12, p. 3794–3801, 2013.
- ZIJLSTRA, B. *et al.* The Vital Role of Step-Edge Sites for Both CO Activation and Chain Growth on Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts Revealed through First-Principles-Based Microkinetic Modeling Including Lateral Interactions. **ACS Catalysis**. v. 10, p. 9376-9400, 2020.