



NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Juliana Lemos Smarzaro

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Fabio Barboza Passos

Rio de Janeiro
Maio de 2022

NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS COMO CATALISADOR NA
SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Juliana Lemos Smarzaro

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Fabio Barboza Passos

Aprovada por: Prof.^a Vera Maria Martins Salim

Prof. Fabio Barboza Passos

Dr.^a Neuman Solange de Resende

Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva

Dr. Antônio Marcos Fonseca Bidart

Dr. Marco André Fraga

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2022

Smarzaro, Juliana Lemos

Nanopartículas de cobalto encapsuladas como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch/ Juliana Lemos Smarzaro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

XIX, 155 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Fabio Barboza Passos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 119-135.

1. Síntese de Fischer-Tropsch. 2. Encapsulamento em sílica e carbono. 3. Nanopartículas de cobalto. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Ao Prof. Victor Teixeira da Silva
(*in memoriam*) pela inspiração e
orientação deste trabalho

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à minha família por estar presente em todos os momentos da minha vida, me apoiando incondicionalmente e me ajudando a seguir em frente.

Ao Prof. Victor Teixeira da Silva pela proposta do tema desta tese, pela sua orientação e pela sua extensa contribuição intelectual, que norteou o desenvolvimento deste trabalho. A exclusão do Prof. Victor da orientação desta tese foi realizada em função de questões regimentais lamentavelmente. Assim, deixo aqui minha eterna gratidão.

Ao Prof. Fabio Barboza Passos pela sua orientação, paciência e apoio. Obrigada pelos ensinamentos fundamentais para este trabalho e pelos conhecimentos transmitidos desde a Graduação e o Mestrado.

À Prof.^a Vera Maria Martins Salim por aceitar orientar esta tese após seu início, dando continuidade a este projeto. Sua orientação, conhecimentos e incentivo foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

À Dora e ao Macarrão pela realização dos testes catalíticos e pelo auxílio no tratamento de dados. Obrigada pela disponibilidade para ajudar na resolução dos problemas, na elucidação de dúvidas e por participar das discussões vitais a esse trabalho.

Aos colegas e ao corpo técnico do NUCAT pelo companheirismo, ajuda e por toda a contribuição técnica ao longo do doutorado.

Aos colegas do RECAT pela disponibilidade, troca de conhecimentos e companheirismo desde o Mestrado.

Ao Alexander e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução da UFF pela disponibilidade para a realização das análises de microscopia eletrônica, indispensáveis para este trabalho.

À Prof.^a Cristiane Assumpção Henriques e ao Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e Métodos de Separação da UERJ pelas análises de ICP-OES.

Ao EngePol e ao LABEFIT pela autorização para a realização das etapas de centrifugação.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Juliana Lemos Smarzaro

Maio/2022

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Fabio Barboza Passos

Programa: Engenharia Química

Partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica foram preparadas por meio de um tratamento solvotérmico e pelo método de Stöber. Partículas *yolk-shell* de óxido de cobalto encapsulado em carbono também foram preparadas a partir de resorcinol e formaldeído, utilizando as partículas encapsuladas em sílica como molde. Além disso, nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica foram avaliadas como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch a 210 °C e 2 MPa empregando dois protocolos de reação diferentes. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado, fisissorção de N₂ a - 196 °C, difração de raios X, redução a temperatura programada e microscopia eletrônica. Os métodos utilizados na preparação das partículas encapsuladas em sílica foram eficientes para a obtenção de partículas uniformes e sem aglomeração, enquanto que as partículas encapsuladas em carbono apresentaram a coagulação da camada encapsulante ou partículas do molde não encapsuladas. As nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica foram mais ativas na síntese de Fischer-Tropsch em comparação com um catalisador de cobalto suportado em sílica. Além disso, o encapsulamento da fase ativa gerou uma distribuição de produtos da reação mais estreita e evitou a desativação por sinterização. O aumento da espessura da camada de sílica elevou a seletividade a metano e a hidrocarbonetos leves, indicando que os poros da sílica exerceram um efeito de confinamento sobre o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos ou geraram limitações difusionais. Ademais, a utilização de um protocolo que possibilitou a adição da mistura reacional em condições mais brandas comprovou a boa estabilidade dos catalisadores encapsulados no período de 47 h.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ENCAPSULATED COBALT NANOPARTICLES AS CATALYST FOR
FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

Juliana Lemos Smarzaro

May/2022

Advisors: Vera Maria Martins Salim

Fabio Barboza Passos

Department: Chemical Engineering

Silica-encapsulated cobalt oxide core-shell particles were prepared by a solvothermal treatment and by the Stöber method. Carbon-encapsulated cobalt oxide yolk-shell particles were also prepared with resorcinol and formaldehyde, using the silica-encapsulated particles as template. In addition, silica-encapsulated cobalt nanoparticles were evaluated as a catalyst for Fischer-Tropsch synthesis at 210 °C and 2 MPa under two different reaction protocols. The samples were characterized by thermogravimetric analysis, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, N₂ physisorption at - 196 °C, X-ray diffraction, temperature programmed reduction and electron microscopy. The methods used during the preparation of the silica-encapsulated particles were efficient to obtain uniform particles without agglomeration, while the carbon-encapsulated particles exhibited the coagulation of the shell or non-encapsulated template particles. The silica-encapsulated cobalt nanoparticles were more active in the Fischer-Tropsch synthesis compared to a silica-supported cobalt catalyst. Moreover, the encapsulation of the active phase generated a narrower product distribution and avoided deactivation by sintering. Increasing the silica shell thickness elevated the selectivity towards methane and light hydrocarbons, indicating that the silica pores exerted a confinement effect over the hydrocarbon chain growth or caused diffusional limitations. Furthermore, the use of a protocol that allowed the addition of the feed gas under milder conditions proved the good stability of the encapsulated catalysts within 47 h.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica.....	5
2.1	Cenário mundial e perspectivas.....	5
2.2	Produção de hidrocarbonetos.....	9
2.2.1	Produção de gás de síntese	10
2.2.2	Síntese de Fischer-Tropsch.....	12
2.3	Catalisadores aplicados na síntese de Fischer-Tropsch.....	22
2.3.1	Catalisadores de cobalto ou ferro suportados.....	23
2.3.2	Desativação de catalisadores	28
2.3.3	Catalisadores dos tipos <i>core-shell</i> e <i>yolk-shell</i>	30
2.4	Preparação de partículas <i>core-shell</i> e <i>yolk-shell</i>	35
2.4.1	Partículas <i>core-shell</i> : encapsulamento em sílica	45
2.4.2	Partículas <i>yolk-shell</i> : encapsulamento em carbono	51
3	Materiais e Métodos.....	56
3.1	Materiais.....	56
3.1.1	Reagentes	56
3.1.2	Gases	56
3.2	Partículas <i>core-shell</i> e <i>yolk-shell</i> de óxido de cobalto em sílica e carbono ..	56
3.2.1	Preparação de partículas <i>core-shell</i> de óxido de cobalto encapsulado em sílica	57
3.2.2	Preparação de partículas <i>yolk-shell</i> de óxido de cobalto encapsulado em carbono	59
3.2.3	Caracterização por microscopia eletrônica	62
3.3	Síntese de Fischer-Tropsch.....	63
3.3.1	Catalisadores.....	63
3.3.2	Caracterização	63

3.3.3	Avaliação catalítica	67
4	Resultados e Discussão	72
4.1	Partículas <i>core-shell</i> de óxido de cobalto encapsulado em sílica	72
4.2	Partículas <i>yolk-shell</i> de óxido de cobalto encapsulado em carbono	75
4.3	Síntese de Fischer-Tropsch	86
4.3.1	Produção e rendimento das partículas <i>core-shell</i> de óxido de cobalto encapsulado em sílica	86
4.3.2	Caracterização dos precursores	88
4.3.3	Avaliação catalítica	100
4.3.4	Caracterização pós-reação	109
5	Conclusões e Sugestões	116
6	Referências	119
	Apêndice A	136
	Apêndice B	137
	Apêndice C	146
	Apêndice D	148
	Apêndice E	150
	Apêndice F	151
	Apêndice G	154
	Apêndice H	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Evolução do preço do petróleo bruto relacionada com eventos no cenário mundial (adaptado de BRITISH PETROLEUM, 2021; NASDAQ, 2021).....	5
Figura 2.2: Estimativa da participação de diversos setores na demanda global de petróleo até 2045 (adaptado de OPEC, 2021).....	6
Figura 2.3: Reservas mundiais provadas de (a) petróleo e (b) gás natural (adaptado de BRITISH PETROLEUM, 2021).....	7
Figura 2.4: Número de publicações relacionadas à síntese de Fischer-Tropsch (pesquisa realizada na base de dados <i>Scopus</i> com a palavra-chave <i>Fischer-Tropsch synthesis</i> em maio/2022).....	9
Figura 2.5: Fluxograma simplificado dos processos de uma planta voltada para a produção de hidrocarbonetos (adaptado de LEE <i>et al.</i> , 2015).....	10
Figura 2.6: Esquema do mecanismo via carbeno (adaptado de DAVIS, 2001).....	16
Figura 2.7: Esquema do mecanismo via hidroxicarbeno (adaptado de DAVIS, 2001).....	17
Figura 2.8: Esquema do mecanismo de inserção de CO (adaptado de DAVIS, 2001).....	18
Figura 2.9: Distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch em função da probabilidade de crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos (adaptado de VAN DE LOOSDRECHT <i>et al.</i> , 2013).....	19
Figura 2.10: Distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch apresentando desvios da distribuição ASF (0,48%Re-25%Co/Al ₂ O ₃ , 220 °C, 1,5 MPa e H ₂ /CO = 2,1) (adaptado de TODIC <i>et al.</i> , 2014).....	20
Figura 2.11: Influência do tamanho de partícula de cobalto sobre o TOF nas condições reacionais de (a) 220 °C e 0,1 MPa e (b) 210 °C e 3,5 MPa (adaptado de BEZEMER <i>et al.</i> , 2006).....	25
Figura 2.12: Sítios B5 com diferentes morfologias em uma nanopartícula de cobalto com estrutura HC (adaptado de AGRAWAL <i>et al.</i> , 2018).....	26
Figura 2.13: Comparação da influência do tamanho de partícula de cobalto sobre o TOF (adaptado de (a) e (b) DEN BREEJEN <i>et al.</i> , 2009, (c) DEN BREEJEN <i>et al.</i> , 2010, (d) DAI <i>et al.</i> , 2019, (e) BEZEMER <i>et al.</i> , 2006, (f) XIONG <i>et al.</i> , 2011, (g) LUO <i>et al.</i> , 2019 e (h) PRIETO <i>et al.</i> , 2009).....	27
Figura 2.14: Influência do tamanho de partícula de cobalto na seletividade (a) a metano na condição reacional de 220 °C e 0,1 MPa e (b) a hidrocarbonetos C ₅₊ nas condições	

reacionais de (■) 210 °C e 3,5 MPa e (▲) 250 °C e 3,5 MPa (adaptado de BEZEMER <i>et al.</i> , 2006).....	28
Figura 2.15: Ilustração de partículas (a) <i>core-shell</i> e (b) <i>yolk-shell</i> (adaptado de JIANG <i>et al.</i> , 2020).....	36
Figura 2.16: Agentes de acoplamento empregados na preparação de nanopartículas: (a) mercaptopropiltrimetoxissilano (MPS), (b) 3-aminopropil-trimetoxissilano (APS) e (c) polivinilpirrolidona (PVP).....	46
Figura 2.17: Mecanismo de hidrólise do TEOS catalisado pela base (B:) (adaptado de GHIMIRE e JARONIEC, 2021).....	47
Figura 2.18: Mecanismo de condensação do TEOS catalisado pela base (B:) (adaptado de GHIMIRE e JARONIEC, 2021).....	48
Figura 2.19: Esquema do crescimento de partículas de sílica pelo mecanismo multiestágio (adaptado de MASALOV <i>et al.</i> , 2011). ..	49
Figura 2.20: Reação de adição do mecanismo de polimerização entre resorcinol e formaldeído (adaptado de LIN e RITTER, 1997; AL-MUHTASEB e RITTER, 2003). ..	52
Figura 2.21: Reações de condensação do mecanismo de polimerização entre resorcinol e formaldeído (adaptado de LIN e RITTER, 1997; AL-MUHTASEB e RITTER, 2003).	53
Figura 2.22: Mecanismo de formação da resina de resorcinol e formaldeído assistida por TEOS (adaptado de MEZZAVILLA <i>et al.</i> , 2015).....	54
Figura 3.1: Esquema da unidade multipropósito.	66
Figura 3.2: Esquema da unidade utilizada na síntese de Fischer-Tropsch.....	67
Figura 3.3: Esquema das condições reacionais utilizadas durante os testes catalíticos empregando o protocolo de reação 1.....	69
Figura 3.4: Esquema das condições reacionais utilizadas durante os testes catalíticos empregando o protocolo de reação 2.....	69
Figura 4.1: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra calcinada $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-1$ em diferentes magnificações.	72
Figura 4.2: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra calcinada $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-2$ em diferentes magnificações.	72
Figura 4.3: Imagens de STEM de campo claro e mapeamento por EDS das amostras calcinadas (a) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-1$ e (b) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-2$	74

Figura 4.4: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra A após a etapa de carbonização em diferentes magnificações.....	75
Figura 4.5: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra A após a etapa de carbonização.	76
Figura 4.6: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das esferas de carbono identificadas na amostra A após a etapa de carbonização.....	76
Figura 4.7: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS das esferas de carbono identificadas na amostra A após a etapa de carbonização.....	77
Figura 4.8: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra A após o tratamento com NaOH em diferentes magnificações.	78
Figura 4.9: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra A após o tratamento com NaOH.....	78
Figura 4.10: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de óxido de cobalto identificadas na amostra A após o tratamento com NaOH.	79
Figura 4.11: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS das partículas de óxido de cobalto identificadas na amostra A após o tratamento com NaOH.	80
Figura 4.12: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra B após a etapa de carbonização em diferentes magnificações.....	81
Figura 4.13: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra B após a etapa de carbonização.	82
Figura 4.14: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra B após o tratamento com NaOH em diferentes magnificações.	83
Figura 4.15: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra B após o tratamento com NaOH.....	84
Figura 4.16: Análise com varredura em linha dos elementos químicos presentes na amostra B após o tratamento com NaOH.	85
Figura 4.17: Perfil de perda de massa e derivada da perda de massa (a) do PVP puro e das amostras secas (b) $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-1}$ e (c) $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-2}$	89
Figura 4.18: Perfil de perda de massa e derivada da perda de massa das amostras calcinadas (a) $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, (b) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ e (c) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$	90
Figura 4.19: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do suporte (a) SiO_2 e das amostras calcinadas (b) $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, (c) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ e (d) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$	92

Figura 4.20: Distribuição de poros do suporte SiO ₂ e dos precursores calcinados.....	92
Figura 4.21: Difratogramas de raios X do suporte (a) SiO ₂ e das amostras calcinadas (b) Co _x O _y /SiO ₂ , (c) Co _x O _y @SiO ₂ -1 e (d) Co _x O _y @SiO ₂ -2.....	94
Figura 4.22: Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) obtidos durante o TPR das amostras calcinadas (a) Co _x O _y /SiO ₂ , (b) Co _x O _y @SiO ₂ -1 e (c) Co _x O _y @SiO ₂ -2.....	95
Figura 4.23: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes ampliações e distribuições de tamanhos das partículas da amostra Co _x O _y @SiO ₂ -1 calcinada.	97
Figura 4.24: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes ampliações e distribuições de tamanhos das partículas da amostra Co _x O _y @SiO ₂ -2 calcinada.	98
Figura 4.25: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes ampliações e distribuição de tamanhos das partículas de óxido de cobalto da amostra Co _x O _y /SiO ₂ calcinada.....	99
Figura 4.26: Conversão de CO em função do tempo de reação para os catalisadores Co/SiO ₂ , Co@SiO ₂ -1 e Co@SiO ₂ -2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 (T _{adição da mistura reacional} = 210 °C, T _{reação} = 210 °C e P _{reação} = 2 MPa).	100
Figura 4.27: Conversão de CO em função do tempo de reação para os catalisadores Co@SiO ₂ -1 e Co@SiO ₂ -2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 (T _{adição da mistura reacional} = 160 °C, T _{reação} = 210 °C e P _{reação} = 2 MPa).....	103
Figura 4.28: Distribuição de produtos para os catalisadores Co/SiO ₂ , Co@SiO ₂ -1 e Co@SiO ₂ -2 em aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 (T _{adição da mistura reacional} = 210 °C, T _{reação} = 210 °C e P _{reação} = 2 MPa).	105
Figura 4.29: Distribuição de produtos para o catalisador Co@SiO ₂ -1 em 24,2 h e 46,8 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 (T _{adição da mistura reacional} = 160 °C, T _{reação} = 210 °C e P _{reação} = 2 MPa).	106
Figura 4.30: Distribuição de produtos para o catalisador Co@SiO ₂ -2 em 23,5 h e 47,4 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 (T _{adição da mistura reacional} = 160 °C, T _{reação} = 210 °C e P _{reação} = 2 MPa).	107

Figura 4.31: Distribuição de produtos por componente para os catalisadores (a) Co/SiO ₂ , (b) Co@SiO ₂ -1 e (c) Co@SiO ₂ -2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 (T _{adição da mistura reacional} = 210 °C, T _{reação} = 210 °C e P _{reação} = 2 MPa).....	109
Figura 4.32: Perfil de perda de massa dos catalisadores diluídos com α-alumina após aproximadamente (a) 22 h e (b) 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando (a) o protocolo de reação 1 (T _{adição da mistura reacional} = 210 °C) e (b) o protocolo de reação 2 (T _{adição da mistura reacional} = 160 °C).....	110
Figura 4.33: Difrátogramas de raios X dos catalisadores (a) Co/SiO ₂ , (b) Co@SiO ₂ -1 e (c) Co@SiO ₂ -2 diluídos com α-alumina após aproximadamente 22 e 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 (T _{adição da mistura reacional} = 210 °C) e 2 (T _{adição da mistura reacional} = 160 °C), respectivamente.....	111
Figura 4.34: Micrografias de transmissão e distribuições de tamanhos das partículas dos catalisadores (a) Co/SiO ₂ , (b) Co@SiO ₂ -1 e (c) Co@SiO ₂ -2 após aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 (T _{adição da mistura reacional} = 210 °C).....	112
Figura 4.35: Micrografias de transmissão e distribuições de tamanhos das partículas dos catalisadores (a) Co@SiO ₂ -1 e (b) Co@SiO ₂ -2 após aproximadamente 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 (T _{adição da mistura reacional} = 160 °C).	113
Figura 4.36: Comparação das distribuições de tamanhos das partículas das amostras calcinadas e após aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 (T _{adição da mistura reacional} = 210 °C).....	115
Figura 4.37: Comparação das distribuições de tamanhos das partículas das amostras calcinadas e após aproximadamente 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 (T _{adição da mistura reacional} = 160 °C).....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Instalações industriais em operação utilizando a síntese de Fischer-Tropsch (adaptado de LI e KLERK, 2013; GHOLAMI <i>et al.</i> , 2020).....	8
Tabela 2.2: Classificação por número de carbonos dos derivados do petróleo (ANP, 2018).	13
Tabela 2.3: Influência dos parâmetros reacionais sobre a seletividade da síntese de Fischer-Tropsch (adaptado de KLERK, 2011; GAVRILOVIĆ <i>et al.</i> , 2021).....	22
Tabela 2.4: Comparação entre os valores de TOF e seletividade para catalisadores suportados e encapsulados de cobalto em diferentes condições reacionais da síntese de Fischer-Tropsch.	32
Tabela 2.5: Trabalhos da literatura abordando a preparação de partículas encapsuladas em sílica ou carbono dos tipos <i>core-shell</i> e <i>yolk-shell</i> por meio de diferentes metodologias.	38
Tabela 3.1: Condições utilizadas na preparação das amostras 1 e 2.....	59
Tabela 3.2: Quantidades dos reagentes utilizados na preparação das partículas encapsuladas em resina fenólica.	61
Tabela 4.1: Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra A antes e depois do tratamento com NaOH.	79
Tabela 4.2: Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra B antes e depois do tratamento com NaOH.	84
Tabela 4.3: Massa de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2$ e de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2$ teórica e produzida, perda de massa observada na etapa de calcinação a 500 °C e rendimento das amostras. ..	87
Tabela 4.4: Teor de cobalto dos precursores calcinados.	90
Tabela 4.5: Propriedades texturais do suporte e dos precursores calcinados, e razão PVP/TEOS utilizada na preparação das amostras encapsuladas.	93
Tabela 4.6: Tamanho de cristalito de Co_3O_4 , estimativa do tamanho de cristalito de Co^0 e dispersão de cobalto das amostras obtidos por meio de DRX.	94
Tabela 4.7: Consumo de H_2 durante o TPR dos precursores e grau de redução.	96
Tabela 4.8: Propriedades morfológicas dos precursores calcinados.	100

Tabela 4.9: Conversão de CO após 21 h de reação, taxa inicial de reação e TOF dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2 ($T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).....	101
Tabela 4.10: Conversões de CO e seletividades para os catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2 ($T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).....	108
Tabela 4.11: Propriedades morfológicas dos catalisadores após aproximadamente 22 e 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2, respectivamente.	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A_{CO}^0 – Área obtida no cromatograma para o CO antes do início da reação
- A_{CO}^j – Área obtida no cromatograma para o CO durante a reação na injeção j
- $A_{N_2}^0$ – Área obtida no cromatograma para o N₂ antes do início da reação
- $A_{N_2}^j$ – Área obtida no cromatograma para o N₂ durante a reação na injeção j
- A_n^j – Área obtida no cromatograma para o componente com n átomos de carbono na injeção j
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- APS – 3-aminopropil-trimetoxisilano
- ASF – Anderson-Schulz-Flory
- B.E.T. – Brunauer, Emmett e Teller
- B.J.H. – Barrett, Joyner e Halenda
- BASF – *Badische Anilin-und Soda-Fabrik*
- B_{hkl} – Largura a meia altura do pico de difração
- BID – Detector de ionização por descarga de barreira
- BTL – *Biomass-to-liquids*
- CFC – Cúbica de face centrada
- CG – Cromatógrafo a gás
- CMC – Concentração micelar crítica
- CNF – Nanofibras de carbono
- CNT – Nanotubos de carbono
- CS – Esferas de carbono
- CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio
- CTAC – Cloreto de cetiltrimetilamônio
- CTL – *Coal-to-liquids*
- D – Dispersão de cobalto
- $\bar{d}_{MET,core}$ - Tamanho médio do núcleo (*core*) da partícula *core-shell* calculado a partir da análise de MET
- $\bar{d}_{MET,core-shell}$ – Tamanho médio da partícula *core-shell* calculado a partir da análise de MET
- d_{DRX,Co^0} – Tamanho de cristalito de Co⁰ estimado a partir da análise de DRX
- d_{DRX,Co_3O_4} – Tamanho de cristalito de Co₃O₄ estimado a partir da análise de DRX
- \bar{d}_{MET} – Diâmetro médio de partícula baseado em volume-área calculado a partir da análise de MET

D_p – Diâmetro médio de poros
DRX – Difração de raios X
EDS – Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
EIA – *Energy Information Administration*
 f_{CO} – Fator de resposta do CO
 F^0 – Vazão molar da mistura reacional na entrada do reator
 F_{CO}^0 – Vazão molar de CO na entrada do reator
FI – Indicador de vazão
FIC – Controlador e indicador de vazão
FID – Detector de ionização por chama
FM – Fibras de carbono
 f_n – Fator de resposta do componente com n átomos de carbono
 f_{N_2} – Fator de resposta do N_2
GTL – *Gas-to-liquids*
HC – Hexagonal compacta
HTFT – *High Temperature Fischer-Tropsch*
ICDD – *International Centre for Diffraction Data*
ICP-OES – Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
 K – Fator de forma do cristalito
Loop – Tubo de volume definido
LTFT – *Low Temperature Fischer-Tropsch*
 m/z – Razão massa/carga dos íons gerados por impacto de elétrons
mboe/d – Milhões de barris de óleo equivalente por dia
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
 MM_{Co} – Massa molar de cobalto
 MM_n – Massa molar do componente com n átomos de carbono na forma de alcano
MPS – Mercaptopropiltrimetoxissilano
 n – Número de átomos de carbono do componente
OPEC – *Organization of the Petroleum Exporting Countries*
 P/P_0 – Pressão relativa de N_2
PDF – *Powder Diffraction File*
 $P_{reação}$ – Pressão de reação
PVP – Polivinilpirrolidona
 R – Grau de redução
 $(-r_{CO})_0$ – Taxa inicial de reação

S_g – Área específica
 S_n – Distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch
 SSITKA – Análise cinética por traçador isotópico em estado estacionário
 STEM – Microscopia eletrônica de transmissão de varredura
 $T_{\text{adição da mistura reacional}}$ – Temperatura de adição da mistura reacional
 TE – Sensor de temperatura
 TEOS – Tetraetilortosilicato
 TG – Termogravimetria
 TH – Tratamento hidrotérmico
 TIC – Controlador e indicador de temperatura
 TOF – Frequência de reação (*turnover frequency*)
 TPR – Redução a temperatura programada
 $T_{\text{reação}}$ – Temperatura de reação
 u.a. – Unidade arbitrária
 UNEP – *United Nations Environment Programme*
 US EPA – *U.S. Environmental Protection Agency*
 v^0 – Vazão volumétrica da mistura reacional na entrada do reator
 V_p – Volume de poros
 W – Massa de catalisador
 WMO – *World Meteorological Organization*
 w_n – Fração mássica de hidrocarbonetos
 W_n – Porcentagem mássica do componente com n átomos de carbono
 x_{Co} – Teor de cobalto do catalisador
 X_{CO} – Conversão de CO
 y_{CO}^0 – Fração molar de CO na mistura reacional antes do início da reação
 y_{CO}^j – Fração molar de CO durante a reação na injeção j
 $y_{N_2}^0$ – Fração molar de N_2 na mistura reacional antes do início da reação
 $y_{N_2}^j$ – Fração molar de N_2 durante a reação na injeção j
 α – Probabilidade de crescimento da cadeia
 δ_{SiO_2} – Espessura da camada de sílica
 ΔH_{298K} – Entalpia da reação na temperatura de 298 K
 θ – Ângulo de Bragg
 λ – Comprimento de onda dos raios X
 σ – Desvio padrão

1 Introdução

A produção de hidrocarbonetos por meio de processos alternativos ao uso de combustíveis fósseis se destacou nas últimas décadas. Uma tendência direcionada à redução da participação do petróleo como o principal componente da matriz energética global também é observada. Este cenário é consequência do aumento das restrições nas regulamentações ambientais que buscam gerar a redução da emissão de poluentes atmosféricos e de gases do efeito estufa (FU e LI, 2015). A perspectiva de aumento da frota de veículos elétricos para as próximas décadas é um panorama favorável à redução da dependência de combustíveis fósseis no setor de transporte, embora a necessidade pela obtenção de combustíveis mais limpos, lubrificantes e insumos para a indústria petroquímica permaneça (OPEC, 2021).

A síntese de Fischer-Tropsch se destaca nesta perspectiva por possibilitar a produção de hidrocarbonetos livres de compostos nitrogenados e sulfurados. O processo faz parte das tecnologias *gas-to-liquids* (GTL), *coal-to-liquids* (CTL) e *biomass-to-liquids* (BTL) que, convencionalmente, podem ser divididas em três etapas: a produção de gás de síntese pela reforma a vapor ou oxidação parcial de metano proveniente do gás natural, ou pela gaseificação de carvão ou biomassa; a conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos pela síntese de Fischer-Tropsch; e o refino para obtenção de produtos com alto valor agregado, como gasolina, diesel e lubrificantes (LEE *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2014).

Este processo surgiu na Alemanha no início do século XX, sendo desenvolvida em um contexto de busca pela independência do petróleo e de grande desenvolvimento industrial. A Alemanha possuía poucas reservas de petróleo e encontrou uma possibilidade para produção de combustíveis a partir de carvão, cujas reservas eram abundantes na região. Após a Segunda Guerra Mundial, o processo não conseguiu competir com a utilização de petróleo bruto, mas não foi esquecido pelo interesse na utilização de carvão como fonte de hidrocarbonetos e pelo cenário político e econômico incerto em regiões como a África do Sul nas décadas seguintes (SCHULZ, 1999; STRANGES, 2007; CASCI *et al.*, 2009; SPEIGHT, 2020).

A síntese de Fischer-Tropsch produz uma vasta gama de hidrocarbonetos, como gasolina, diesel, querosene, lubrificantes e ceras. Assim, o controle da seletividade é um dos maiores desafios da reação (KRYLOVA, 2014). O processo é realizado com pressões de até 4 MPa e pode funcionar sob dois regimes de temperatura (DE LA PEÑA O'SHEA *et al.*, 2005; STEYNBERG *et al.*, 1999). A síntese de Fischer-Tropsch realizada em altas temperaturas (HTFT, *High Temperature Fischer-Tropsch*) utiliza valores entre

300-350 °C e catalisadores de ferro, permitindo a produção de hidrocarbonetos de cadeia mais curta, como gasolina e nafta. A síntese de Fischer-Tropsch realizada em baixas temperaturas (LTFT, *Low Temperature Fischer-Tropsch*) utiliza valores entre 200-260 °C e catalisadores de cobalto ou ferro, possibilitando a produção de hidrocarbonetos de cadeia mais longa, como diesel, lubrificantes e ceras. Catalisadores de cobalto apresentam maior estabilidade, maior resistência à desativação pela presença de água e menor formação de coque, olefinas e oxigenados em comparação com catalisadores de ferro, que por sua vez apresentam menores custos de produção (DRY, 2002; REMANS *et al.*, 2008; GHOLAMI *et al.*, 2020).

Um fenômeno importante na síntese de Fischer-Tropsch é o efeito da variação do tamanho de partícula da fase ativa do catalisador sobre a atividade e seletividade da reação. Há o entendimento de que a síntese de Fischer-Tropsch se comporta como uma reação insensível à estrutura de catalisadores de cobalto com tamanho de partícula acima de 8 nm, sendo observada a redução da atividade catalítica com a diminuição do tamanho de partícula de catalisadores com partículas menores que 8 nm (BEZEMER *et al.*, 2006; DEN BREEJEN *et al.*, 2009; PRIETO *et al.*, 2009; XIONG *et al.*, 2011; FISCHER *et al.*, 2013; LUO *et al.*, 2019). Já o efeito do tamanho de partícula sobre a seletividade é mais complexo. Estudos relatam tanto a elevação da seletividade a hidrocarbonetos pesados com o aumento do tamanho de partícula de cobalto quanto a existência de um tamanho ótimo em torno de 8 nm que maximiza a seletividade a essa faixa de hidrocarbonetos (BEZEMER *et al.*, 2006; BORG *et al.*, 2008; TAVASOLI *et al.*, 2008; RANE *et al.*, 2012). No entanto, o efeito oposto também já foi observado, no qual o aumento do tamanho de partícula elevou a seletividade a hidrocarbonetos leves (CHENG *et al.*, 2018).

Os mecanismos de desativação mais comuns na síntese de Fischer-Tropsch são a sinterização e a deposição de carbono, os quais podem gerar mudanças na atividade e na seletividade da reação (TAVASOLI *et al.*, 2008; MOODLEY *et al.*, 2009; KISTAMURTHY *et al.*, 2015). O aumento do tamanho de partícula da fase ativa do catalisador durante a sinterização pode favorecer a formação de hidrocarbonetos pesados (TAVASOLI *et al.*, 2008). Por outro lado, a extensa geração de ceras e outros produtos com alta massa molar causa problemas de difusão dos reagentes e produtos, estando também relacionada à deposição de carbono nos catalisadores e ao bloqueio de seus poros e sítios ativos (MOODLEY *et al.*, 2009; TSAKOUMIS *et al.*, 2010).

Deste modo, o desenvolvimento de catalisadores mais estáveis e seletivos compõe de forma expressiva as pesquisas envolvendo a síntese de Fischer-Tropsch. Estudos direcionados à aplicação de metodologias de preparação que possibilitam o ajuste do tamanho de partícula e da morfologia dos catalisadores são de grande

relevância. Catalisadores *core-shell* e *yolk-shell* são uma alternativa interessante para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch. Esses materiais evitam a sinterização ou modificação da fase ativa do catalisador por meio de seu encapsulamento em um material de revestimento (XIE *et al.*, 2014, 2015; ZENG *et al.*, 2013a). Alterações na seletividade da síntese de Fischer-Tropsch já foram observadas ao se comparar o desempenho de catalisadores de cobalto do tipo *core-shell* e suportados (XIE *et al.*, 2014; ZENG *et al.*, 2013a). Além disso, a atividade e a distribuição dos produtos da reação podem ser alteradas dependendo das propriedades da camada encapsulante, uma vez que mudanças na difusão dos reagentes e produtos podem influenciar a disponibilidade destes compostos aos sítios ativos e modificar o mecanismo de crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos (ZENG *et al.*, 2013a; XIE *et al.*, 2015; RÖBLER *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2020). Nanopartículas encapsuladas com diversas morfologias já foram aplicadas como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. O uso de estruturas esféricas concêntricas com um único núcleo, em particular, pode auxiliar no entendimento de como a difusão dos reagentes e produtos afeta a síntese de Fischer-Tropsch. No entanto, a preparação deste material pode apresentar baixos rendimentos e nanopartículas com baixa área específica, o que dificulta sua aplicação como catalisador (BATAIL *et al.*, 2013; KOBAYASHI *et al.*, 2003).

A preparação de partículas do tipo *core-shell* usa surfactantes ou polímeros como agentes de acoplamento para a deposição de uma camada encapsulante sobre o núcleo do material (AHMED *et al.*, 2010; SINGH *et al.*, 2011). O método de Stöber, por exemplo, é amplamente utilizado na preparação de esferas de sílica e, por consequência, no encapsulamento de partículas em sílica, visto que ele permite o controle das propriedades morfológicas e texturais da sílica pelo ajuste das condições reacionais durante sua preparação (NOZAWA *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2006, 2010).

Os materiais do tipo *yolk-shell* são preparados pelos métodos *soft-templating* ou *hard-templating*, que empregam moldes de diferentes naturezas, como surfactantes ou sílica, respectivamente, para a formação de um espaço oco da partícula (PURBIA; PARI, 2015). A utilização de métodos *hard-templating* com o uso de sílica como molde para a preparação de materiais *yolk-shell* é uma opção interessante pela versatilidade do método de Stöber. Além disso, o uso de resorcinol e formaldeído para o encapsulamento de sílica em carbono também se distingue neste contexto ao permitir a preparação de camadas ocas de carbono por meio da remoção do molde de sílica da partícula com tratamentos ácidos ou básicos, sendo possível também modificar as propriedades morfológicas e texturais da camada de carbono pelo ajuste das condições de preparação (LI *et al.*, 2016).

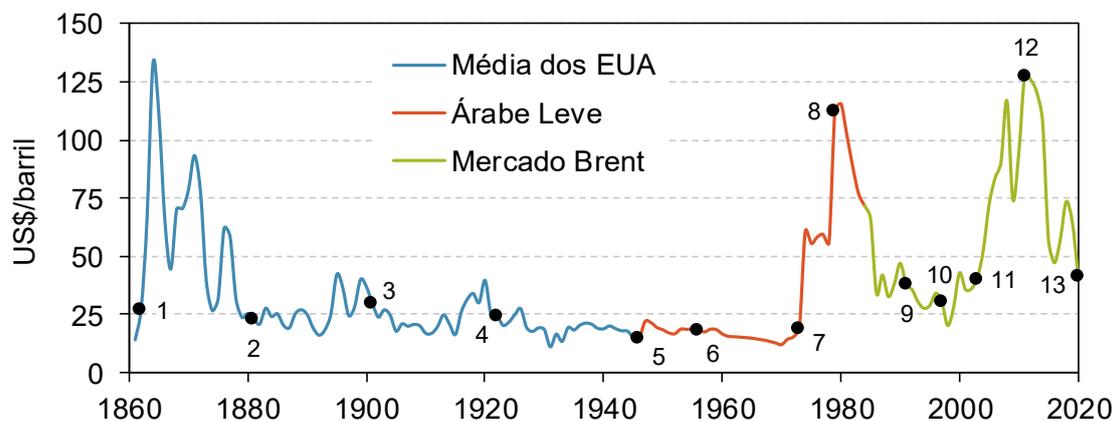
Assim, o objetivo desta tese foi avaliar a preparação de partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica e a possibilidade da variação da espessura da camada encapsulante de sílica. A aplicação deste material como molde na preparação de partículas *yolk-shell* de óxido de cobalto encapsulado em carbono também foi analisada. Além disso, a possibilidade da aplicação dessas partículas *core-shell* e *yolk-shell* como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch foi investigada a partir da análise morfológica dos materiais. Em caso positivo, foi avaliado o desempenho catalítico das partículas reduzidas na síntese de Fischer-Tropsch empregando dois protocolos de reação distintos, com ênfase no estudo do efeito das propriedades morfológicas e texturais dos materiais sobre a atividade catalítica, a distribuição de produtos da reação e a ocorrência de desativação.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Cenário mundial e perspectivas

O petróleo é a principal fonte de combustíveis para os setores de transporte aéreo e rodoviário, e de insumos para a indústria petroquímica. Entretanto, o crescimento da demanda por petróleo na matriz energética global começa a apresentar uma desaceleração, sendo relatada uma estimativa de aumento de 82,5 mboe/d (milhões de barris de óleo equivalente por dia) em 2020 para 94,5 mboe/d em 2025 e para 99,0 mboe/d em 2045 em termos de médio e longo prazo, respectivamente (OPEC, 2021). Este fenômeno está relacionado a fatores econômicos e ambientais observados atualmente.

A incerteza em relação ao preço do petróleo bruto no futuro é expressiva, visto que ele pode ser influenciado por questões políticas como tem sido comum desde a primeira crise do petróleo, em 1974, deflagrada pela Guerra de Yom Kippur. As flutuações do preço do petróleo ao longo dos anos, apresentadas na Figura 2.1, mostram como o preço do petróleo bruto está correlacionado com o cenário vivenciado mundialmente em cada época (EIA, 2015).



- | | | |
|--|--|-------------------------------|
| 1. Febre do petróleo na Pensilvânia e Guerra da Secessão dos EUA | 4. Crescimento da produção venezuelana | 9. Guerra do Golfo |
| 2. Início das exportações russas de petróleo | 5. Reconstrução do Pós-Guerra | 10. Crise financeira asiática |
| 3. Descoberta de Spindletop, Texas | 6. Crise de Suez | 11. Invasão do Iraque |
| | 7. Guerra do Yom Kippur | 12. Primavera Árabe |
| | 8. Revolução Iraniana | 13. Pandemia de Covid-19 |

Figura 2.1: Evolução do preço do petróleo bruto relacionada com eventos no cenário mundial (adaptado de BRITISH PETROLEUM, 2021; NASDAQ, 2021).

O aumento das restrições nas regulamentações ambientais também é observado atualmente em função dos problemas gerados pela emissão de gases poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis. A liberação de monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e de gases do efeito estufa, como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O), na atmosfera pode ser propulsora do aquecimento global e de fenômenos como o *smog* fotoquímico e a chuva ácida, gerando também danos à saúde da população. A intensificação destes problemas aumentou a preocupação mundial a respeito da necessidade de reduzir a poluição atmosférica e de utilizar fontes de energias mais limpas, diminuindo a dependência global do petróleo (UNEP e WMO, 2011; US EPA, 2021).

As políticas implementadas para aumentar a frota de veículos elétricos e estimular o uso de combustíveis menos poluentes e mais eficientes também está relacionada à desaceleração do crescimento da demanda de petróleo no setor de transporte rodoviário, como apresentado na Figura 2.2. Estima-se que a frota mundial de veículos elétricos aumente de 7 milhões em 2020 para aproximadamente 30 milhões em 2025 e para aproximadamente 500 milhões em 2045. Apesar disso, o setor de transporte rodoviário ainda apresentará a maior participação na demanda global de petróleo nas próximas décadas. Por outro lado, o crescimento da demanda de petróleo para a indústria petroquímica, responsável pela segunda maior participação, apresentará aceleração em comparação aos demais setores (OPEC, 2021).

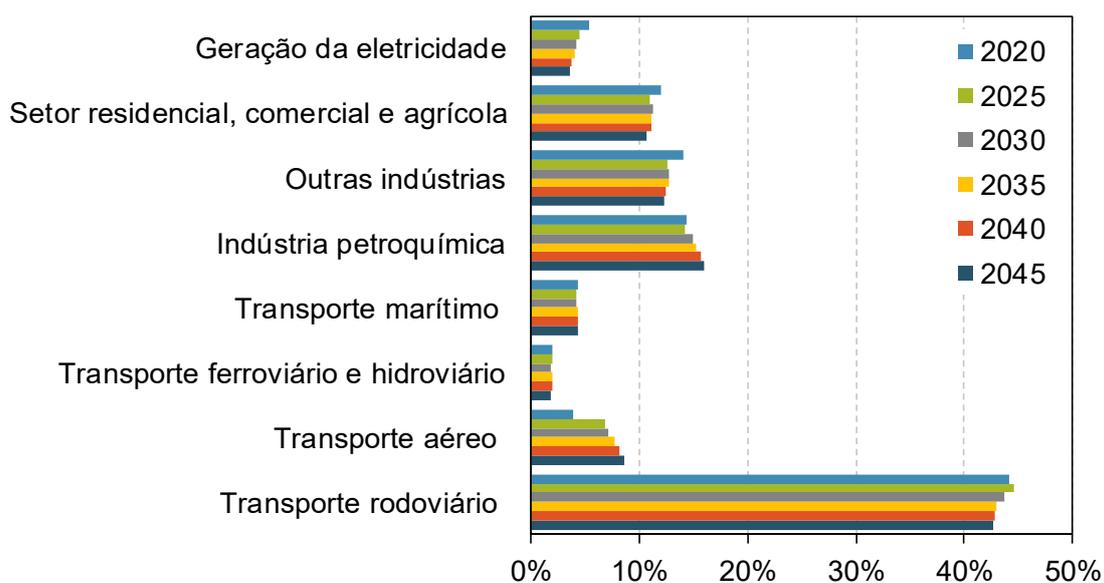


Figura 2.2: Estimativa da participação de diversos setores na demanda global de petróleo até 2045 (adaptado de OPEC, 2021).

Assim, a busca por processos alternativos para a produção de combustíveis mais limpos com custos viáveis aumentou. O processo *gas-to-liquids* (GTL) é uma opção neste contexto ao empregar gás natural na produção de gás de síntese, o qual é usado para a produção de hidrocarbonetos líquidos pela síntese de Fischer-Tropsch ou para a produção de metanol (WOOD *et al.*, 2012). Sabe-se que as reservas mundiais de gás natural são extensas, assim como, as reservas de petróleo, fato que também alavanca as pesquisas envolvendo o processo GTL e a síntese de Fischer-Tropsch. Além disso, o processo pode ser uma alternativa para a exploração de reservas de gás situadas em áreas remotas (PANTELOGLOU *et al.*, 2016). Na Figura 2.3, encontra-se a evolução das reservas mundiais provadas de petróleo e gás natural durante as últimas décadas, apresentando as quantidades que podem ser recuperadas dos reservatórios considerando as limitações tecnológicas e geológicas para extração (BRITISH PETROLEUM, 2021).

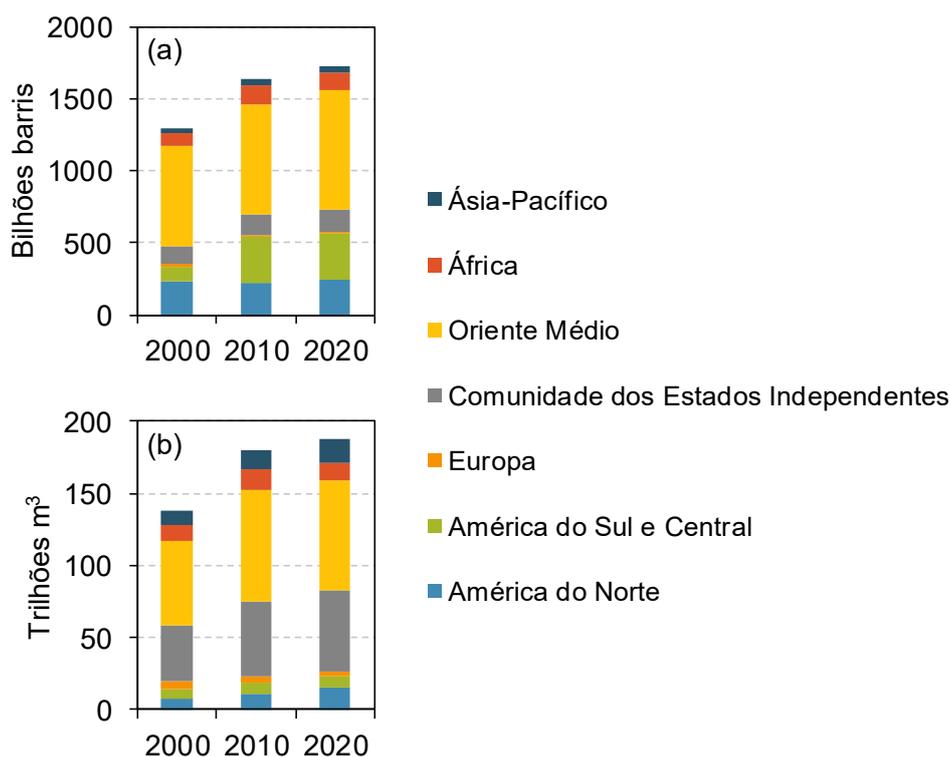


Figura 2.3: Reservas mundiais provadas de (a) petróleo e (b) gás natural (adaptado de BRITISH PETROLEUM, 2021).

A síntese de Fischer-Tropsch foi desenvolvida no início do Século XX na Alemanha para ser aplicada na conversão de carvão em combustíveis líquidos (CASCI *et al.*, 2009). Esta tecnologia, apesar de promissora, não conseguiu competir com a

utilização de petróleo, mais abundante e barato na época. Mesmo assim, instalações baseadas na tecnologia *coal-to-liquids* (CTL) foram construídas na África do Sul a partir de 1950 em função de suas extensas reservas de carvão e das sanções econômicas impostas à região em função do apartheid (DRY, 2002; SPEIGHT, 2020; STEYNBERG, 2004; STRANGES, 2007). Nas décadas seguintes, o interesse pelo desenvolvimento da síntese de Fischer-Tropsch foi renovado mediante a crise do petróleo de 1974, que gerou uma elevação significativa no preço do petróleo bruto (VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013). Atualmente, instalações industriais utilizando a síntese de Fischer-Tropsch para conversão de carvão ou gás natural por meio das tecnologias CTL e GTL podem ser encontradas em diferentes localidades, como descrito na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Instalações industriais em operação utilizando a síntese de Fischer-Tropsch (adaptado de LI e KLERK, 2013; GHOLAMI *et al.*, 2020).

Tecnologia	Planta	Operador	Localização	Comissionamento
GTL	Sasol 1	Sasol	Sasolburg, África do Sul	1955
CTL	Sasol 2 e 3	Sasol	Secunda, África do Sul	1980
GTL	PetroSA GTL	PetroSA	Mossel Bay, África do Sul	1992
GTL	Shell MDS	Shell	Bintulu, Malásia	1993
GTL	ORYX GTL	Sasol e Qatar Petroleum	Ras Laffan, Qatar	2007
GTL	Pearl GTL	Shell e Qatar Petroleum	Ras Laffan, Qatar	2012
GTL	EGTL	Sasol e Chevron	Escravos, Nigéria	2013

O número de publicações na literatura envolvendo a síntese de Fischer-Tropsch aumentou nas últimas décadas, como mostra a Figura 2.4, considerando a possibilidade de sua aplicação em métodos alternativos para a produção de combustíveis. Além disso, os hidrocarbonetos líquidos produzidos pela síntese apresentam um teor muito baixo de metais pesados e de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos, atendendo a

expectativa de redução na emissão de gases poluentes preconizada pelas regulamentações ambientais de forma mais eficiente em comparação com os combustíveis líquidos convencionais produzidos à base de petróleo (STEYNBERG, 2004; ZHANG *et al.*, 2014).

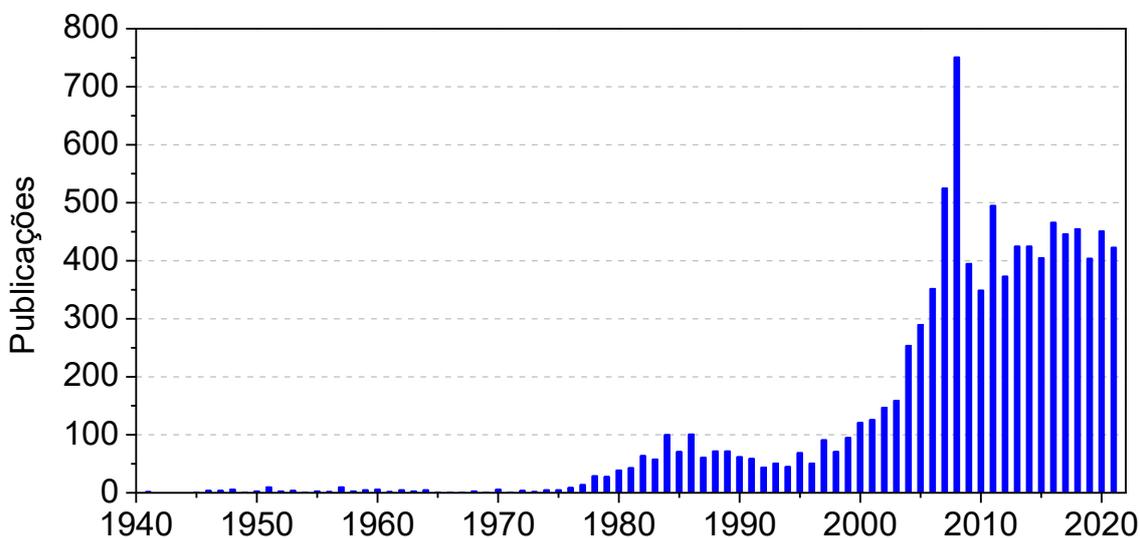


Figura 2.4: Número de publicações relacionadas à síntese de Fischer-Tropsch (pesquisa realizada na base de dados *Scopus* com a palavra-chave *Fischer-Tropsch synthesis* em maio/2022).

2.2 Produção de hidrocarbonetos

A produção de hidrocarbonetos pode ser realizada utilizando como matéria-prima o gás natural, o carvão ou a biomassa por meio dos processos *gas-to-liquids* (GTL), *coal-to-liquids* (CTL) ou *biomass-to-liquids* (BTL), respectivamente. Na Figura 2.5, encontra-se um fluxograma simplificado dos principais processos existentes em uma planta voltada para a produção de combustíveis a partir das tecnologias GTL e CTL. O primeiro estágio é direcionado à produção do gás de síntese, por meio da gaseificação do carvão ou dos processos de reforma a vapor ou oxidação parcial do metano, e à sua purificação para remoção de CO₂ e de compostos contendo nitrogênio, oxigênio, cloretos e brometos. O segundo estágio abrange a síntese de Fischer-Tropsch com a produção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. O terceiro estágio envolve a aplicação de processos de refino, como o hidrocraqueamento ou a isomerização, para a obtenção de produtos com alto valor agregado, como gasolina, diesel e lubrificantes (KLERK, 2011; KRYLOVA, 2014).

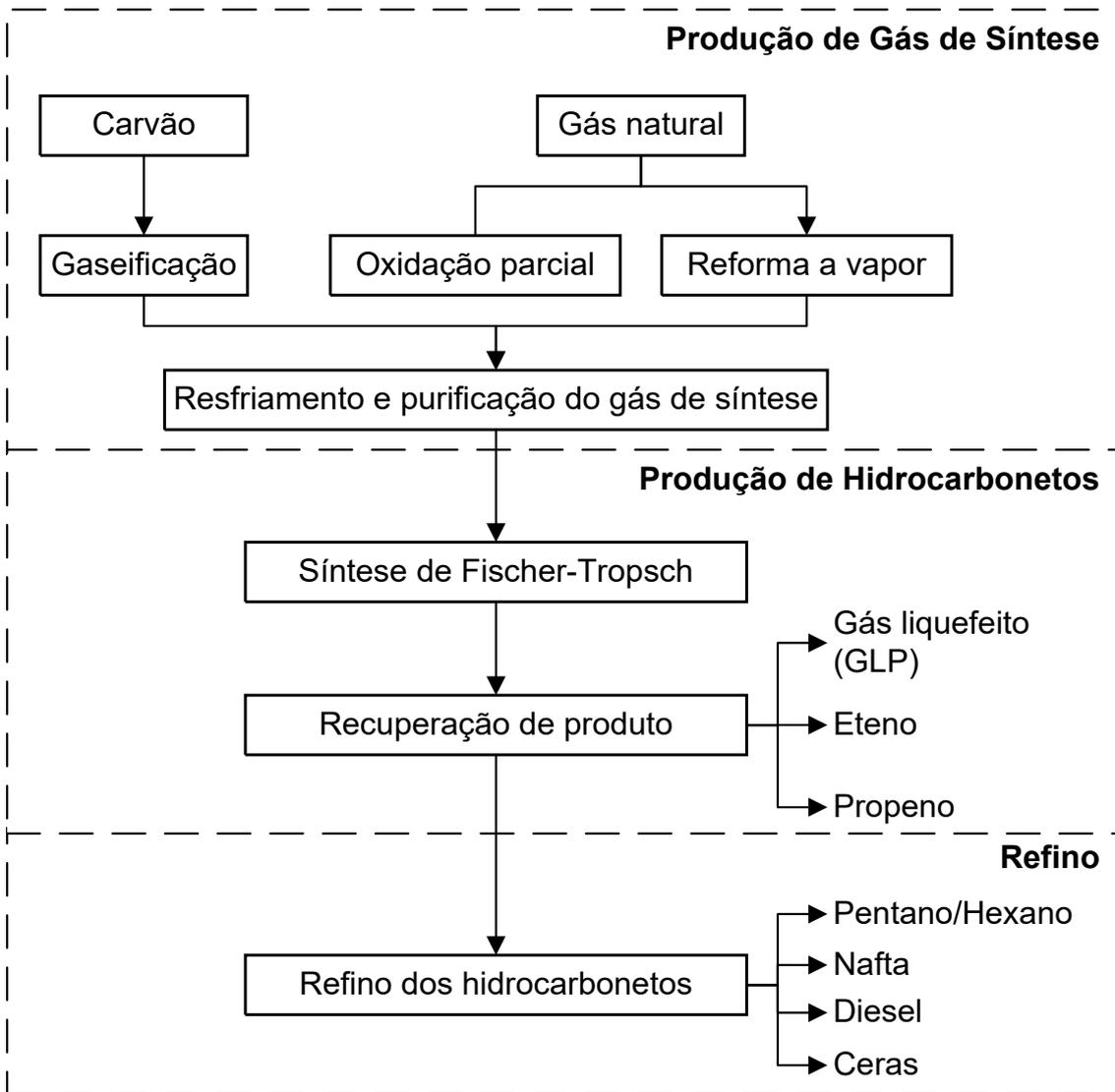


Figura 2.5: Fluxograma simplificado dos processos de uma planta voltada para a produção de hidrocarbonetos (adaptado de LEE *et al.*, 2015).

2.2.1 Produção de gás de síntese

O gás de síntese é uma mistura composta por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) obtida a partir da conversão de gás natural, biomassa ou carvão. As etapas de produção e purificação do gás de síntese, tipicamente, são responsáveis por 60-70% dos custos em plantas que utilizam a síntese de Fischer-Tropsch para a produção de hidrocarbonetos (DRY, 2002; WILHELM *et al.*, 2001). Além disso, sabe-se que a razão H₂/CO desejada para maximização da conversão de CO na síntese de Fischer-Tropsch é de aproximadamente 2 com o uso de catalisadores de cobalto (FLOUDAS *et al.*, 2012).

O processo empregado na produção de gás de síntese a partir de carvão ou biomassa é a gaseificação, que se baseia na combustão incompleta do material alimentado (BELL *et al.*, 2011). O gás de síntese obtido a partir do carvão apresenta uma razão H₂/CO menor que 1 em função do seu baixo teor de hidrogênio, sendo normalmente utilizado na síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores de ferro. Resíduos, como NH₃, H₂S e HCl, também podem ser encontrados e devem ser removidos por processos de purificação. Por sua vez, o gás de síntese proveniente da biomassa também deve ser submetido a processos de purificação, pois há a formação de alcatrões que devem ser removidos (FLOUDAS *et al.*, 2012).

As principais tecnologias empregadas na produção do gás de síntese a partir do gás natural envolvem as reações de reforma a vapor, oxidação parcial ou reforma seca do metano (WILHELM *et al.*, 2001; FLOUDAS *et al.*, 2012). Dentre as possibilidades para a obtenção do gás de síntese, a utilização de gás natural é preferível, visto que o processo de conversão de metano apresenta custos em torno de 30% menores do que os baseados na gaseificação de carvão. Além disso, este último também é menos eficiente, visto que 50% do carbono proveniente do carvão é convertido em CO₂ em função de seu baixo teor de hidrogênio. Este valor diminui para 20% na conversão de metano. Tais considerações demonstram a importância da obtenção de conversões altas durante a produção do gás de síntese e de uma razão H₂/CO adequada à sua aplicação na síntese de Fischer-Tropsch (DRY, 2002).

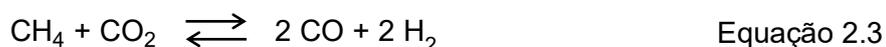
A reforma a vapor do metano (Equação 2.1) se baseia na reação endotérmica ($\Delta H_{298K} = + 206 \text{ kJ mol}^{-1}$) de conversão de metano e vapor. A razão H₂/CO obtida por este processo é maior que as obtidas na oxidação parcial e reforma seca, tornando sua aplicação atrativa para a produção de hidrogênio. A reforma a vapor apresenta um grande desenvolvimento tecnológico industrial no cenário mundial (RAMOS *et al.*, 2011; WILHELM *et al.*, 2001).



A oxidação parcial do metano (Equação 2.2) também é uma alternativa, sendo esta uma reação exotérmica ($\Delta H_{298K} = - 36 \text{ kJ mol}^{-1}$) (LEE *et al.*, 2015; RAMOS *et al.*, 2011). Uma opção para o ajuste da razão H₂/CO do gás de síntese produzido é a combinação em paralelo dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial, o que permite a obtenção da razão ideal nas correntes de saída obtidas. Já a reforma autotérmica pode ser aplicada de forma similar. Entretanto, neste caso, ela se baseia na combinação dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial em um mesmo reator (RAMOS *et al.*, 2011; WILHELM *et al.*, 2001).



A reforma seca do metano (Equação 2.3) pode ser empregada na produção de gás de síntese. Todavia, trata-se de uma reação altamente endotérmica ($\Delta H_{298\text{K}} = + 247 \text{ kJ mol}^{-1}$), que gera produtos com baixo teor de CO_2 e uma razão H_2/CO baixa. Nesta situação, existe a possibilidade da utilização do processo, uma vez que a razão obtida de aproximadamente 1 propicia uma maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa na síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de ferro (PAKHARE e SPIVEY, 2014).

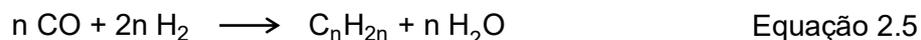
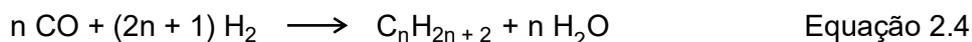


2.2.2 Síntese de Fischer-Tropsch

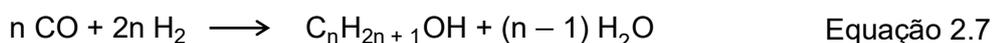
Os primeiros estudos no desenvolvimento de um processo para a produção catalítica de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese foram relatados em 1913 com patentes da BASF (*Badische Anilin-und Soda-Fabrik*). Entretanto, a complexidade da mistura formada foi considerada uma desvantagem na época. No mesmo período, pesquisas relacionadas à produção de combustíveis e produtos químicos a partir do carvão eram desenvolvidas no Instituto Kaiser Wilhelm na Alemanha. O país, que possuía poucas reservas de petróleo, vivenciava a crescente necessidade pela utilização de combustíveis fósseis, gerada pela expansão industrial na época. Assim, os cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch continuaram as pesquisas na área, produzindo e caracterizando uma mistura de hidrocarbonetos obtida a partir do gás de síntese (FISCHER e TROPSCH, 1923, 1925). Na década de 1920, testes comprovaram a viabilidade da utilização dos produtos como combustível e, na década de 1930, foi instalada a primeira planta empregando o processo, chamado de síntese de Fischer-Tropsch (SCHULZ, 1999; STRANGES, 2007; CASCI *et al.*, 2009).

A síntese de Fischer-Tropsch é o processo direcionado à produção de hidrocarbonetos líquidos e sólidos com mais de cinco átomos de carbono em sua estrutura (C_{5+}). Trata-se de um processo catalítico responsável pela conversão do gás de síntese em produtos com parafinas (alcanos, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), olefinas (alcenos, C_nH_{2n}), álcoois e aldeídos. Hidrocarbonetos gasosos com cadeias contendo de 1 a 4 átomos de carbono ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) também são obtidos, entretanto são considerados subprodutos da reação. As reações principais que ocorrem durante a síntese de Fischer-Tropsch são

aquelas para formação de parafinas (Equação 2.4) e formação de olefinas (Equação 2.5) (GHOGIA *et al.*, 2021; KRYLOVA, 2014; TEIMOURI *et al.*, 2021).



Além disso, reações secundárias de produção de metano (Equação 2.6) e formação de álcoois (Equação 2.7), assim como a reação de deslocamento gás-água (Equação 2.8) e a reação de Boudouard (Equação 2.9) também podem ocorrer paralelamente às reações principais (GHOGIA *et al.*, 2021; KRYLOVA, 2014; TEIMOURI *et al.*, 2021).



Dentre os produtos da reação, é possível obter-se nafta, diesel, querosene, lubrificantes e ceras (KRYLOVA, 2014; TEIMOURI *et al.*, 2021). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) classifica os derivados de petróleo de acordo com o número de carbonos como apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Classificação por número de carbonos dos derivados do petróleo (ANP, 2018).

Derivado	Número de carbonos
Nafta	5 a 10
Gasolina	5 a 8
Querosene	11 a 12
Óleo diesel	13 a 18
Óleo lubrificante	26 a 38
Óleo combustível	até 39

A nafta obtida pela síntese de Fischer-Tropsch empregando-se catalisadores de cobalto, em comparação com a nafta do petróleo, apresenta alto teor de hidrocarbonetos lineares e baixa octanagem (baixa resistência à ignição em altas pressões), o que torna sua utilização como combustível menos atrativa. Em contraste, o baixo teor de isoparafinas e compostos aromáticos desta fração possibilita sua utilização na produção de polietileno, polipropileno, acrilonitrila e cloreto de polivinila, gerando produtos de maior valor agregado no setor petroquímico (DRY, 2002; KRYLOVA, 2014).

O querosene obtido pela síntese pode ser empregado na produção de surfactantes. Para sua aplicação na obtenção de querosene de aviação, principal componente do combustível de aviação, é necessária a adição de isoparafinas ($C_{10} - C_{14}$), provenientes do processo de hidroisomerização das ceras obtidas pela síntese de Fischer-Tropsch (KRYLOVA, 2014).

No caso do diesel sintetizado pelo processo, em função do baixo teor de enxofre (menor que 5 ppm) e de compostos aromáticos (menor que 1%) em sua composição, o produto apresenta uma baixa emissão de poluentes. Além disso, o diesel obtido pela síntese de Fischer-Tropsch apresenta um número de cetano (indicador da qualidade de ignição) em torno de 70, sendo mais elevado que o número de cetano do diesel proveniente do petróleo, que varia de 45 a 55. Esta característica do diesel obtido pela síntese de Fischer-Tropsch lhe confere um melhor desempenho quando utilizado (DRY, 2002; WOOD *et al.*, 2012).

As ceras geradas podem ser utilizadas em processos de hidrocraqueamento para a obtenção de nafta, diesel e querosene de aviação. A aplicação de processos alternativos de hidroprocessamento também permite a síntese de lubrificantes de alto desempenho a partir delas. Vale ressaltar que estas ceras também possuem mercado próprio, mesmo este não sendo tão extenso quanto o mercado dos derivados anteriormente citados (STEYNBERG, 2004).

2.2.2.1 Mecanismos de reação

As condições reacionais e as propriedades do catalisador exercem um efeito direto sobre os produtos da síntese de Fischer-Tropsch. De forma geral, as etapas que ocorrem durante o processo englobam a adsorção dos reagentes, as etapas de iniciação, crescimento e término das cadeias dos hidrocarbonetos, e a dessorção dos produtos. Inicialmente, o monóxido de carbono adsorvido interage com hidrogênio, formando os intermediários formil (Equação 2.10) ou alcoxi (Equação 2.11), os quais podem se dissociar formando C_{ads} e OH_{ads} , ou interagir novamente com o hidrogênio

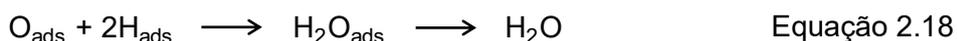
(Equações 2.12, 2.13 e 2.14). A espécie C_{ads} ainda pode sofrer hidrogenação, gerando metano (KRYLOVA, 2014).



O estágio seguinte abrange o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos por meio de um processo de polimerização, que é representado pela Equação 2.15, sendo $C_{n, ads}$ e $C_{n+1, ads}$ fragmentos de hidrocarbonetos adsorvidos na superfície do catalisador contendo n e $(n + 1)$ átomos de carbono e $C_{1, ads}$ o fragmento responsável pelo crescimento, o qual pode conter ou não oxigênio e hidrogênio (KRYLOVA, 2014).



Considerando os diversos produtos da síntese de Fischer-Tropsch, alguns mecanismos já foram propostos para a etapa de crescimento de cadeia, de acordo com o fragmento responsável pelo crescimento ($C_{1, ads}$). Caso $C_{1, ads}$ não contenha oxigênio, tem-se o mecanismo via carbeno, apresentado na Figura 2.6, considerando-se M o metal ativo no catalisador (DAVIS, 2001; KRYLOVA, 2014). Nele, o CO e H_2 se adsorvem de forma dissociativa (Equação 2.16), o C_{ads} formado gera a espécie metileno (CH_2, ads) (Equação 2.17) e o O_{ads} formado gera H_2O (Equação 2.18) pelas suas respectivas interações com hidrogênio. O crescimento da cadeia ocorre pela inserção da espécie CH_2 (GAUBE e KLEIN, 2008; KRYLOVA, 2014).



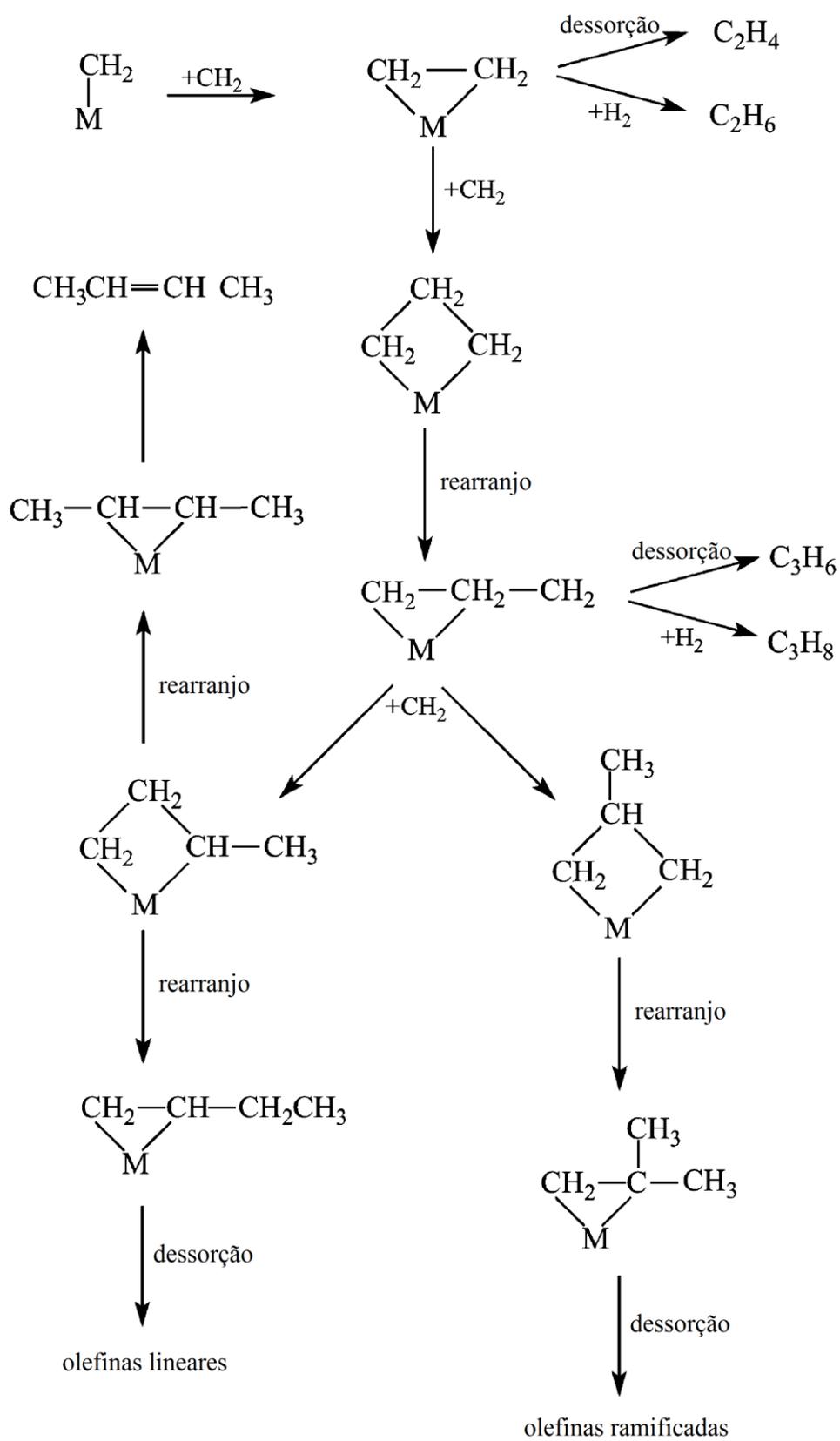


Figura 2.6: Esquema do mecanismo via carbeno (adaptado de DAVIS, 2001).

Caso $C_{1, ads}$ contenha oxigênio e hidrogênio, tem-se o mecanismo via hidroxycarbênio, no qual ocorre a quimissorção não-dissociativa de CO e posterior a reação com hidrogênio para formação da espécie $CHOH_{ads}$. O crescimento dos hidrocarbonetos ocorre pelas etapas de condensação e eliminação de H_2O , como apresentado no esquema da Figura 2.7 (DAVIS, 2001; KRYLOVA, 2014).

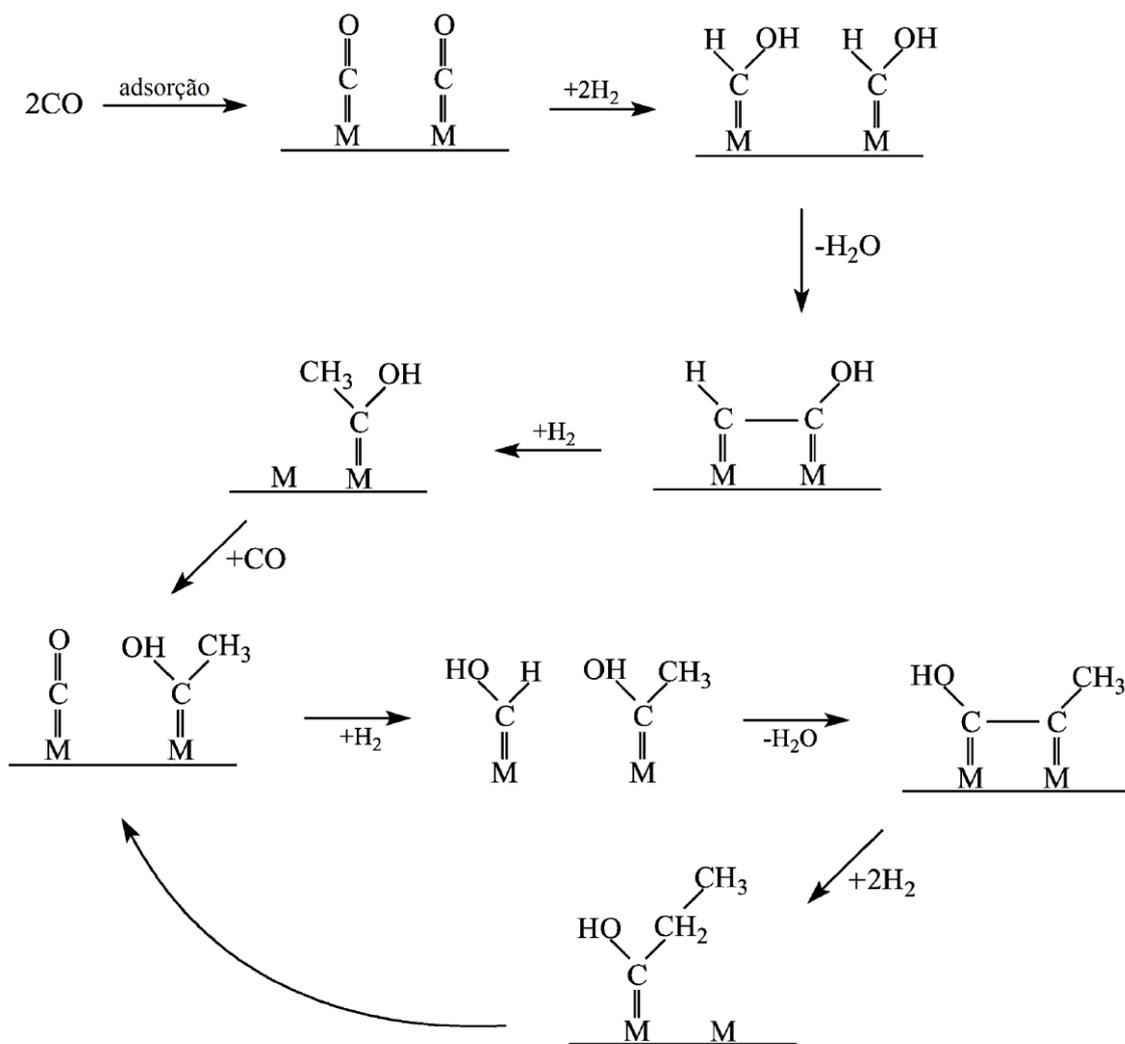


Figura 2.7: Esquema do mecanismo via hidroxycarbênio (adaptado de DAVIS, 2001).

Caso $C_{1, ads}$ seja o CO, tem-se o mecanismo de inserção de CO, esquematizado na Figura 2.8 (KRYLOVA, 2014). Neste mecanismo, ocorre a inserção de CO na ligação metal-carbono, o qual é hidrogenado na etapa seguinte para formar um álcool ou um alceno, através da eliminação do oxigênio presente no precursor do álcool (DAVIS, 2001).

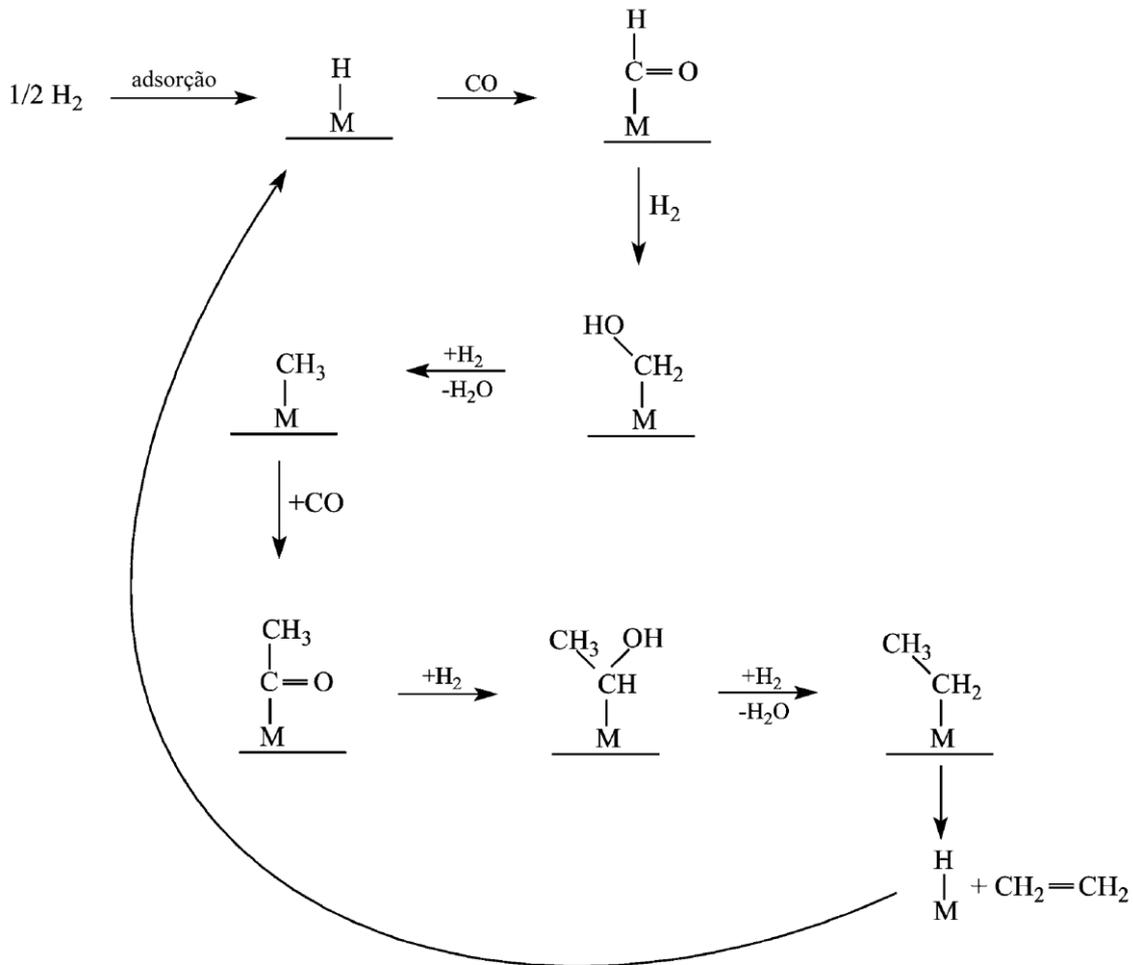
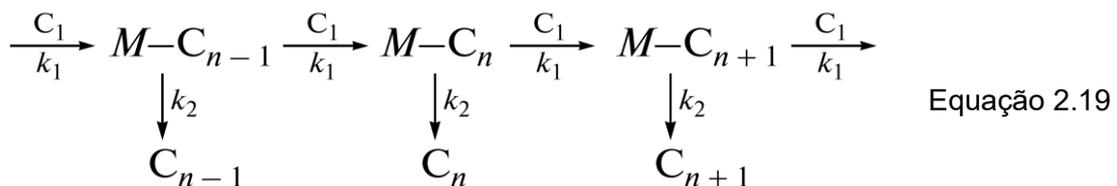


Figura 2.8: Esquema do mecanismo de inserção de CO (adaptado de DAVIS, 2001).

O modelo cinético que descreve as reações de polimerização da síntese de Fischer-Tropsch está resumido na Equação 2.19, sendo C_1 , C_{n-1} , C_n e C_{n+1} fragmentos de hidrocarbonetos e k_1 e k_2 constantes das reações de crescimento e terminação, respectivamente (KRYLOVA, 2014). Neste contexto, Günter V. Schulz e Paul J. Flory estudaram a distribuição dos produtos obtidos pela reação considerando tais reações de polimerização (FLORY, 1936; SCHULZ, 1935).



A distribuição dos produtos pode ser determinada a partir da razão entre as constantes de crescimento e terminação. Esta razão representa a probabilidade de crescimento da cadeia (α) e é definida como $\alpha = k_1(k_1 + k_2)^{-1}$. Desvios da distribuição

de Schulz-Flory são encontrados devido à existência de diferentes estágios de iniciação, crescimento e terminação da cadeia dos hidrocarbonetos (FÖRTSCH *et al.*, 2015; KRYLOVA, 2014). Assim, este modelo foi adaptado por E. F. G. Herington e R. B. Anderson, assumindo-se que a probabilidade de crescimento da cadeia é independente do seu comprimento (HERINGTON, 1946; ANDERSON *et al.*, 1951). Desta forma, obteve-se a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF), representada na Figura 2.9 e definida pela Equação 2.20, sendo w_n a fração mássica de hidrocarbonetos contendo n átomos de carbono. A Equação 2.20 também pode ser expressa na forma logarítmica, como apresentado na Equação 2.21, permitindo o cálculo do valor de α a partir do coeficiente angular ($\log \alpha$) ou do coeficiente linear ($\log[(1 - \alpha)^2 / \alpha]$) da reta obtida pela regressão linear do $\log(w_n/n)$ versus n (LEE, 2007; KRYLOVA, 2014; FÖRTSCH *et al.*, 2015).

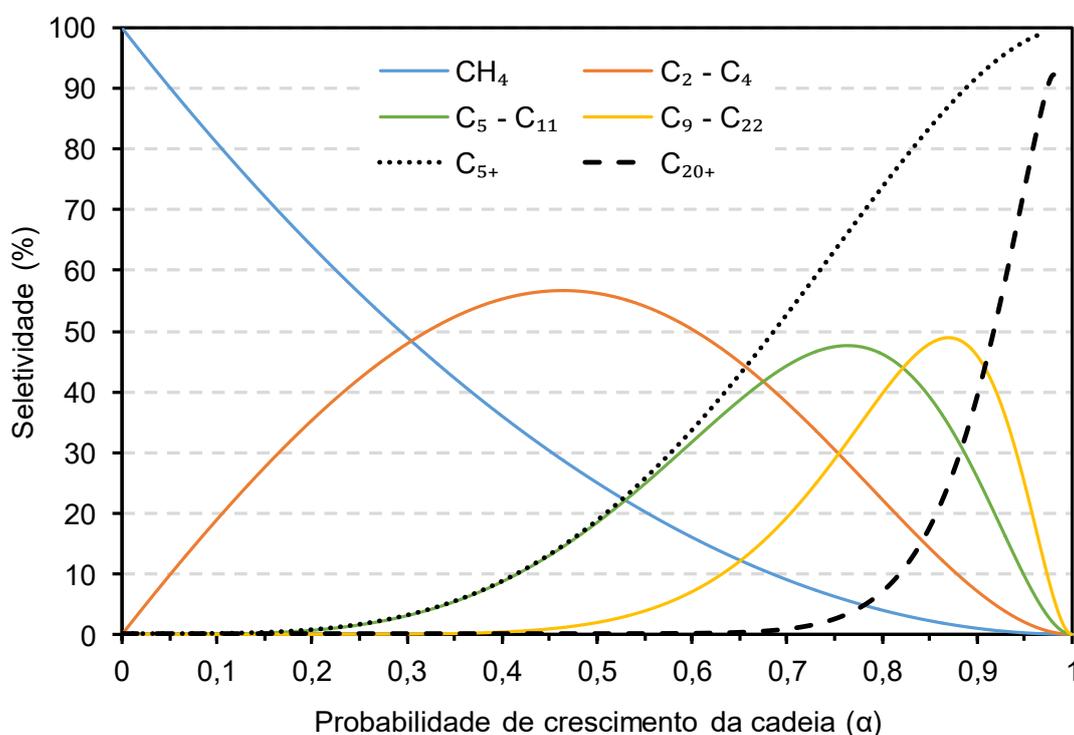


Figura 2.9: Distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch em função da probabilidade de crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos (adaptado de VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013).

$$w_n = n (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad \text{Equação 2.20}$$

$$\log \frac{w_n}{n} = n \log \alpha + \log \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \quad \text{Equação 2.21}$$

A distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch pode apresentar desvios do modelo da distribuição ASF, sendo possível observar alterações na seletividade aos componentes C_1 , C_2 , C_3 ou a hidrocarbonetos de cadeia longa. Uma maior seletividade a metano, normalmente observada juntamente com uma menor seletividade a C_2 , pode estar relacionada a uma maior probabilidade de terminação de cadeia, a existência de sítios ativos especiais que levariam a intensificação das reações de metanação ou a existência de pontos quentes no leito catalítico. Uma menor seletividade a C_2 pode ser relacionada à alta reatividade do eteno, que é readsorvido na superfície do catalisador e participa da formação de hidrocarbonetos mais longos. Seletividades mais altas a hidrocarbonetos de cadeia longa estão relacionadas a superposição de duas probabilidades de crescimento da cadeia diferentes no modelo ASF, sendo que uma governaria a distribuição de produtos mais leves e a outra de produtos mais pesados, se sobrepondo na faixa $C_5 - C_{10}$, como apresentado na Figura 2.10. Este fenômeno estaria conectado com a existência de diferentes tipos de sítios ativos no catalisador, de diferentes mecanismos de reação ou de reações secundárias de olefinas, como hidrogenação, isomerização e readsorção (TODIC *et al.*, 2014; FÖRTSCH *et al.*, 2015).

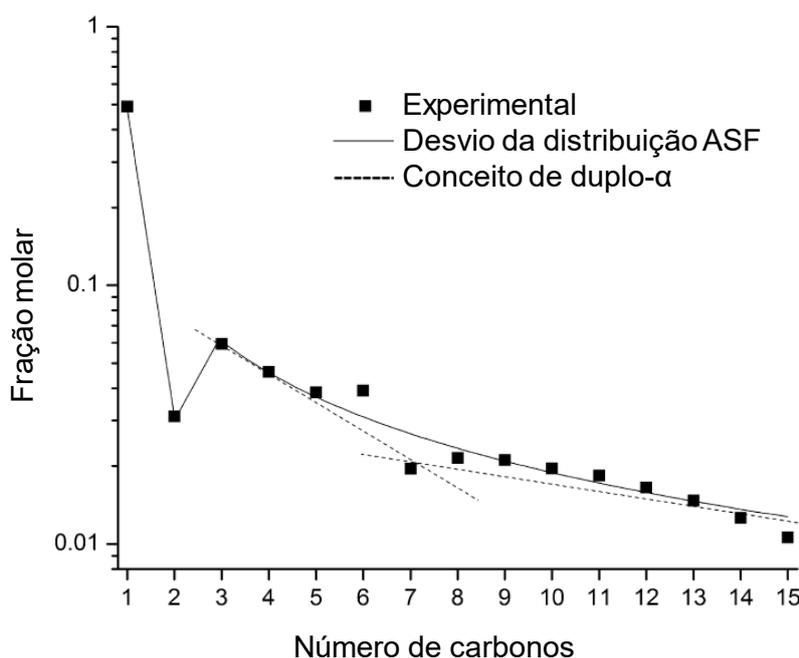


Figura 2.10: Distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch apresentando desvios da distribuição ASF (0,48%Re-25%Co/Al₂O₃, 220 °C, 1,5 MPa e H₂/CO = 2,1) (adaptado de TODIC *et al.*, 2014).

A taxa de dissociação do CO durante a etapa de crescimento das cadeias dos hidrocarbonetos na reação é maior do que a sua taxa de terminação. Conseqüentemente, o seu crescimento apresenta alta sensibilidade à estrutura dos compostos em formação (KRYLOVA, 2014). Assim, o controle da seletividade da reação é um dos maiores desafios da síntese de Fischer-Tropsch, considerando a vasta gama de compostos obtidos. Logo, o desenvolvimento de novos catalisadores mais seletivos à produção de uma faixa específica de hidrocarbonetos pode alavancar o interesse na realização do processo e estimular a utilização dessa rota (ZHANG *et al.*, 2014).

2.2.2.2 Condições reacionais

Diferentes parâmetros, como temperatura, pressão, velocidade espacial e composição da corrente de alimentação, podem afetar a distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch. De forma geral, a probabilidade de formação dos produtos ocorre na seguinte ordem: metano > alcanos > alcenos > compostos oxigenados (GHOGIA *et al.*, 2021; KRYLOVA, 2014).

A pressão do sistema reacional afeta a pressão parcial dos reagentes e, considerando que o CO apresenta uma maior interação com o catalisador, pode-se facilitar a formação de compostos pesados e oxigenados com o aumento da pressão total do sistema. Por outro lado, um aumento na pressão parcial de H₂ gera uma maior propensão à formação de alcanos (KLERK, 2011). A utilização de pressões maiores pode gerar a condensação de hidrocarbonetos, os quais estariam em fase gasosa à pressão atmosférica na superfície dos catalisadores. Este aspecto exerce um papel fundamental na transferência de massa dos reagentes e produtos. Altas pressões também aumentam a conversão do gás de síntese e a produção de água, que pode ser responsável pela oxidação da fase ativa do catalisador (KRYLOVA, 2014).

A temperatura também influencia a distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch, neste caso, podendo ser realizada em baixas temperaturas (LTFT, *Low Temperature Fischer-Tropsch*) ou em altas temperaturas (HTFT, *High Temperature Fischer-Tropsch*). A reação em baixas temperaturas, oscilando em torno de 200-240 °C, se baseia na utilização de catalisadores de ferro ou cobalto e possibilita uma maior produção de ceras. A reação em altas temperaturas, em torno de 300-350 °C, utiliza catalisadores de ferro para produção de gasolina e olefinas. De forma geral, o aumento da temperatura de reação resulta na obtenção de hidrocarbonetos com cadeia mais curta e hidrogenada, os quais podem apresentar maiores níveis de ramificação. Também pode ser observada a formação de produtos secundários, como cetonas e compostos aromáticos. Além disso, considerando o caráter altamente exotérmico da

reação, pode haver problemas de sinterização do catalisador e alta produção de CH₄, caso haja um aquecimento excessivo do material catalítico (DRY, 2002).

O aumento da velocidade espacial reduz as reações secundárias, assim como, a hidrogenação de olefinas e compostos oxigenados. Este efeito está relacionado a diminuição da readsorção de componentes durante o processo e ao menor tempo de contato entre o catalisador e a mistura reacional. Por outro lado, o aumento da razão H₂/CO leva ao aumento das reações de hidrogenação, que conseqüentemente gera a redução da probabilidade de crescimento da cadeia e da seletividade a olefinas e compostos oxigenados (KLERK, 2011). Um resumo de como as condições reacionais podem influenciar a seletividade da síntese de Fischer-Tropsch pode ser encontrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Influência dos parâmetros reacionais sobre a seletividade da síntese de Fischer-Tropsch (adaptado de KLERK, 2011; GAVRILOVIĆ *et al.*, 2021).

Seletividade	Temperatura	Pressão	Velocidade espacial	Razão H₂/CO
Crescimento da cadeia	↓	↑	*	↓
CH ₄	↑	↓	↓	↑
Olefinas	*	*	↑	↓
Oxigenados	*	↑	↑	↓
Aromáticos	↑	*	↓	↓
Conversão do gás de síntese	↑	↑	↓	*

(↑) Aumenta com o aumento do parâmetro. (↓) Diminui com o aumento do parâmetro.

(*) Efeito inconclusivo ou mínimo.

2.3 Catalisadores aplicados na síntese de Fischer-Tropsch

As características e propriedades do catalisador também podem influenciar a distribuição dos produtos na síntese de Fischer-Tropsch. Na reação, utilizam-se, em sua maioria, catalisadores de cobalto, ferro, níquel ou rutênio, visto que, através deles, pode-se exercer um maior controle da seletividade com a potencialização da produção de determinado grupo de hidrocarbonetos (FU e LI, 2015; KRYLOVA, 2014). Entretanto, o rutênio apresenta altos valores no mercado, enquanto o níquel possui uma alta

seletividade a CH_4 . Consequentemente, catalisadores de ferro e cobalto são os mais utilizados na reação (DRY, 2002; TEIMOURI *et al.*, 2021).

2.3.1 Catalisadores de cobalto ou ferro suportados

A utilização de catalisadores de ferro permite o uso de uma faixa de temperatura mais ampla na síntese de Fischer-Tropsch. Há evidências que a fase ativa do catalisador é o carbeto de ferro, formado durante a reação a partir de ferro metálico ou óxido de ferro(II,III) (Fe_3O_4), dependendo da atmosfera utilizada durante a etapa de ativação. Entretanto, diversas fases da espécie podem ser tipicamente encontradas, como $\text{X-Fe}_5\text{C}_2$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, $\epsilon'\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$, Fe_7C_3 e $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. De forma geral, a fase $\text{X-Fe}_5\text{C}_2$ é considerada ativa para a produção de parafinas e olefinas na síntese de Fischer-Tropsch em altas temperaturas, enquanto a fase $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ e o carbeto de ferro amorfo podem ser responsáveis pela formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador (XU e BARTHOLOMEW, 2005; HERRANZ *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2018). A fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, em particular, também já se mostrou ativa na síntese de Fischer-Tropsch em baixas temperaturas (XU *et al.*, 2014). Além disso, os catalisadores de ferro apresentam uma maior atividade à reação de deslocamento gás-água, visto que o carbeto de ferro oxidado durante a síntese forma Fe_3O_4 , o qual catalisa esta reação (CHEN *et al.*, 2018). A maior atuação da reação de deslocamento gás-água limita o aumento da pressão parcial da água formada durante o processo, contribuindo com a conversão do gás de síntese e gerando produtos com maiores teores de CO_2 (KRYLOVA, 2014; FU e LI, 2015). A possibilidade da utilização de menores razões H_2/CO , obtidas pelos processos de produção de gás de síntese a partir de carvão ou biomassa, também é observada com esses catalisadores (DRY, 2002). Além disso, os catalisadores de ferro apresentam uma maior seletividade a olefinas e álcoois, podendo-se obter também alcanos lineares. Uma desvantagem da utilização desses catalisadores é sua rápida desativação (KRYLOVA, 2014; FU e LI, 2015).

Catalisadores de cobalto apresentam alta estabilidade na síntese de Fischer-Tropsch, sendo menos ativos na reação de deslocamento gás-água. Desta forma, a razão H_2/CO tipicamente utilizada é de aproximadamente 2,15 (DRY, 2002). Além disso, também é observada uma maior resistência à desativação pela presença de água e uma maior seletividade a parafinas de cadeia longa (KRYLOVA, 2014; FU e LI, 2015). A fase ativa dos catalisadores de cobalto é o cobalto metálico, que pode possuir estrutura cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC). Estudos mostram que catalisadores de cobalto com uma maior proporção da estrutura HC apresentaram maior atividade do que aqueles com uma maior proporção da estrutura

CFC. Tradicionalmente, a estrutura HC é mais estável no cobalto mássico em temperaturas abaixo de 450 °C e a estrutura CFC é mais estável em partículas com diâmetro menor que 20 nm. Entretanto, partículas de cobalto com diâmetro menor que 10 nm e estrutura HC podem ser obtidas por meio da carburação, seguida de tratamento com H₂, de partículas de cobalto com estrutura CFC (CHEN *et al.*, 2018; DEHGHAN *et al.*, 2011).

Os suportes convencionalmente utilizados em catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch são alumina (Al₂O₃) e sílica (SiO₂). Neste caso, o suporte pode reagir com as espécies de cobalto formando óxidos mistos, como silicatos ou aluminatos de cobalto. Este fenômeno está associado à interação entre as partículas metálicas e o suporte, que pode gerar problemas de diminuição na atividade do catalisador em função da alta temperatura de redução destes compostos mistos. Ainda é possível observar mudanças na estrutura e densidade eletrônica das partículas metálicas em função da interação metal-suporte (FU e LI, 2015; TEIMOURI *et al.*, 2021).

A utilização de suportes à base de carbono pode ser uma solução diante destes problemas, considerando seu comportamento inerte. Assim, além de evitar a formação de óxidos mistos, materiais como nanotubos, nanofibras ou esferas de carbono, apresentam propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas únicas. Pode-se, neste contexto, citar a boa condutividade elétrica, a alta resistência mecânica, a alta área específica e a alta estabilidade térmica (GHOGIA *et al.*, 2021). Vale ressaltar que o controle e variação destas propriedades exercem um efeito direto sobre a atividade do catalisador, sobre a dispersão e sobre o tamanho das partículas ativas. Ainda existe a possibilidade da adição de grupos funcionais a suportes carbonosos, os quais permitem o controle da mobilidade das partículas da fase ativa devido à variação da interação metal-suporte (CHEN *et al.*, 2021; FU e LI, 2015). Além disso, efeitos de confinamento eletrônico gerados pela menor densidade de elétrons no interior de nanotubos de carbono já foram estudados e podem estar relacionados a um aumento da atividade catalítica e a uma modificação na distribuição de produtos na síntese de Fischer-Tropsch (CHEN *et al.*, 2008, 2021).

O tamanho de partícula da fase ativa do catalisador também influencia a síntese de Fischer-Tropsch. De forma geral, a redução do tamanho de partícula gera um aumento na seletividade a metano, e reduções na frequência de reação (TOF, *turnover frequency*) e na seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa (FISCHER *et al.*, 2013). BEZEMER *et al.* (2006) estudaram este efeito em catalisadores de cobalto com tamanho de partícula na faixa de 2,6-27 nm suportados em nanofibras de carbono. Os autores observaram que o TOF se manteve constante em catalisadores com tamanho de partícula entre 6-27 nm nas condições reacionais de 220 °C e 0,1 MPa, e em

catalisadores com tamanho de partícula acima de aproximadamente 8 nm nas condições reacionais de 210 °C e 3,5 MPa. Por outro lado, uma redução do TOF foi relatada nos catalisadores com tamanho de partícula menor que 6 nm e 8 nm nas respectivas condições, como mostra a Figura 2.11.

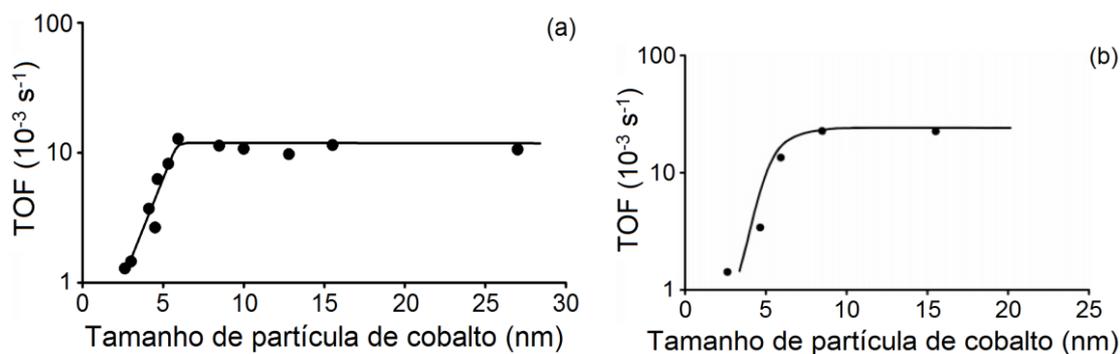


Figura 2.11: Influência do tamanho de partícula de cobalto sobre o TOF nas condições reacionais de (a) 220 °C e 0,1 MPa e (b) 210 °C e 3,5 MPa (adaptado de BEZEMER *et al.*, 2006).

FISCHER *et al.* (2013) relacionaram diferentes efeitos estruturais, eletrônicos ou oxidativos para justificar esta tendência de variação do TOF com o tamanho de partícula na reação. Neste caso, a existência de diferentes sítios e o favorecimento da dissociação de H_2 frente ao CO em catalisadores com diferentes tamanhos de partícula podem ser citados. Além disso, uma maior tendência à desativação do catalisador por meio da reoxidação das partículas com menores diâmetros pela água produzida na reação poderia levar a mudanças na atividade do catalisador (IGLESIA, 1997; VAN STEEN *et al.*, 2005).

DEN BREEJEN *et al.* (2009) também estudaram este fenômeno por meio de análise cinética por traçador isotópico em estado estacionário (SSITKA) e o correlacionaram com o aumento de CO quimissorvido irreversivelmente em átomos de bordas e quinas com número de coordenação baixo (na faixa de 4 - 6) presentes em maior extensão em partículas pequenas. Entretanto, esse fator isoladamente geraria uma redução no TOF em torno de 50%, considerando que a cobertura de sítios ativos por CO adsorvido irreversivelmente corresponderia a aproximadamente 50% da cobertura total da superfície em catalisadores com tamanho de partícula de 2,6 nm. A redução do TOF com a redução do tamanho de partícula observada experimentalmente pelos autores foi 10 vezes maior e estaria relacionada também a uma menor atividade de sítios do tipo terraço em partículas menores que 8 nm. Este fenômeno surge em função da maior quantidade de sítios coordenativamente insaturados em partículas

pequenas, que alterariam as propriedades eletrônicas dos átomos vizinhos, reduzindo a atividade de sítios do tipo terraço nestas partículas.

Além disso, a quebra da ligação C–O durante a síntese de Fischer-Tropsch geralmente ocorre em sítios de borda do tipo B5, possibilitando a formação dos monômeros de carbono responsáveis pelo crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos. Conseqüentemente, variações no valor de TOF podem estar relacionadas à presença deste tipo de sítio, uma vez que eles estão correlacionados à cobertura da superfície do catalisador por intermediários da reação (CH_x) (PESTMAN *et al.*, 2019). Os sítios B5, exibidos na Figura 2.12, estão associados a presença de átomos com número de coordenação iguais a 10 e 11 (AGRAWAL *et al.*, 2018). Assim, sabe-se que partículas pequenas, com tamanho inferior a 6 nm, não possuem esses sítios, nem podem adquiri-los após a reconstrução da sua superfície (PESTMAN *et al.*, 2019).

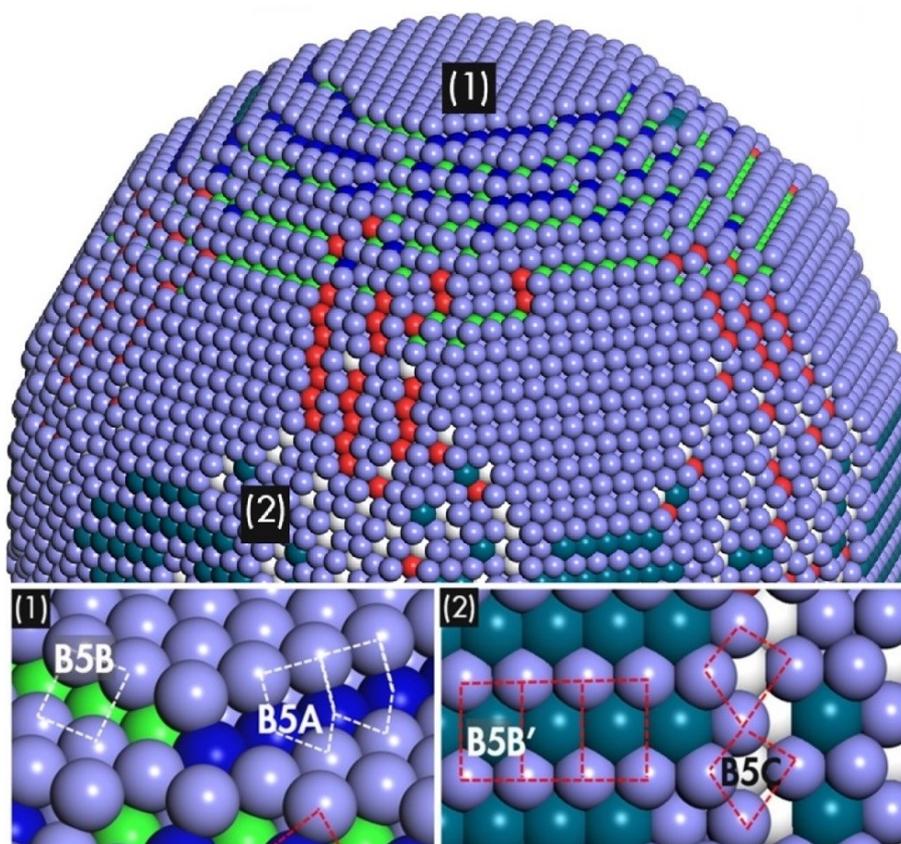


Figura 2.12: Sítios B5 com diferentes morfologias em uma nanopartícula de cobalto com estrutura HC (adaptado de AGRAWAL *et al.*, 2018).

A comparação de diferentes relatos demonstrando a influência do tamanho de partícula da fase ativa de catalisadores de cobalto sobre a atividade da síntese de Fischer-Tropsch pode ser encontrada na Figura 2.13. O comportamento observado predomina na literatura, entretanto a faixa do tamanho de partícula que gera alterações

no desempenho da reação pode ser alterada com a utilização de catalisadores de outras naturezas ou com a utilização de condições reacionais diferentes.

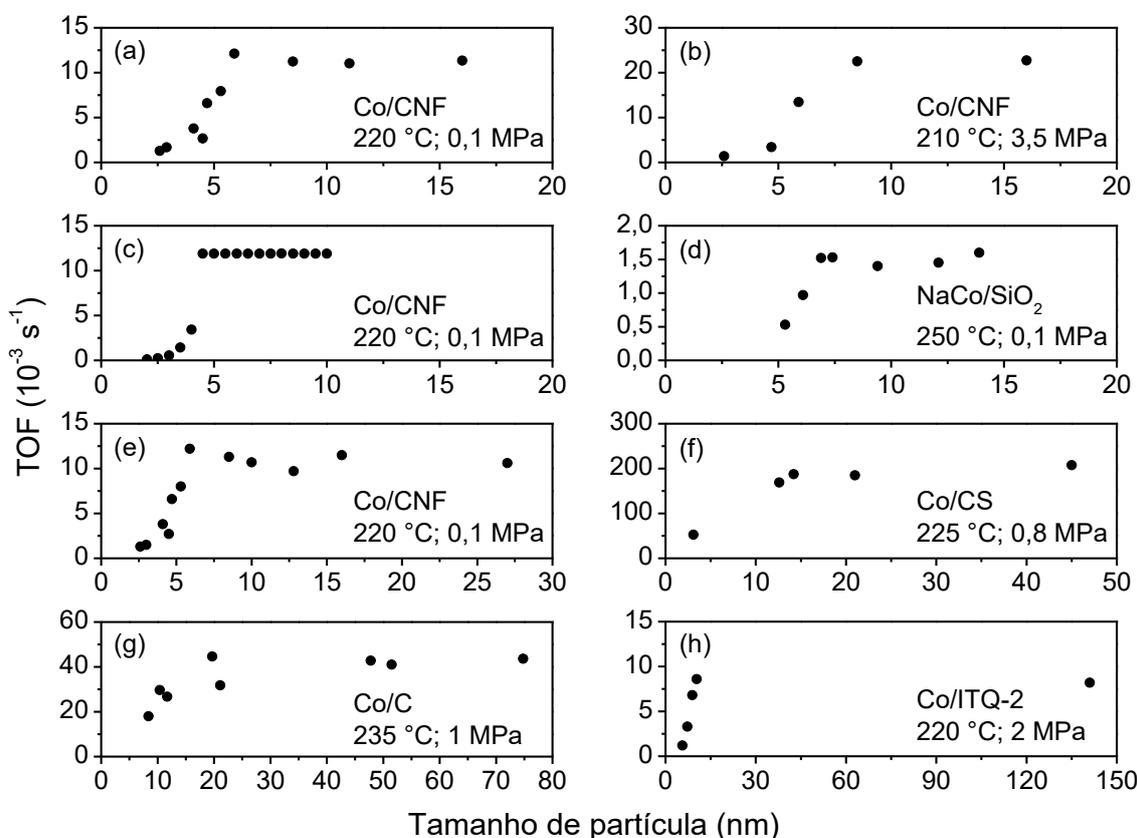


Figura 2.13: Comparação da influência do tamanho de partícula de cobalto sobre o TOF (adaptado de (a) e (b) DEN BREEJEN *et al.*, 2009, (c) DEN BREEJEN *et al.*, 2010, (d) DAI *et al.*, 2019, (e) BEZEMER *et al.*, 2006, (f) XIONG *et al.*, 2011, (g) LUO *et al.*, 2019 e (h) PRIETO *et al.*, 2009).

BEZEMER *et al.* (2006) também observaram um aumento da seletividade a metano e parafinas com a diminuição do tamanho de partícula nos testes realizados a 220 °C e 0,1 MPa (Figura 2.14.a), o que apontou para uma tendência à hidrogenação, confirmada por DEN BREEJEN *et al.* (2009) ao observar uma maior cobertura de hidrogênio em partículas menores que 6 nm. Além disso, um aumento na seletividade a hidrocarbonetos pesados com o aumento do tamanho de partícula foi relatado utilizando as temperaturas de 210 °C e 250 °C a 3,5 MPa (Figura 2.14.b) (BEZEMER *et al.*, 2006). Entretanto, a influência do tamanho de partícula sobre a seletividade se mostra mais complexa, visto que outras tendências também já foram relatadas na literatura. A existência de um tamanho de partícula ótimo em torno de 7-9 nm para maximizar a produção de hidrocarbonetos pesados foi observado por BORG *et al.* (2008) e RANE *et al.* (2012) com catalisadores de cobalto suportado em Al₂O₃ durante reações a 210 °C

e 2 MPa. Por outro lado, uma maior seletividade a hidrocarbonetos leves com o aumento do tamanho de partícula foi relatado com catalisadores de Co@SiO_2 durante reações a 220 °C e 2 MPa por CHENG *et al.* (2018).

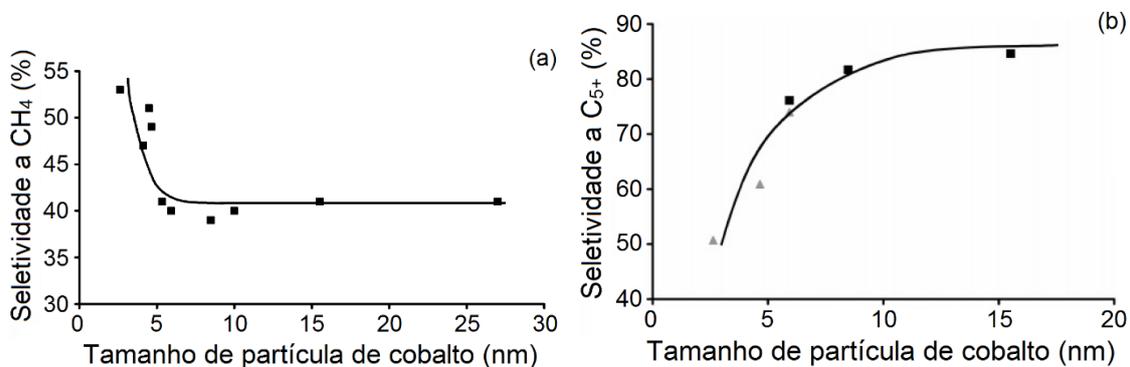


Figura 2.14: Influência do tamanho de partícula de cobalto na seletividade (a) a metano na condição reacional de 220 °C e 0,1 MPa e (b) a hidrocarbonetos C₅₊ nas condições reacionais de (■) 210 °C e 3,5 MPa e (▲) 250 °C e 3,5 MPa (adaptado de BEZEMER *et al.*, 2006).

2.3.2 Desativação de catalisadores

Na literatura, os fenômenos relacionados à desativação de catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch são envenenamento, sinterização, formação de carbono ou carbetos inativos na reação, reoxidação da fase ativa, formação de compostos mistos e reconstrução de superfície (DE SMIT e WECKHUYSEN, 2008; GHOGIA *et al.*, 2021; TSAKOUMIS *et al.*, 2010).

O envenenamento de catalisadores está relacionado à presença de compostos com enxofre, nitrogênio, metais alcalinos ou alcalino-terrosos. No caso dos compostos de enxofre ou nitrogênio, já foram relatados estudos empregando H₂S, NH₃, HCN ou NO_x como contaminante, visto que estas substâncias podem ser encontradas no gás de síntese não purificado (DE SMIT e WECKHUYSEN, 2008; LEVINESS *et al.*, 2011; VISCONTI *et al.*, 2007). Metais alcalinos estão presentes em pequenas quantidades em suportes normalmente utilizados na síntese de Fischer-Tropsch e pequenas quantidades de sódio, potássio, cálcio ou magnésio podem diminuir a atividade do catalisador (BORG *et al.*, 2011).

A sinterização da fase ativa é favorecida pela minimização da energia superficial das partículas, pelo aumento da mobilidade das partículas sobre o suporte em altas temperaturas e pela presença de água, podendo gerar a diminuição da área específica ativa à reação. Além disso, a síntese de Fischer-Tropsch é altamente exotérmica, o que

umenta a possibilidade de sinterização caso haja limitações de transferência de calor no leito catalítico (DE SMIT e WECKHUYSSEN, 2008; TSAKOUMIS *et al.*, 2010). O processo gera perda da atividade catalítica e ocorre pela migração de átomos para partículas maiores, denominada de maturação de Ostwald (KISTAMURTHY *et al.*, 2015), ou pela migração de partículas e coalescência (BIAN *et al.*, 2003).

O processo de sinterização está diretamente relacionado ao tipo de suporte empregado no catalisador, visto que o material pode ter uma interação sobre a fase ativa, estabilizando-a e evitando sua aglomeração. Entretanto, catalisadores com forte interação entre metal-suporte podem apresentar a formação de óxidos mistos, que se reduzem em altas temperaturas, em função da migração de cátions da fase ativa para o suporte. No caso de catalisadores de cobalto, já foi relatada a presença de aluminato de cobalto e silicato de cobalto quando utilizados suportes de alumina (TAVASOLI *et al.*, 2008) e sílica (KABABJI *et al.*, 2009), respectivamente.

Outra função do suporte é garantir uma alta resistência mecânica ao catalisador, particularmente importante para reatores continuamente agitados, de leito fluidizado ou leito de lama. Nestes sistemas, pode ocorrer a perda de material catalítico em função de fratura do catalisador, afetando assim as condições de operação, os processos de separação empregados posteriormente ou contaminando os produtos da reação (TSAKOUMIS *et al.*, 2010). WEI *et al.* (2001) estudaram a resistência mecânica de catalisadores e suportes aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. Os autores observaram o aumento da resistência à fratura dos catalisadores de acordo com a natureza do suporte na seguinte ordem: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$.

A desativação por reoxidação se baseia na existência de H_2O no meio reacional, formada na reação, que pode oxidar as partículas da fase ativa. No caso de catalisadores de cobalto ou ferro, pode ocorrer a oxidação do cobalto metálico ou do carbetto de ferro, que são as fases ativas desses catalisadores, respectivamente (DE SMIT e WECKHUYSSEN, 2008; TSAKOUMIS *et al.*, 2010). Sabe-se que a oxidação de cobalto mássico não é possível nas condições reacionais tipicamente aplicadas na síntese de Fischer-Tropsch. Neste contexto, VAN STEEN *et al.* (2005) relataram que cristalitos esféricos de cobalto com tamanho menor que 4,4 nm podem ser oxidados em condições de temperatura igual a 220 °C e razão entre pressão relativa de H_2O e H_2 menor que 1,5.

TAVASOLI *et al.* (2008) estudaram catalisador de cobalto e rutênio suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na síntese de Fischer-Tropsch operando a 220 °C e 2 MPa, e associaram sua desativação a mudanças na distribuição dos produtos. Os autores apontaram que um decréscimo na produção de metano e um aumento da seletividade a compostos C_{5+} seriam observados em função da oxidação preferencial de partículas com menor

diâmetro no catalisador. Esta interpretação estaria ligada a uma tendência à formação de hidrocarbonetos pesados em catalisadores com partículas da fase ativa com maior diâmetro (BEZEMER *et al.*, 2006).

Considerando que a síntese de Fischer-Tropsch ocorre por meio de reações de polimerização com a adição de unidades de carbono, pode-se observar a formação de diferentes espécies carbonáceas na superfície dos catalisadores, como carbono amorfo e grafite, além de carbeto de cobalto (Co₂C) em catalisadores de cobalto (DUCREUX *et al.*, 1998). A presença dessas espécies gera a reestruturação da superfície dos catalisados e alteração da natureza dos sítios ativos, podendo levar a sua desativação. Além disso, reações secundárias, como a reação de Boudouard (Equação 2.9), podem potencializar a formação de carbono (TSAKOUMIS *et al.*, 2010).

Por outro lado, a produção preferencial de hidrocarbonetos pesados como ceras pode limitar a difusão dos reagentes e produtos da síntese de Fischer-Tropsch. Estes compostos podem se acumular nos poros e na superfície do catalisador, formando espécies mais estáveis após maiores tempos de reação, como carbono polimérico, composto por monômeros de carbono conectados. Estas espécies limitam a taxa de reação, bloqueando poros e, conseqüentemente os sítios ativos do catalisador, conduzindo à sua desativação (MOODLEY *et al.*, 2009).

2.3.3 Catalisadores dos tipos *core-shell* e *yolk-shell*

O processo de sinterização do catalisador durante a síntese de Fischer-Tropsch está diretamente ligado à mobilidade das partículas da fase ativa sobre o suporte e ao caráter exotérmico da reação. O encapsulamento da fase ativa por um material de revestimento permite a formação de uma barreira, que evita a aglomeração ou modificação das partículas. Esses materiais são denominados catalisadores do tipo *core-shell*, quando o núcleo é revestido por uma casca, ou *yolk-shell*, quando o núcleo é revestido por uma casca oca.

Materiais encapsulados com diferentes propriedades químicas e morfológicas já foram aplicados como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. Há relatos envolvendo a utilização de partículas *core-shell* com múltiplos núcleos (CHEN *et al.*, 2020; KARANDIKAR *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2020; ZENG *et al.*, 2013b, 2013c), partículas *core-shell* com morfologia cúbica (CHEN *et al.*, 2020) ou em formato de nanoplacas (XU *et al.*, 2020) e nanocompósitos (CHENG *et al.*, 2018; KRUSE *et al.*, 2015; PŘECH *et al.*, 2020). Além disso, a existência de uma camada encapsulante ao redor da fase ativa no catalisador encapsulado pode levar a modificações na seletividade da reação em comparação com catalisadores suportados. A variação da

natureza, da espessura da camada de revestimento ou de suas propriedades texturais também possibilita modificar a distribuição dos produtos da reação de acordo com a literatura. Na Tabela 2.4, encontra-se uma comparação entre os valores de TOF para catalisadores suportados e encapsulados de cobalto em diferentes condições reacionais da síntese de Fischer-Tropsch.

KRUSE *et al.* (2015) estudaram um catalisador bifuncional composto por partículas de cobalto, com diâmetro em torno de 40 nm, encapsuladas em uma zeólita (ZSM-5), preparadas a partir de um tratamento hidrotérmico de partículas de óxido de cobalto(II,III) (Co_3O_4) encapsuladas em camadas de sílica com aproximadamente 140 nm de espessura. Os resultados demonstraram que o catalisador foi ativo na síntese de Fischer-Tropsch, realizada na faixa de temperatura entre 200 e 250 °C, com uma pressão de 2,1 MPa, uma razão H_2/CO igual a 2 e uma vazão de CO de 0,5 L h^{-1} . Os autores observaram que o sistema $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZSM-5}$ conduziu a uma distribuição de produtos diferente da observada para os catalisadores convencionais, associando essa modificação ao craqueamento das cadeias dos hidrocarbonetos mais pesados durante a sua difusão pela casca de zeólita.

Além da possibilidade de conduzir a uma modificação da distribuição de produtos, a utilização deste tipo de morfologia permite a proteção da partícula ativa, evitando sua aglomeração pela existência do encapsulamento. XIE *et al.* (2015) observaram este efeito em catalisadores de cobalto encapsulado em SiO_2 com carbono depositado nos canais mesoporosos da estrutura. Neste trabalho, o catalisador com carbono apresentou uma maior estabilidade e atividade durante a síntese de Fischer-Tropsch operando nas temperaturas de 230 e 240 °C a 2 MPa com uma razão H_2/CO de 2 e uma velocidade espacial igual a 1000 h^{-1} . Também foi abordado pelos autores como a presença de carbono exerceu um efeito benéfico na estabilização da estrutura de SiO_2 ao evitar o colapso dos mesoporos da estrutura e na seletividade a fração de hidrocarbonetos $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$, devido ao favorecimento da difusão de H_2O e à limitação do crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos por um efeito de restrição espacial gerado pelos poros.

Tabela 2.4: Comparação entre os valores de TOF e seletividade para catalisadores suportados e encapsulados de cobalto em diferentes condições reacionais da síntese de Fischer-Tropsch.

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão H ₂ /CO	Conversão de CO (%)	TOF (10 ⁻² s ⁻¹)	Seletividade (%)		Referência
						CH ₄	C ₅₊	
Co/CNF	210	3,5	2	4,3 – 66	0,14 – 2,26	-	76,1 – 84,6	BEZEMER <i>et al.</i> , 2006
	220	0,1	2	2	0,13 – 1,22	22 – 53	18 – 50	
	250	3,5	2	13 – 84	0,94 – 3,48	-	74,0 – 50,7	
RuCo/γ-Al ₂ O ₃	220	2	2	40	4,2 – 11,8	10,7 – 16,3	69,1 – 80,6	MARTÍNEZ <i>et al.</i> , 2009
Co/SiO ₂	220	2	2	10	0,82	8,7	78,9	PRIETO <i>et al.</i> , 2009
Co/ITQ-2	220	2	2	10	0,12 – 0,86	14,0 – 18,9	61,6 – 68,8	
Co@SiO ₂	210	2	2	22,5 – 35,6	1,1 – 2,5	12,2 – 39,1	35,9 – 73,1	ZENG <i>et al.</i> , 2013c
	230	2	2	54,9 – 91,2	2,7 – 6,4	9,1 – 30,9	42,0 – 78,5	
Co/CNT	220	2	2	16 – 42	2,3 – 7,3	4 – 19	69 – 91	ESCHEMANN <i>et al.</i> , 2015
Co@SiO ₂	220	2	2	77,0 – 84,0	3,9 – 6,5	8,0 – 18,0	67,3 – 84,2	CHENG <i>et al.</i> , 2018
Co/TiO ₂	210	1	2	19,7	1,65	13,5	76,0	
Co/C-TiO ₂	210	1	2	11,4 – 44,8	0,39 – 1,36	8,9 – 13,1	78,9 – 85,2	LIU <i>et al.</i> , 2018
Co/CS	210	1	2	7,6	1,07	10,3	78,9	

(Continuação da Tabela 2.4)

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão H ₂ /CO	Conversão de CO (%)	TOF (10 ⁻² s ⁻¹)	Seletividade (%)		Referência
						CH ₄	C ₅₊	
NaCo/SiO ₂	250	0,1	0,5	2	0,015 – 0,053	8,6 – 19,0	44,1 – 48,7	DAI <i>et al.</i> , 2019
	250	0,1	1	2	0,028 – 0,093	10,7 – 22,7	38,0 – 43,2	
	250	0,1	2	2	0,053 – 0,160	14,9 – 26,8	31,5 – 38,7	
Co/C	235	1	2	4 – 60	1,8 – 4,0	28 – 57	45 – 58	LUO <i>et al.</i> , 2019
Co@SiO ₂	220	2	2	34,1	0,4	17,9	56,4	QIN <i>et al.</i> , 2019
Co@C-SiO ₂	220	2	2	45,6	4,0	5,3	88,9	
Co/SiO ₂	230	2	2	14,7	-	5,7	91,8	CHEN <i>et al.</i> , 2020
Co@C@SiO ₂	230	2	2	12,5 – 14,8	0,230 – 0,975	9,5 – 17,5	74,6 – 85,6	
Co/FM	220	2	2	54	0,69	22	68	GHOGIA <i>et al.</i> , 2020
Co/CNT	220	2	2	38	0,56	14	82	
Co/CNF	220	2	2	20	0,43	0	94	
Co/CNT	220	2	2	23 – 25	6,3 – 19,0	11 – 12	78 – 82	VAN DEELEN <i>et al.</i> , 2020
Co@SiO ₂	220	1	2	31,6 – 37,9	-	23,2 – 33,5	54,2 – 66,0	YANG <i>et al.</i> , 2020
	240	1	2	62,9 – 98,7	5,4 – 11,7	26,1 – 37,1	48,9 – 60,9	

KARANDIKAR *et al.* (2014) apresentaram resultados semelhantes ao compararem o desempenho de catalisadores de cobalto encapsulado em sílica com catalisadores de cobalto suportado em sílica comercial ou mesoporosa (SBA-15). Os autores realizaram a reação na temperatura de 230 °C a 2 MPa com uma proporção molar de H₂/CO/Ar igual a 63,0/31,5/5,5, tendo observado uma maior seletividade a hidrocarbonetos líquidos (C₅ - C₁₈) no catalisador com partículas encapsuladas do que nos catalisadores suportados e um aumento da conversão de CO com o aumento da porosidade da camada de sílica. A variação da distribuição dos produtos foi atribuída a uma redução na probabilidade de reabsorção dos produtos secundários da reação em função da estrutura mesoporosa da casca de sílica, o que pode ter impedido o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos mais pesados.

Nanopartículas de rutênio com diâmetros médios entre 1,2 e 5,5 nm suportadas ou encapsuladas em esferas ocas de carbono foram aplicadas com êxito na síntese de Fischer-Tropsch, realizada por PHAAHLAMOHLAKA *et al.* (2016) em temperaturas de 190, 220 e 250 °C a 1 MPa com uma razão H₂/CO igual a 2. As esferas ocas de carbono, com aproximadamente 20 nm de diâmetro, foram preparadas por dois métodos diferentes, pela deposição química de vapor (CVD) de tolueno ou a partir de resorcinol/formaldeído. O material encapsulado por CVD apresentou baixa área específica (75 m² g⁻¹) e baixo volume de poros com ausência de microporos, enquanto que a amostra encapsulada a partir de resorcinol/formaldeído apresentou microporos e mesoporos, e uma alta área específica (944 m² g⁻¹).

Os autores observaram uma maior conversão de CO e uma maior atividade do catalisador ao empregar as partículas encapsuladas em comparação às suportadas, sendo que o material preparado a partir de resorcinol/formaldeído exibiu os maiores valores de conversão e atividade dentre eles. Estas variações foram atribuídas ao efeito da porosidade dos materiais encapsulados sobre a difusão dos reagentes da reação. Ao contrário do esperado, não ocorreram mudanças nas distribuições de produtos, sendo concluído pelos autores que as estruturas encapsuladas preparadas pelos diferentes métodos não limitaram a formação e difusão dos produtos da reação (PHAAHLAMOHLAKA *et al.*, 2016).

Catalisadores constituídos de partículas de ferro e carbeto de ferro, nas fases α-Fe, θ-Fe₃C e Fe_{15,1}C, com diâmetro entre 6-30 nm encapsuladas em uma camada de carbono com espessura entre 2-5 nm foram preparados e aplicados na síntese de Fischer-Tropsch por LU *et al.* (2017). Nas condições reacionais de 310 °C a 6,9 MPa e com uma velocidade espacial igual a 3000 h⁻¹, os materiais foram ativos e estáveis na reação, apresentando alta seletividade a olefinas, em torno de 45%, fenômeno atribuído à alta temperatura de reação.

PHAAH LAMOHLAKA *et al.* (2018) relataram o uso de catalisadores de cobalto ou cobalto/rutênio suportados em titânia e encapsulados em sílica na reação com temperaturas de 220 e 250 °C a 1 MPa e uma proporção volumétrica de H₂/CO/N₂ de 60:30:10. Os autores observaram comportamento semelhante aos relatados anteriormente, relacionando o aumento da atividade do catalisador à redução da sinterização da fase ativa pela existência da camada de sílica. Observaram também um aumento da seletividade a metano quando a reação foi conduzida a 250 °C e concluíram que a camada de sílica não influenciou a distribuição de produtos da reação.

XU *et al.* (2020) observaram o efeito do aumento da espessura da camada sílica em catalisadores encapsulados de ferro e manganês sobre a seletividade da reação a 320 °C e 2,0 MPa com uma velocidade espacial de 4000 h⁻¹. Neste relato, o encapsulamento da fase ativa com SiO₂ mudou a distribuição de produtos da reação para uma faixa de hidrocarbonetos mais pesados. Esse efeito foi atribuído ao confinamento dos intermediários da reação (C_nH_m) pela camada de SiO₂, prolongando seus tempos de residência e aumentando a reação de acoplamento C–C para a produção de C₅₊. O aumento da espessura da camada de SiO₂ gerou o aumento da seletividade a metano de 7,3% para 15,4% e a redução da seletividade a C₅₊ de 71,8% para 43,3%, apontando para uma tendência ao aumento das reações de hidrogenação e terminação de cadeia e à diminuição da seletividade a olefinas.

Considerando os trabalhos apresentados, é possível observar que a aplicação de partículas *core-shell* e *yolk-shell* como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch é promissora, uma vez que a atividade e a seletividade da reação podem ser alteradas por meio da variação das propriedades das partículas. Assim, o domínio da preparação destes tipos de materiais e o conhecimento de como as condições de preparação influenciam suas propriedades são fundamentais.

2.4 Preparação de partículas *core-shell* e *yolk-shell*

Partículas do tipo *core-shell* são formadas por um núcleo (*core*) estático recoberto por uma casca externa (*shell*). Já as partículas do tipo *yolk-shell* são constituídas por um núcleo móvel no interior de uma casca oca, cuja obtenção parte do encapsulamento das seguintes estruturas, respectivamente: núcleo/camada de sacrifício/casca externa, seguida pela remoção da camada de sacrifício. Desta forma, a diferença básica entre esses tipos de estruturas é a presença de um volume vazio, como apresentado na Figura 2.15 (PURBIA e PARIA, 2015).



Figura 2.15: Ilustração de partículas (a) *core-shell* e (b) *yolk-shell* (adaptado de JIANG *et al.*, 2020).

De acordo com PURBIA e PARIA (2015), algumas vantagens encontradas para a utilização de nanopartículas do tipo *yolk-shell* em comparação com as *core-shell* envolvem os seguintes fatores:

- As nanopartículas *yolk-shell* podem ser preparadas com um mesmo material, visando aumentar a sua área específica;
- A superfície do núcleo das nanopartículas *yolk-shell* não está recoberta, assim uma maior quantidade de sítios e uma maior área específica podem ser obtidas;
- O espaço vazio das nanopartículas *yolk-shell* é adequado para acomodar as moléculas provenientes de reagentes ou produtos de reações;
- A casca externa das nanopartículas *yolk-shell* possui superfícies internas e externas mais ativas;
- O espaço vazio das nanopartículas *yolk-shell* permite a expansão do núcleo.

Antes da preparação de partículas do tipo *yolk-shell*, é interessante determinar a natureza e o método de preparação da casca oca que irá envolvê-las. Podem ser encontrados relatos da preparação de esferas ocas de zircônia (ARNAL *et al.*, 2006; GÜTTEL *et al.*, 2010), de óxido de cobalto (SHI *et al.*, 2012), de sílica (GUO *et al.*, 2009), de carbeto de silício (ZHANG *et al.*, 2006) e de carbono (LIU *et al.*, 2015a) na literatura. O carbono, em particular, apresenta alta estabilidade química em ambientes ácidos e básicos. Além disso, também demonstra uma baixa interação com a fase ativa de catalisadores, evitando a formação de óxidos mistos (LIU *et al.*, 2015a). Consequentemente, a utilização de carbono na catálise ganhou destaque nas últimas décadas (CHEN *et al.*, 2021; GHOGIA *et al.*, 2021).

Esferas ocas de carbono podem ser obtidas pelos métodos *soft-templating* e *hard-templating* de acordo com o tipo de molde (camada de sacrifício) que é empregado para criação do espaço oco (LI *et al.*, 2016). Ambos os métodos podem ser adaptados para a preparação de partículas encapsuladas em carbono do tipo *yolk-shell* mediante

o encapsulamento do núcleo da partícula pelo molde antes da formação da camada de carbono. Neste contexto, observa-se que a aplicação do método *hard-templating* utilizando sílica como molde é frequente, visto que a preparação de nanoesferas de sílica e de partículas encapsuladas em sílica do tipo *core-shell* com propriedades morfológicas e texturais controladas pode ser realizada pelo método de Stöber (SUN *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2020).

Os métodos de preparação de partículas dos tipos *core-shell* e *yolk-shell* variam drasticamente em função da natureza, da morfologia, da estrutura e das propriedades texturais dos materiais. Na literatura, podem ser encontrados diversos relatos da preparação de partículas encapsuladas em sílica ou carbono dos tipos *core-shell* e *yolk-shell*, como descrito na Tabela 2.5, que apresenta brevemente diversas metodologias utilizadas para a obtenção destes materiais. O estudo da preparação desses tipos de materiais é relevante considerando a influência das condições de preparação utilizadas durante o encapsulamento em sílica ou carbono sobre as propriedades morfológicas e texturais das partículas.

Tabela 2.5: Trabalhos da literatura abordando a preparação de partículas encapsuladas em sílica ou carbono dos tipos *core-shell* e *yolk-shell* por meio de diferentes metodologias.

Material	Sequência de métodos	Referência
Nanopartículas de Au encapsuladas em esferas ocas de carbono	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de partículas de Au pela redução de HAuCl_4 com citrato de sódio; 2. Encapsulamento em SiO_2 por meio de tratamento com 3-aminopropil-trimetoxisilano (APS) e SiO_2 ativa; 3. Crescimento da casca de SiO_2 por meio do método de Stöber; 4. Encapsulamento em uma camada mesoporosa de SiO_2 pela adição de tetraetilortosilicato (TEOS) e octadeciltrimetoxisilano (C_{18}TMS); 5. Recobrimento com polímero de divinilbenzeno (DVB) e azobisisobutironitrila (AIBN); 6. Carbonização; 7. Tratamento com ácido fluorídrico (HF) para remoção da SiO_2; 	KIM <i>et al.</i> , 2003
Nanopartículas de Co encapsuladas em SiO_2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Co a partir da redução de cloreto de cobalto (CoCl_2) ou de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ com borohidreto de sódio (NaBH_4); 2. Estabilização das partículas com ácido cítrico ou citrato de sódio; 3. Encapsulamento em SiO_2 por meio de tratamento com APS e TEOS. 	KOBAYASHI <i>et al.</i> , 2003; ASLAM <i>et al.</i> , 2007; BATAIL <i>et al.</i> , 2013; ZHANG <i>et al.</i> , 2015
Nanopartículas de Au encapsuladas em SiO_2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Au pela redução de ácido tetracloroáurico(III) (HAuCl_4) com citrato de sódio; 2. Encapsulamento em SiO_2 pelo método de Stöber com ou sem PVP. 	MINE <i>et al.</i> , 2003; WU <i>et al.</i> , 2011; ZHAO <i>et al.</i> , 2016

(Continuação da Tabela 2.5)

Material	Sequência de métodos	Referência
Nanopartículas de Au encapsuladas em esferas ocas de zircônia (ZrO ₂)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Au pela redução de H₂AuCl₄ com citrato de sódio; 2. Encapsulamento em SiO₂ pelo método de Stöber com o uso de PVP; 3. Encapsulamento em ZrO₂ por meio de tratamento com butóxido de zircônio e surfactante Lutensol AO5; 4. Calcinação; 5. Tratamento com NaOH para remoção da SiO₂. 	ARNAL <i>et al.</i> , 2006; GÜTTEL <i>et al.</i> , 2010
Nanopartículas de Sn encapsuladas em esferas ocas de carbono	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de SiO₂ pelo método de Stöber; 2. Deposição de dióxido de estanho(IV) (SnO₂) por meio de tratamento hidrotérmico de ureia, estanato de sódio (Na₂SnO₃) e nanopartículas de SiO₂; 3. Tratamento com NaOH para remoção da SiO₂ e obtenção de esferas ocas de SnO₂; 4. Encapsulamento em precursores de carbono pelo tratamento hidrotérmico de glucose e das esferas ocas de SnO₂; 5. Aquecimento do material em atmosfera de N₂ para carbonização dos precursores de carbono e redução do SnO₂ para Sn pelo carbono presente no material. 	ZHANG <i>et al.</i> , 2008
Nanopartículas de Co e Pt encapsuladas em SiO ₂	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Co e Pt estabilizadas com PVP a partir da redução de CoCl₂ e ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) com NaBH₄; 2. Encapsulamento em SiO₂ pelo método de Stöber. 	KOBAYASHI <i>et al.</i> , 2009

(Continuação da Tabela 2.5)

Material	Sequência de métodos	Referência
Nanopartículas de Co encapsuladas em SiO ₂	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese de nanopartículas de óxido de cobalto(II) (CoO) pela decomposição térmica de acetilacetato de cobalto(II);2. Encapsulamento em SiO₂ por um processo de microemulsão com o uso de igezal CO-630 (nonilfenol etoxilado), tetrametilortosilicato (TMOS) e C₁₈TMS;3. Redução com H₂ para obtenção das nanopartículas de Co.	PARK <i>et al.</i> , 2011
Nanopartículas de Co ₃ O ₄ encapsuladas em SiO ₂	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese de nanopartículas de Co₃O₄ por tratamento solvotérmico com nitrato de cobalto(II) (Co(NO₃)₂) e polivinilpirrolidona (PVP);2. Encapsulamento em SiO₂ pelo método de Stöber com ou sem o uso de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB);3. Calcinação ou carbonização.	XIE <i>et al.</i> , 2011a, 2011b, 2014, 2015
Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ encapsuladas em SiO ₂	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese de nanopartículas de Fe₃O₄ por meio de aquecimento de cloreto de ferro(III) (FeCl₃) e ácido oleico em N₂;2. Encapsulamento em SiO₂ pelo método de microemulsão reversa com o uso de Igepal CO-520 (nonilfenol etoxilado) e TEOS.	DING <i>et al.</i> , 2012
Nanopartículas de Co e Ni encapsuladas em SiO ₂	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese das nanopartículas de óxidos mistos de Co e Ni por um método de combustão com o uso de Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ e polietilenoglicol;2. Calcinação;3. Encapsulamento em SiO₂ pelo método de Stöber com o uso de CTAB e redução com H₂.	LI <i>et al.</i> , 2012

(Continuação da Tabela 2.5)

Material	Sequência de métodos	Referência
Nanopartículas de Co_3O_4 encapsuladas em esferas ocas de carbono	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de alcóxido de cobalto a partir de acetato de cobalto, etilenoglicol e PVP; 2. Encapsulamento em SiO_2 pelo método de Stöber; 3. Recobrimento das partículas com carbono por meio da polimerização de divinilbenzeno (DVB), seguida de pirólise; 4. Calcinação para obtenção do Co_3O_4 a partir dos produtos da pirólise (Co e carbono) do alcóxido de cobalto; 5. Tratamento com NaOH para remoção da SiO_2. 	ZHAN <i>et al.</i> , 2012
Nanopartículas de Au encapsuladas em esferas ocas de carbono	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Au pela redução de HAuCl_4 por citrato de sódio; 2. Encapsulamento em SiO_2 pelo método de Stöber com o uso de PVP; 3. Encapsulamento em polímero de resorcinol-formaldeído com o uso de CTAB; 4. Carbonização; 5. Tratamento com NaOH para remoção da SiO_2. 	FANG <i>et al.</i> , 2013
Nanopartículas de Ag encapsuladas em SiO_2 ou em carbono e SiO_2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Ag pela redução de nitrato de prata (AgNO_3) por formaldeído, simultaneamente ao encapsulamento das partículas em polímero de resorcinol-formaldeído com o uso de CTAB e do polímero F127 $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ (EO: óxido de etileno, PO: óxido de propileno); 2. Tratamento hidrotérmico do polímero de resorcinol-formaldeído; 3. Encapsulamento em SiO_2 pelo método de Stöber, seguido de calcinação ou carbonização. 	YANG <i>et al.</i> , 2013

(Continuação da Tabela 2.5)

Material	Sequência de métodos	Referência
Nanopartículas de Co encapsuladas em SiO ₂	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Co₃O₄ estabilizadas com PVP a partir de um processo de oxidação de Co(NO₃)₂ com HMT e peróxido de hidrogênio (H₂O₂); 2. Encapsulamento em SiO₂ com o uso de TEOS; 3. Calcinação; 4. Redução com H₂; 	ZENG <i>et al.</i> , 2013a
Nanopartículas de Pt ou Pt e Co encapsuladas em esferas ocas de carbono	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Pt encapsuladas em esferas ocas de polímero pelo tratamento hidrotérmico de ácido 2,4-dihidroxibenzoico (DA), hexametilenotetramina (HMT), oleato de sódio (SO), P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) e K₂PtCl₄; 2. Carbonização das partículas para obtenção das nanopartículas de Pt encapsuladas em esferas ocas de carbono; 3. Síntese de nanopartículas de Pt e Co encapsuladas em esferas ocas de carbono pelo tratamento das partículas de Pt encapsuladas em polímero com hidróxido de amônio (NH₄OH) e Co(NO₃)₂; 4. Pirólise e passivação. 	WANG <i>et al.</i> , 2014
Nanopartículas de Ni encapsuladas em esferas ocas de carbono	<ol style="list-style-type: none"> 1. Síntese de nanopartículas de Ni encapsuladas em esferas ocas de carbono por meio de tratamento hidrotérmico de sulfato de níquel(II) (NiSO₄), glucose e dodecil sulfato de sódio (SDS); 2. Carbonização. 	CHATTOPADHYAY <i>et al.</i> , 2015

(Continuação da Tabela 2.5)

Material	Sequência de métodos	Referência
Nanopartículas de Ag ou Au encapsuladas em esferas ocas de SiO ₂	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese de nanopartículas de Ag ou Au estabilizadas com CTAB pela redução de AgNO₃ ou HAuCl₄, respectivamente, com formaldeído;2. Encapsulamento em SiO₂ pelo tratamento das partículas com NaOH, TEOS e APS;3. Remoção do CTAB por meio de tratamento com nitrato de amônio.	CHEN <i>et al.</i> , 2015
Ge encapsulado em esferas ocas de carbono	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese de nanopartículas de SiO₂ pelo método de Stöber;2. Encapsulamento em polímero de resorcinol-formaldeído com o uso de CTAB;3. Carbonização;4. Tratamento com NaOH para remoção da SiO₂;5. Introdução de etóxido de germânio no interior das esferas ocas de carbono com uso de vácuo;6. Redução com H₂ para obtenção do Ge.	LI <i>et al.</i> , 2015
Nanopartículas de Ag, Au, Pt ou Pd encapsuladas em carbono	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese de nanopartículas de Ag, Au, Pt ou Pd pela redução de AgNO₃, tetracloroaurato(III) de potássio (KAuCl₄), tetracloroplatinato(II) de potássio (K₂PtCl₄) ou tetracloropaladato(II) de sódio (Na₂PdCl₄), respectivamente, com formaldeído;2. Encapsulamento em polímero de resorcinol-formaldeído;3. Carbonização.	YANG <i>et al.</i> , 2015

(Continuação da Tabela 2.5)

Material	Sequência de métodos	Referência
Nanopartículas de Ru encapsuladas em esferas ocas de carbono	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese de nanopartículas de SiO₂ pelo método de Stöber;2. Encapsulamento em SiO₂ mesoporosa com o uso de CTAB e TEOS;3. Calcinação;4. Precipitação-deposição de Ru a partir de ureia e cloreto de rutênio(III) (RuCl₃) sobre as partículas de SiO₂;5. Recobrimento do material com polímero de resorcinol-formaldeído pelo uso de TEOS e CTAB;6. Carbonização ou CVD de tolueno;7. Tratamento com HF para remoção da SiO₂.	PHAAHLAMOHLAKA <i>et al.</i> , 2016
Nanopartículas de óxido de níquel (NiO) encapsuladas em carbono	<ol style="list-style-type: none">1. Síntese de nanopartículas de SiO₂ pelo método de Stöber;2. Tratamento hidrotérmico das partículas de SiO₂ e nitrato de níquel(II) (Ni(NO₃)₂);3. Encapsulamento em polímero de resorcinol-formaldeído;4. Tratamento hidrotérmico;5. Carbonização;6. Tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) para remoção da SiO₂.	LIU <i>et al.</i> , 2017

2.4.1 Partículas *core-shell*: encapsulamento em sílica

A preparação de nanopartículas encapsuladas em sílica do tipo *core-shell* pode ser dividida em duas etapas:

1. Preparação das nanopartículas;
2. Encapsulamento em sílica.

As nanopartículas podem ser preparadas pelos métodos de redução, sol-gel, decomposição térmica ou solvotérmico. A utilização de agentes estabilizantes é essencial para evitar a aglomeração das partículas durante a preparação, além disso, eles também permitem o controle da morfologia do material. A estabilização das nanopartículas pode ser eletrostática ou estérica. A estabilização eletrostática ocorre a partir de íons em solução que formam de uma dupla camada elétrica ao redor das nanopartículas, impedindo sua aglomeração. A estabilização estérica ocorre por meio da adsorção de polímeros ou surfactantes na superfície das nanopartículas, formando uma camada protetora ao seu redor (PACHÓN e ROTHENBERG, 2008; POLTE, 2015).

As técnicas clássicas para encapsulamento em sílica envolvem, dentre outros, o método de Stöber com o uso de tetraetilortosilicato (TEOS) (STÖBER *et al.*, 1968), o uso de silicato de sódio (ZHANG *et al.*, 2011) ou a aplicação de silanos como agentes de acoplamento (LIZ-MARZÁN *et al.*, 1996). Existem outros processos de encapsulamento de partículas que se baseiam na formação de microemulsões ou na utilização de polímeros e surfactantes (GUERRERO-MARTÍNEZ *et al.*, 2010). O método de Stöber aliado à utilização de silanos ou polímeros é um dos mais encontrados na literatura por permitir a estabilização das nanopartículas e criação de sítios para a deposição da sílica.

O método de encapsulamento depende das propriedades e do estado de oxidação das nanopartículas sintetizadas. Os artigos abordando a preparação de nanopartículas de ouro encapsuladas em sílica (Au@SiO₂) predominam na literatura, sendo também encontrados relatos da preparação de sistemas contendo prata e cobalto. Nestes casos, o método empregado para a preparação das nanopartículas se baseia na redução do precursor do metal com citrato de sódio ou borohidreto de sódio. Nesta etapa, os íons citrato também se adsorvem às nanopartículas, formando uma camada que as estabiliza por meio de repulsão eletrostática e estérica, garantindo que não ocorra aglomeração (LIZ-MARZÁN *et al.*, 1996; PARK e SHUMAKER-PARRY, 2014).

O ouro tem pouca afinidade com a sílica por não formar uma película de óxido em solução e pela presença de ácidos carboxílicos adsorvidos na sua superfície, tornando-a vitreofóbica (LIZ-MARZÁN *et al.*, 1996). Assim, não é possível realizar o encapsulamento sem a adição de um agente de acoplamento, já que a superfície das nanopartículas deve possuir sítios de nucleação para o crescimento do revestimento de sílica (LIZ-MARZÁN *et al.*, 1996; NANN *et al.*, 2005). Tais agentes podem ser silanos, como o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPS) e o 3-aminopropil-trimetoxissilano (APS), ou polímeros, como a polivinilpirrolidona (PVP) (ZHANG *et al.*, 2011).

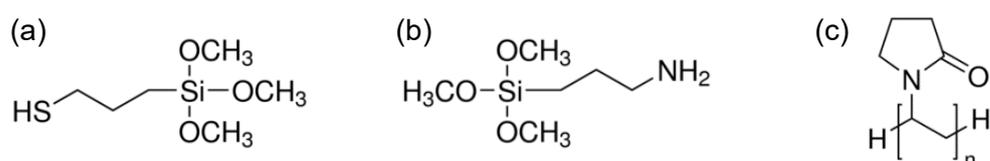


Figura 2.16: Agentes de acoplamento empregados na preparação de nanopartículas: (a) mercaptopropiltrimetoxissilano (MPS), (b) 3-aminopropil-trimetoxissilano (APS) e (c) polivinilpirrolidona (PVP).

No caso dos silanos, o grupo silanol presente no composto se adsorve à superfície das nanopartículas metálicas pela sua interação com os íons citrato adsorvidos à partícula, passando assim a agir como sítios de nucleação para a sílica (LIZ-MARZÁN *et al.*, 1996).

Já o polímero PVP, que também age como um agente estabilizante, se adsorve facilmente às partículas coloidais, permitindo a síntese da camada de sílica, por ser um polímero anfifílico com a presença do grupo polar amida e dos grupos apolares metileno e metino na sua estrutura molecular. Suas propriedades estabilizantes provêm da geração de forças repulsivas originadas pelo efeito estérico da presença de suas cadeias de carbono hidrofóbicas no solvente. Este polímero já foi utilizado na síntese de diferentes materiais, como ouro, prata, ferro, óxido de ferro, titânia, alumina, poliestireno, sílica e grafite (GRAF *et al.*, 2003; KOCZKUR *et al.*, 2015).

A síntese de nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica também já foi relatada na literatura. Normalmente, a preparação de esferas com alta uniformidade é obtida por meio de procedimentos que geram uma baixa produção do material. Como nos relatos de KOBAYASHI *et al.* (2003), que prepararam nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica (Co@SiO₂) com um único núcleo pelos métodos de redução e de Stöber com a utilização de APS, e de BATAIL *et al.* (2013), que reproduziram o método obtendo 30 mg de produto final. Por outro lado, o grupo de Xie sintetizou com sucesso nanopartículas de óxido de cobalto(II,III) encapsuladas em sílica (Co₃O₄@SiO₂)

em maior escala pelos métodos solvotérmico e de Stöber, utilizando PVP como agente estabilizante (XIE *et al.*, 2011a, 2011b, 2014, 2015).

O método solvotérmico é realizado em um recipiente de reação fechado, induzindo a decomposição ou reações químicas entre os precursores da partícula na presença de um solvente em uma temperatura superior à sua temperatura de ebulição (DEMAZEAU, 2010). O processo de cristalização gerado por esse método pode ser dividido nas etapas de nucleação dos cristais e crescimento. A nucleação ocorre quando a solubilidade do soluto excede o seu limite na solução, que se torna supersaturada, gerando sua precipitação e a formação de *clusters*. Após a nucleação, os cristais crescem pela incorporação de unidades de crescimento. O controle do tamanho de partícula e morfologia dos produtos pode ser realizado pelo ajuste das condições reacionais. Parâmetros, como temperatura, pH, concentrações dos reagentes e aditivos (polímeros ou surfactantes), afetam as taxas de nucleação e crescimento dependentes da supersaturação das espécies no meio (LIA *et al.*, 2015).

O método de Stöber decorre de reações de hidrólise e condensação de alcoxissilanos, como TEOS, em uma mistura de água e álcool, sendo amônia empregada como catalisador da reação. A partir do método é possível realizar o encapsulamento de nanopartículas em sílica ou a preparação de nanopartículas esféricas de sílica (NOZAWA *et al.*, 2005). Os mecanismos de hidrólise e condensação do TEOS em meio básico encontram-se nas Figuras 2.17 e 2.18, respectivamente. A etapa de hidrólise envolve a substituição nucleofílica do grupo etoxi (Si—OR) pelo grupo silanol (—Si—OH). Em seguida, os grupos silanol dos monômeros ou oligômeros da sílica se condensam para formar uma ligação siloxano (Si—O—Si) (GHIMIRE e JARONIEC, 2021).

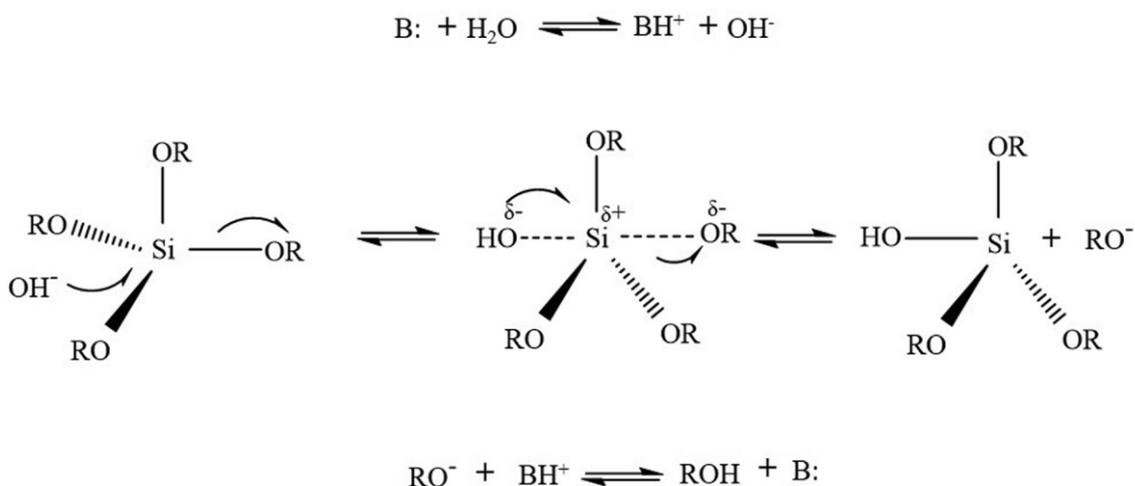


Figura 2.17: Mecanismo de hidrólise do TEOS catalisado pela base (B:) (adaptado de GHIMIRE e JARONIEC, 2021).

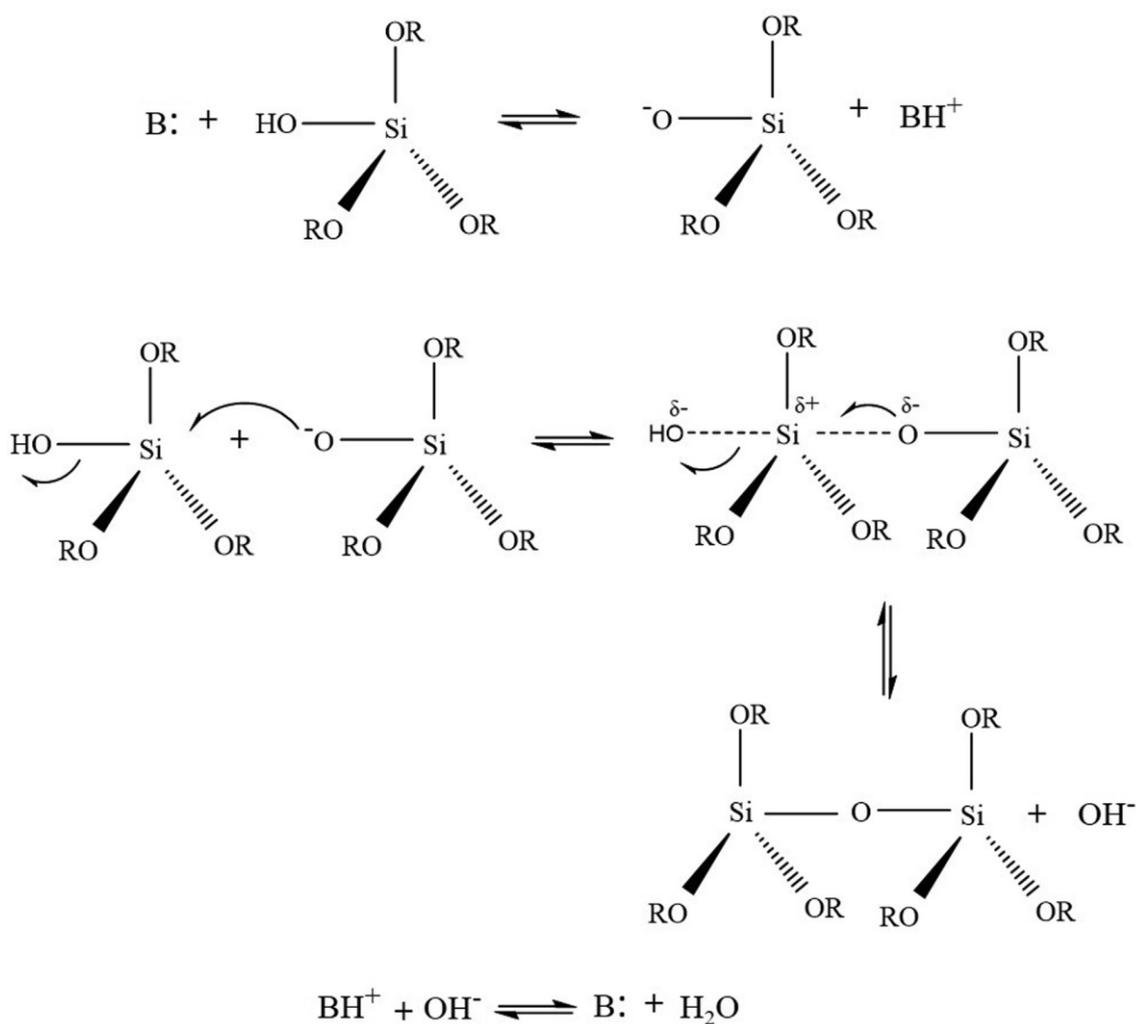


Figura 2.18: Mecanismo de condensação do TEOS catalisado pela base (B:) (adaptado de GHIMIRE e JARONIEC, 2021).

Na literatura, existem dois modelos principais que descrevem o processo de formação de partículas de sílica pelo método de Stöber:

- Modelo de crescimento por adição;
- Modelo de crescimento por agregação.

O primeiro propõe que a etapa de nucleação ocorre quando o limite de supersaturação no meio é excedido e que o crescimento das partículas acontece por meio da condensação de ácido silícico na superfície dos núcleos. Por outro lado, o modelo de crescimento por agregação envolve o agrupamento controlado de nanopartículas de sílica geradas pela hidrólise do alcoxissilano. Neste caso, vale lembrar que haveria um limite de tamanho de partícula, no qual o crescimento por

agregação termina, devido ao fato das subpartículas não conseguirem ultrapassar a barreira de repulsão eletrostática em torno da partícula em crescimento, formando partículas com menor diâmetro. Além disso, estes mecanismos podem se modificar em um estágio mais avançado do processo, posterior à hidrólise do alcoxissilano, onde as partículas cresceriam unicamente em função da condensação de silicatos (MASALOV *et al.*, 2011).

MASALOV *et al.* (2011) propuseram um mecanismo para o crescimento multiestágio de partículas de sílica (Figura 2.19). Inicialmente, monômeros de ácido silícico seriam gerados pelas reações de hidrólise e condensação do alcoxissilano e sofreriam polimerização. Assim, moléculas de baixa massa molecular seriam formadas, seguida pela formação de moléculas de alta massa molecular, que se colapsariam dando origem a núcleos com 1-2 nm de diâmetro. Estes núcleos cresceriam até o tamanho crítico de 5-7 nm em função da ligação de monômeros de sílica à sua superfície e se agregariam formando partículas primárias de sílica, que continuariam crescendo até que concentração de sílica fosse menor que o valor de supersaturação para nucleação. Com a redução da concentração do alcoxissilano e dos produtos intermediários da hidrólise, o número de partículas primárias formadas com o tempo diminuiria e os monômeros passariam a se juntar à partícula, concluindo a etapa de crescimento com a formação de uma camada externa densa de sílica.

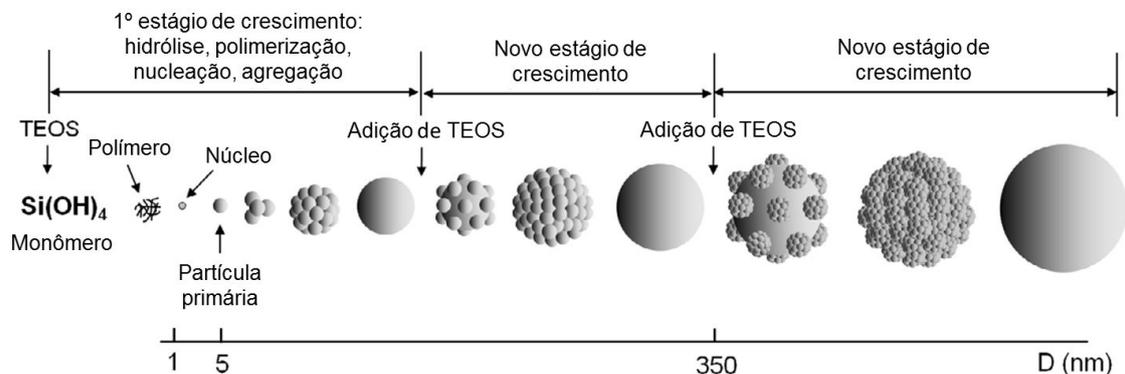


Figura 2.19: Esquema do crescimento de partículas de sílica pelo mecanismo multiestágio (adaptado de MASALOV *et al.*, 2011).

A adição de uma nova quantidade do alcoxissilano permitiria a continuação do crescimento da partícula pelo mecanismo anterior, até que ela atinja o tamanho crítico de 350-370 nm, em que ocorreria a formação de uma camada elétrica com potencial suficiente para impedir a incorporação de partículas primárias. Então, estas partículas passariam a se agregar a partículas recém-formadas até que o tamanho de 30-40 nm fosse alcançado, momento no qual elas conseguiriam ultrapassar a camada elétrica e

se juntar a partícula inicial. No estágio final do crescimento, ocorreria a diminuição da formação de partículas no meio, logo as moléculas hidrolisadas e as partículas primárias restantes formariam novamente uma camada de sílica no exterior da partícula. Assim, todo este processo originaria uma partícula com diferentes densidades e sistemas de poros (MASALOV *et al.*, 2011).

O controle das propriedades das partículas de sílica preparadas pelo método de Stöber depende do ajuste dos parâmetros da reação. A concentração do alcoxissilano, de amônia, de água, do solvente, a temperatura, o tempo de reação e a vazão de adição do alcoxissilano são os fatores que podem afetar o material de maneira mais efetiva. Na literatura, são encontrados relatos da preparação de partículas de sílica com diâmetros de 21 nm até 2200 nm por meio da variação destes parâmetros no método de Stöber (MASALOV *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2006).

Os autores BOGUSH *et al.* (1988), RAO *et al.* (2005) e WANG *et al.* (2006) relataram que aumentos na concentração de TEOS e amônia favoreceram a obtenção de partículas maiores de sílica. WANG *et al.* (2010) observaram que o uso de concentrações de TEOS na faixa de 0,22-0,52 M e isopropanol como solvente geraram partículas com distribuição de tamanho bimodal. A coagulação das partículas de sílica foi observada quando uma concentração de TEOS igual a 1,24 M foi utilizada. Mesmo assim, os pesquisadores sintetizaram com sucesso partículas com diâmetro na faixa de 920-940 nm com a concentração de 1,24 M de TEOS na temperatura de 5 °C, tal coagulação só foi observada quando a síntese foi realizada em 20 °C. A temperatura mais baixa diminuiu a taxa das reações da hidrólise e condensação de TEOS e as vibrações dos oligômeros, evitando a aglomeração das partículas. Por outro lado, MASALOV *et al.* (2011) prepararam partículas ainda maiores com diâmetro de 2200 nm pela aplicação de um crescimento em multiestágios com a realização de adições de TEOS sucessivas. Este tipo de técnica costuma ser aplicada para a preparação de partículas em escala micrométrica para evitar a nucleação de novas partículas e a obtenção de uma distribuição de tamanho multimodal.

Outra alternativa seria a aplicação de um processo de preparação semi-batelada com a adição contínua de TEOS, em que a variação deste parâmetro apresenta um efeito sobre o tamanho de partícula, forma e distribuição de diâmetro. NOZAWA *et al.* (2005) estudaram a utilização das vazões 0,005; 0,05 e 0,5 mL min⁻¹ de TEOS, além de simular um sistema em batelada com a vazão de 18 mL min⁻¹. Os autores observaram que valores menores de vazão geram partículas de sílica maiores e com grande tendência a uma distribuição unimodal. Nas preparações com as vazões 0,005; 0,05 e 0,5 mL min⁻¹, obtiveram-se partícula com tamanho de 1820, 1330 e 635 nm, respectivamente. No caso da vazão de 18 mL min⁻¹, as partículas obtidas possuíam

tamanhos na faixa de 20-600 nm. Este resultado foi justificado pela redução do período de nucleação e por um melhor controle da velocidade de reação nos sistemas com menor vazão de TEOS, visto que este reagente limitante.

2.4.2 Partículas *yolk-shell*: encapsulamento em carbono

A preparação de partículas encapsuladas em carbono do tipo *yolk-shell* pode ser realizada pelos métodos *soft-templating* e *hard-templating*, considerando os diferentes tipos de molde que podem ser empregados para criação do espaço oco. Estes métodos se baseiam no encapsulamento do núcleo da partícula pelo molde, que é removido posteriormente (XIONG *et al.*, 2020).

O método *soft-templating* utiliza surfactantes ou aditivos orgânicos, como dodecil sulfato de sódio, P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀), oleato de sódio ou trioctilamina, para a obtenção de micelas ou emulsões que agem como um molde do espaço oco da partícula de carbono. Neste caso, os precursores do carbono formam uma rede polimérica esférica ao redor do molde. Uma etapa final de carbonização é responsável pela decomposição do molde e pela formação de uma estrutura oca de carbono a partir da rede polimérica (LI *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2012).

No método *hard-templating*, os precursores de carbono são depositados sobre partículas rígidas que tem o papel de molde do espaço oco das partículas. Conseqüentemente, suas propriedades texturais e morfológicas podem ser ajustadas a partir das características do molde. Esferas de sílica, de poliestireno ou de natureza metálica são exemplos de partículas utilizadas como molde neste método. Após a carbonização dos precursores de carbono, é necessária a realização de um tratamento ácido ou básico quando sílica é utilizada, podendo ser utilizado ácido fluorídrico (HF) ou hidróxido de sódio (NaOH), respectivamente, para sua remoção (ARNAL *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2012).

Dentre os precursores de carbono empregados, pode-se citar a sacarose, glicose, dopamina ou resinas fenólicas (LIU *et al.*, 2015a). As resinas fenólicas obtidas a partir de resorcinol e formaldeído, em particular, são usadas com frequência por apresentarem alta estabilidade térmica e alta produção de carbono após o processo de carbonização. Além disso, a formação destas resinas ocorre de forma análoga à formação de sílica pelo método de Stöber, possibilitando a associação dos métodos para a produção de partículas com diferentes propriedades morfológicas e texturais (LIU *et al.*, 2011; LU *et al.*, 2012).

O mecanismo de polimerização entre resorcinol e formaldeído ocorre a partir da desprotonação do resorcinol em meio básico. O ânion formado é mais reativo à adição

de formaldeído, permitindo a formação de derivados com o grupamento hidroximetil ($-\text{CH}_2\text{OH}$), como mostra a Figura 2.20. Na presença do H^+ , as hidroxilas dos grupamentos hidroximetil são removidas, formando o cátion benzílico. Este cátion sofre uma reação eletrofílica com o anel aromático de outra molécula, conectando-os por meio de uma ponte metileno ($-\text{CH}_2-$) ou metileno-éter ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$). Esta reação de condensação ocorre sucessivamente para formar o polímero, como exibido da Figura 2.21 (LIN e RITTER, 1997; AL-MUHTASEB e RITTER, 2003).

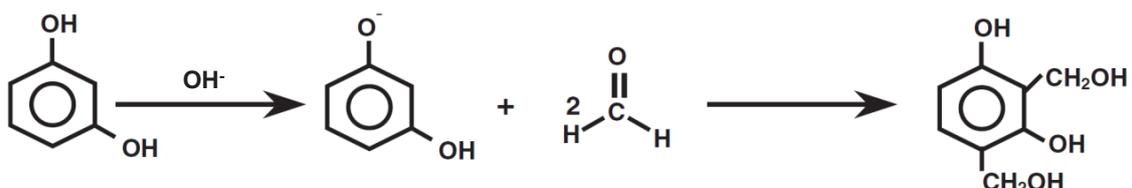


Figura 2.20: Reação de adição do mecanismo de polimerização entre resorcinol e formaldeído (adaptado de LIN e RITTER, 1997; AL-MUHTASEB e RITTER, 2003).

MEZZAVILLA *et al.* (2015) prepararam esferas ocas de carbono pelo método *hard-templating* a partir do encapsulamento de esferas de sílica em um compósito carbono/sílica preparado com o uso de resorcinol, formaldeído e TEOS. Esta técnica baseou-se na deposição de uma camada polímero/sílica sobre as partículas de sílica preparadas pelo método de Stöber. A resina fenólica foi formada a partir da polimerização entre resorcinol e formaldeído, fontes de carbono, enquanto a sílica é obtida pela condensação de TEOS assistida pelo surfactante cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC). Após esta etapa, o material foi submetido a um tratamento hidrotérmico (TH) e a uma etapa de carbonização em atmosfera inerte. A sílica foi removida por meio de um tratamento com ácido fluorídrico em seguida.

Outros autores também relataram a aplicação de um tratamento hidrotérmico durante a preparação de resinas de resorcinol e formaldeído (LIU *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2015). MEZZAVILLA *et al.* (2015) compararam esferas ocas de carbono preparadas sem e com a realização de tratamento hidrotérmico nas temperaturas de 100, 120 e 150 °C. A amostra obtida sem o tratamento apresentou o menor diâmetro médio de poros (< 2 nm), que aumentou progressivamente com a elevação de temperatura do tratamento para os valores de 3,8; 7,3 e 13,9 nm, respectivamente. De acordo com os autores, a realização do tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas permitiu modificar as propriedades texturais das esferas de carbono sem alterar seu tamanho e morfologia a partir do aumento das partículas primárias de sílica, formadas durante a preparação, com a temperatura. Isso mostrou que a estrutura de

sílica formada durante a condensação tem como função preservar e controlar a mesoporosidade da camada de carbono, além de reduzir seu encolhimento durante a etapa de carbonização.

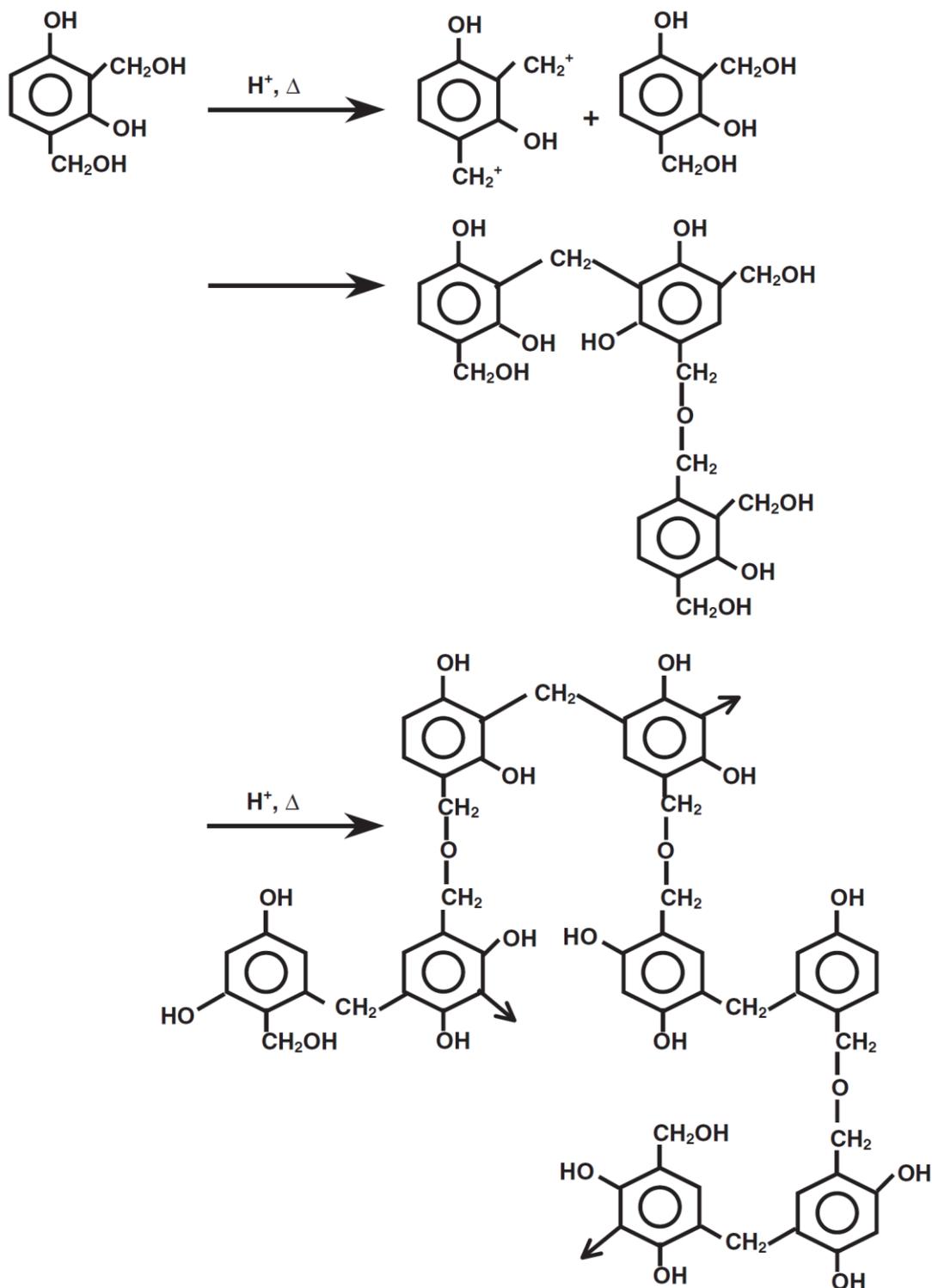


Figura 2.21: Reações de condensação do mecanismo de polimerização entre resorcinol e formaldeído (adaptado de LIN e RITTER, 1997; AL-MUHTASEB e RITTER, 2003).

Assim, MEZZAVILLA *et al.* (2015) propuseram o mecanismo ilustrado na Figura 2.22 para a formação da camada do compósito carbono/sílica preparado com o uso de resorcinol, formaldeído e TEOS. Inicialmente, TEOS seria rapidamente hidrolisado para formar silicatos carregados negativamente, enquanto o formaldeído reagiria com o resorcinol. Os produtos destas reações poderiam interagir de forma eletrostática com o cátion de CTAC carregado positivamente, cuja concentração encontra-se abaixo da concentração micelar crítica (CMC) (Figura 2.22.1). O CTAC e os oligômeros de silicato-resorcinol interligados se difundiriam para a superfície das esferas de sílica devido à interação eletrostática com os cátions NH_4^+ que a cobrem, formando uma casca de polímero/sílica bifásica homogênea após a condensação dos oligômeros (Figura 2.22.2). Após a realização do tratamento hidrotérmico (TH), a camada se reconstrói em função da sinterização da sílica (Figura 2.22.3) (MEZZAVILLA *et al.*, 2015).

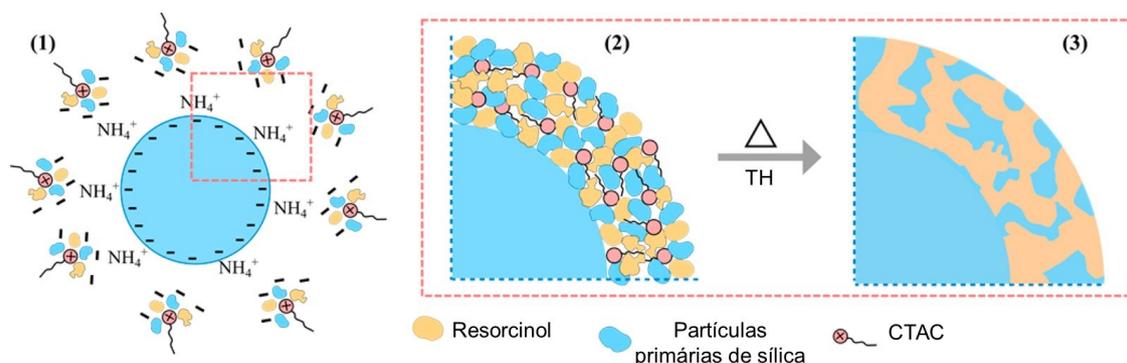


Figura 2.22: Mecanismo de formação da resina de resorcinol e formaldeído assistida por TEOS (adaptado de MEZZAVILLA *et al.*, 2015).

FANG *et al.* (2013) também prepararam esferas ocas de carbono pela formação de resina a partir de resorcinol e formaldeído sem a adição de TEOS. Foi estudado o efeito da presença do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) no material, visto que os autores não conseguiram preparar a camada polimérica sem a sua adição. Assim, foi proposto que o surfactante tem a função de promover a polimerização do formaldeído e resorcinol em baixas concentrações e induzir a deposição da resina formada pelo resorcinol e formaldeído na superfície da sílica. O material preparado possuía características microporosas, demonstrando que a ausência da adição de TEOS durante a preparação pode ter afetado suas propriedades texturais, o que está de acordo com as colocações de MEZZAVILLA *et al.* (2015) sobre o papel da formação de sílica juntamente à camada do polímero.

Diante do exposto, é observado que os trabalhos que estudam a formação de partículas com camadas ocas de carbono visam a preparação de esferas ocas de carbono em detrimento de partículas encapsuladas em carbono do tipo *yolk-shell* predominantemente. A utilização de partículas *core-shell*, em particular, como molde na preparação de partículas *yolk-shell* é muito interessante, considerando a possibilidade do encapsulamento de um único núcleo em uma casca oca e da variação do tamanho do espaço oco da partícula. Esta estrutura seria singular para a obtenção de uma única partícula de cobalto encapsulada, considerando a possibilidade da aplicação deste tipo de material como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. Na literatura, há relatos da preparação de partículas *core-shell* esféricas e concêntricas, compostas por uma única nanopartícula de cobalto encapsulada em uma camada de sílica, havendo também relatos da variação da espessura da casca encapsulante por meio do ajuste das condições de preparação. Entretanto, não foram encontrados estudos da preparação de partículas encapsuladas em carbono do tipo *yolk-shell* com um único núcleo de cobalto. Consequentemente, a preparação deste tipo de material e sua aplicação como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch é de extrema relevância, considerando o efeito que o encapsulamento da fase ativa pode exercer sobre a atividade e seletividade da reação. Além disso, não se sabe qual o papel que o espaço oco da partícula pode desempenhar sobre a difusão dos produtos da reação, sendo necessária a investigação da existência de efeitos de confinamento neste tipo de estrutura.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

- Nitrato de cobalto hexahidratado (Sigma-Aldrich, 98% de pureza);
- Polivinilpirrolidona (Aldrich, 1.300 kg mol⁻¹);
- Etanol (Merck, 99,9% de pureza);
- Hidróxido de amônio (Vetec, 28-30% ou 30-32% de NH₃);
- Tetraetilortosilicato (Aldrich, 98% de pureza);
- Resorcinol (Sigma-Aldrich, 99% de pureza);
- Solução de formaldeído (Sigma-Aldrich, 36,5-38% de formaldeído);
- Brometo de cetiltrimetilamônio (Sigma, 99% de pureza);
- Hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich, 99% de pureza);
- Sílica (DAVICAT, SP 550-10022);
- α -Alumina (Sigma-Aldrich, 99% de pureza).

3.1.2 Gases

- Hélio (Air Products, 99,9997% de pureza);
- Hidrogênio (Air Products, 99,9992% de pureza);
- Monóxido de carbono (Matheson, 99,999% de pureza);
- Nitrogênio (Air Products, 99,9992% de pureza).

3.2 Partículas *core-shell* e *yolk-shell* de óxido de cobalto em sílica e carbono

Partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica foram preparadas de acordo com o método experimental descrito a seguir. Além disso, partículas *yolk-shell* de óxido de cobalto encapsulado em carbono foram preparadas com o uso das partículas *core-shell* de óxido de cobalto e sílica, sendo que a sílica foi utilizada como o molde do espaço oco da partícula. Estes materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica para avaliar suas morfologias e a possibilidade de uso como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch.

3.2.1 Preparação de partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica

Nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em sílica foram preparadas de acordo com o procedimento de XIE *et al.* (2014), aplicando uma diminuição de escala de $\frac{1}{4}$ em relação aos valores usados pelos autores. O procedimento experimental foi dividido em três etapas:

1. Preparação das nanopartículas de óxido de cobalto estabilizadas com polivinilpirrolidona ($\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP}$) por meio de um tratamento solvotérmico;
2. Encapsulamento das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP}$ em sílica ($\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2$) pelo método de Stöber, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor da sílica;
3. Remoção da polivinilpirrolidona (PVP) por meio de calcinação do material, para a obtenção das nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em sílica ($\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2$).

3.2.1.1 Tratamento solvotérmico

Para a preparação das nanopartículas de óxido de cobalto estabilizadas com PVP por meio do tratamento solvotérmico, dissolveram-se completamente 1,81 g de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 3,55 g de PVP em 200 mL de etanol com o uso de agitação magnética em temperatura ambiente, obtendo-se uma razão $\text{PVP}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ igual a 2. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável de 300 mL com copo interno de teflon, a qual foi inserida em uma estufa, em sistema estático, a 180 °C. Após um período de 4 h, o aquecimento foi desligado para o resfriamento natural do sistema até a temperatura ambiente. Nesta etapa, duas amostras foram preparadas com o uso das mesmas condições reacionais durante o tratamento solvotérmico para obtenção de suspensões de nanopartículas de óxido de cobalto com propriedades similares, denominadas amostra 1 ($\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP-1}$) e amostra 2 ($\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP-2}$).

3.2.1.2 Método de Stöber

A suspensão obtida após o tratamento solvotérmico foi transferida para um balão de 2 L para realizar o encapsulamento das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP}$ em sílica com o uso de TEOS por meio do método de Stöber. Durante esta etapa, volumes diferentes

de TEOS foram adicionados a cada amostra com o objetivo de se obter nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2$ com espessuras distintas da camada de sílica.

Na preparação da amostra 1, um volume de 519 mL de etanol, 414 mL de água destilada e 30 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH , 30-32% de NH_3) foram adicionados, nesta sequência, com o uso de uma proveta à suspensão com as nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP}$. Esta mistura ficou sob agitação magnética por 2 h e, em seguida, gotejou-se 5,1 mL de TEOS por 8,5 h a uma vazão de $0,01 \text{ mL min}^{-1}$, utilizando-se uma bomba de seringa Teledyne Isco. Após a adição de TEOS, a mistura permaneceu sob agitação magnética por 60 h em temperatura ambiente.

A preparação da amostra 2 foi realizada de forma semelhante à preparação da amostra 1, sendo que a principal alteração feita foi no volume de TEOS utilizado. Nesta preparação, um volume de 519 mL de etanol, 414 mL de água destilada e 32 mL de NH_4OH (28-30% de NH_3) também foram adicionados, nesta sequência, com o uso de uma proveta à suspensão com as nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP}$. Esta mistura ficou sob agitação magnética por 2 h e, em seguida, gotejou-se 15,3 mL de TEOS por 25,5 h a uma vazão de $0,01 \text{ mL min}^{-1}$, utilizando-se também uma bomba de seringa Teledyne Isco. Após a adição de TEOS, a mistura permaneceu sob agitação magnética por 68 h em temperatura ambiente.

Ao final da etapa de agitação, as nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2$ obtidas foram separadas da mistura por meio de centrifugação, empregando-se velocidades de 10.000-11.000 rpm por tempos de 1-2 h e uma centrífuga ThermoScientific Megafuge 16R/rotor Fiberlite F15-6x100y situada no Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol). Em seguida, os materiais foram lavados com aproximadamente 15 mL de água destilada por tubo de centrifugação com agitação manual e, após a separação das partículas por meio de centrifugação nas mesmas condições anteriores, realizou-se uma nova etapa de lavagem com aproximadamente 15 mL de etanol por tubo de centrifugação, também com a agitação manual e a separação das partículas por centrifugação nas mesmas condições anteriores. Os materiais foram secos a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h em estufa e os sólidos obtidos foram macerados, obtendo-se as amostras denominadas $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-1}$ e $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-2}$. As diferentes condições de preparação utilizadas para a obtenção das amostras 1 e 2 estão resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Condições utilizadas na preparação das amostras 1 e 2.

Amostra	1	2
Volume de NH ₄ OH (mL)	30 (30-32% de NH ₃)	32 (28-30% de NH ₃)
Volume de TEOS (mL)	5,1	15,3
Tempo de adição de TEOS (h)	8,5	25,5
Tempo de agitação após a adição de TEOS (h)	60	68
Velocidade de centrifugação (rpm)	10.000	11.000
Tempo de centrifugação (h)	2	1

3.2.1.3 Calcinação

A calcinação das nanopartículas de Co_xO_y-PVP@SiO₂ para remoção do PVP foi realizada a 500 °C por 6 h sob atmosfera de ar com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A razão entre a massa de sólido seco e a vazão de ar utilizada na calcinação das amostras foi igual a 0,023 g_{sólido} min mL⁻¹, sendo calculada a partir dos valores de massa e vazão utilizados na calcinação. As amostras calcinadas contendo as nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em sílica foram denominadas Co_xO_y@SiO₂-1 e Co_xO_y@SiO₂-2.

3.2.2 Preparação de partículas *yolk-shell* de óxido de cobalto encapsulado em carbono

Nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em camadas ocas de carbono foram preparadas por meio do encapsulamento de partículas *core-shell* de óxido de cobalto e sílica em carbono, sendo que a sílica foi utilizada como o molde do espaço oco da partícula. O procedimento experimental realizado foi dividido em três etapas:

1. Encapsulamento de nanopartículas de Co_xO_y@SiO₂ em uma resina fenólica, obtida a partir de resorcinol e formaldeído;
2. Carbonização do material em uma atmosfera de N₂;
3. Remoção da camada de sílica por meio de um tratamento com NaOH.

3.2.2.1 Encapsulamento em resina fenólica

Dois procedimentos experimentais distintos foram empregados como referência na etapa de encapsulamento das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ pela resina fenólica, o procedimento descrito por LIU *et al.* (2015b) e o procedimento descrito por MEZZAVILLA *et al.* (2015). Estes procedimentos foram utilizados como base para a preparação das amostras A e B, respectivamente, como apresentado a seguir.

3.2.2.1.1 Preparação da amostra A baseada no procedimento de LIU *et al.* (2015b)

Inicialmente, uma massa de 250 mg de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ foi dispersa em 100 mL de etanol e 80 mL de água destilada com o uso de um ultrassom por 30 min. Em seguida, a mistura foi transferida para um balão posicionado dentro de um banho de silicone a temperatura ambiente, acoplado a um condensador com banho de água a 10 °C. Sob agitação magnética, foram adicionados 0,1 g de resorcinol e 2,6 mL de NH_4OH (28-30% de NH_3) à mistura em temperatura ambiente. Após agitação magnética por 1 h, um volume de 0,15 mL de uma solução de formaldeído, 0,21 mL de TEOS e 0,19 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) dissolvidos em 20 mL de água destilada em temperatura ambiente foram gotejados, nesta sequência, à mistura. As quantidades dos reagentes utilizados na preparação da amostra A estão resumidas na Tabela 3.2. Após a adição dos reagentes, o aquecimento foi iniciado e a mistura ficou sob agitação magnética por 19 h na temperatura de 80 °C. Após o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, as partículas encapsuladas foram separadas por meio de centrifugação a 3000 rpm por 20 min, lavadas com aproximadamente 2 mL de etanol por tubo de centrifugação com agitação manual e separadas novamente por centrifugação a 3000 rpm por 20 min. A etapa de secagem ocorreu em seguida a 80 °C por 18 h em estufa.

3.2.2.1.2 Preparação da amostra B baseada no procedimento de MEZZAVILLA *et al.* (2015)

As quantidades de reagentes utilizadas na preparação da amostra B foram ajustadas para $\frac{1}{2}$ dos valores usados originalmente no relato de MEZZAVILLA *et al.* (2015). Inicialmente, uma massa de 320 mg de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ foi dispersa em 50 mL de etanol e 80 mL de água destilada com o uso de um ultrassom por 30 min. Em seguida, um volume de 0,6 mL de NH_4OH (28-30% de NH_3) foi adicionado à mistura, que permaneceu sob agitação magnética por 1 h em temperatura ambiente.

Após este período, uma solução contendo 0,82 g de CTAB e 20 mL de água destilada foi gotejada sob agitação magnética vigorosa, a qual foi mantida por 30 min. A seguir, foi adicionado 0,31 g de resorcinol. Após um novo intervalo de agitação magnética de 30 min, um volume de 0,42 mL de uma solução de formaldeído e 1,26 mL de TEOS foram gotejados simultaneamente à mistura. Em seguida, ela permaneceu sob agitação magnética por 19 h em temperatura ambiente. As quantidades dos reagentes utilizados na preparação da amostra B estão resumidas na Tabela 3.2. As partículas foram separadas por meio de uma etapa de centrifugação a 6000 rpm por 10 min e lavadas com aproximadamente 15 mL de uma mistura contendo etanol e água destilada (1:2 v/v) por tubo de centrifugação com agitação manual. Após a separação das partículas por meio de centrifugação a 6000 rpm por 10 min, foi realizada a etapa de secagem do material a 50 °C por 21 h em estufa.

Tabela 3.2: Quantidades dos reagentes utilizados na preparação das partículas encapsuladas em resina fenólica.

Amostra	A	B
Referência	LIU <i>et al.</i> , 2015b	MEZZAVILLA <i>et al.</i> , 2015
Massa de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ (mg)	250	320
Volume de H_2O (mL)	80	80
Volume de etanol (mL)	100	50
Volume de NH_4OH (mL)	2,6	0,6
Massa de resorcinol (g)	0,10	0,31
Volume de formaldeído (mL)	0,15	0,42
Volume de TEOS (mL)	0,21	1,26
Massa de CTAB (g)	0,19	0,82

3.2.2.2 Carbonização

A etapa de carbonização foi realizada após o encapsulamento das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ na resina fenólica com a finalidade de decompor o material depositado, obtendo-se nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ encapsuladas em uma camada de carbono. A carbonização foi realizada de acordo com as condições descritas por BULCÃO (2019), sendo utilizada uma atmosfera de N_2 puro a 800 °C por 3 h com

uma taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e uma razão entre a massa de sólido seco e a vazão de N_2 igual a $0,006\text{ g}_{\text{sólido}}\text{ min mL}^{-1}$.

3.2.2.3 Tratamento com hidróxido de sódio (NaOH)

A remoção da camada de sílica foi realizada baseando-se no relato de ARNAL *et al.* (2006) por meio do tratamento das partículas encapsuladas em carbono com uma solução de NaOH por 20 h em temperatura ambiente. Após este período, as partículas foram separadas por meio de centrifugação e tratadas novamente com uma solução de NaOH a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 h. A concentração da solução de NaOH utilizada na preparação das amostras A e B foi igual a 1,0 e 0,2 M, respectivamente. Em seguida, as partículas foram separadas da mistura por meio de centrifugação, lavadas com aproximadamente 8 mL de água destilada por tubo de centrifugação com agitação manual e separadas novamente por meio de centrifugação. A etapa de lavagem foi repetida seis vezes. A seguir, foi realizada a secagem a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 19 h em estufa.

3.2.3 Caracterização por microscopia eletrônica

A análise morfológica das partículas *core-shell* e *yolk-shell* de óxido de cobalto em sílica e carbono foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM), sendo também realizado o mapeamento elementar das regiões analisadas por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). Nas análises, foi utilizado um microscópio eletrônico Jeol JEM 2100F operando a 200 kV, situado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR) no Centro de Caracterização Avançada para a Indústria do Petróleo (CAIPE-UFF). Na preparação das amostras, gotejaram-se duas gotas do sobrenadante de uma suspensão, composta pelos materiais dispersos em álcool isopropílico com o uso de ultrassom, em uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono.

3.3 Síntese de Fischer-Tropsch

3.3.1 Catalisadores

As partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica preparadas de acordo com o procedimento experimental descrito na seção 3.2.1 (amostras $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-1$ e $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-2$) foram reduzidas e avaliadas como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch empregando-se dois protocolos de reação distintos. Os catalisadores foram denominados $\text{Co}@\text{SiO}_2-1$ e $\text{Co}@\text{SiO}_2-2$, respectivamente. Além disso, um catalisador de cobalto suportado em sílica foi preparado para comparação, como apresentado a seguir.

3.3.1.1 Preparação de catalisador de cobalto suportado em sílica

O catalisador de cobalto suportado em sílica (Co/SiO_2) foi preparado pelo método de impregnação ao ponto úmido, utilizando sílica comercial como o suporte e nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como o sal precursor do cobalto. Antes da impregnação, a sílica foi calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 4 h com o objetivo de se obter uma área específica semelhante à área dos materiais encapsulados em sílica.

Inicialmente, uma solução aquosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparada com uma quantidade do sal precursor necessária para a obtenção de 10 g de catalisador com teor de cobalto igual a 10% m/m. Em seguida, esta solução foi gotejada sobre o suporte calcinado e seco a $120\text{ }^\circ\text{C}$ até que o volume de seus poros fosse totalmente preenchido. Como o volume da solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ excedeu o volume de poros do suporte, foi necessária a realização de sucessivas impregnações com etapas de secagem intermediárias a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h no mínimo. Após a incorporação de toda a solução, o material impregnado foi submetido a uma etapa de secagem final a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h em estufa e calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 3 h, obtendo-se o precursor catalítico $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$.

3.3.2 Caracterização

3.3.2.1 Termogravimetria (TG)

As análises de termogravimetria (TG) das amostras $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP}@\text{SiO}_2$ secas, do PVP, das amostras calcinadas e dos catalisadores pós-reação foram realizadas em um

analisador termogravimétrico da Hitachi modelo STA-7300, utilizando uma mistura 20% (v/v) O₂/N₂ da temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.3.2.2 Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A determinação do teor de cobalto nas amostras calcinadas foi realizada por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado no Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e Métodos de Separação (LEAMS) da UERJ, utilizando um espectrômetro Thermo Scientific iCAP 6300 Duo. As amostras foram dissolvidas em duas etapas. Inicialmente, elas foram misturadas a uma solução 1:3 (v/v) de HF (48% m/m) e HNO₃ (68% m/m) e submetidas a um tratamento em um forno micro-ondas a 700 W por 30 min. Em seguida, uma solução de H₃BO₃ (5% m/m) foi adicionada e a mistura resultante foi aquecida a 100 °C por 30 min.

3.3.2.3 Fisissorção de N₂

A área específica (S_g), o diâmetro médio de poros (D_p), o volume de poros (V_p) e a distribuição de diâmetro dos poros do suporte e das amostras calcinadas foram determinados pela realização de análises de fisissorção de N₂ à temperatura de - 196 °C, utilizando um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. Antes das análises, as amostras foram tratadas a 200 °C sob vácuo por 14 h. A área específica foi determinada pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), enquanto o diâmetro médio de poros, o volume de poros e a distribuição de diâmetro dos poros foram determinados pelo método B.J.H. (Barrett, Joyner e Halenda) utilizando o ramo de dessorção.

3.3.2.4 Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas das amostras calcinadas e dos catalisadores pós-reação foram identificadas por meio da análise de difração de raios X, utilizando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex operado a 30 kV e 15 mA com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados foram adquiridos no intervalo entre 10° e 80° do ângulo de incidência (2θ), no modo contínuo, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s por passo. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do *software* JADE 5 e das fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

O tamanho de cristalito de Co_3O_4 das amostras calcinadas foi estimado a partir da equação de Scherrer (Equação 3.1), na qual d_{DRX,Co_3O_4} é o tamanho médio de cristalito, hkl são os índices de Miller do plano analisado, K é o fator de forma do cristalito (aproximado normalmente para o valor de 0,9), λ é o comprimento de onda dos raios X, B_{hkl} é a largura a meia altura do pico de difração em radianos e θ é o ângulo de Bragg (HARGREAVES, 2016).

$$d_{DRX,Co_3O_4} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 3.1}$$

O tamanho de cristalito de Co^0 (d_{DRX,Co^0}) foi calculado de acordo com a Equação 3.2, considerando a relação entre os volumes molares do Co^0 e do Co_3O_4 (SCHANKE *et al.*, 1995).

$$d_{DRX,Co^0} = 0,75 d_{DRX,Co_3O_4} \quad \text{Equação 3.2}$$

A dispersão (D) de cobalto foi estimada a partir de sua relação com o tamanho do cristalito de Co^0 obtido por DRX, como mostra a Equação 3.3, assumindo que as partículas possuem geometria esférica e uma densidade de sítio de 14,6 átomos nm^{-2} (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984).

$$D(\%) = \frac{96,2}{d_{DRX,Co^0}(\text{nm})} \quad \text{Equação 3.3}$$

3.3.2.5 Redução a temperatura programada (TPR)

As análises de redução a temperatura programada (TPR) foram realizadas em uma unidade multipropósito, equipada com um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200 para análise da corrente de saída. A Figura 3.1 apresenta uma esquema simplificado da unidade multipropósito, cuja descrição detalhada pode ser encontrada no trabalho de ALBUQUERQUE (2016). Inicialmente, a amostra analisada (aproximadamente 100 mg) foi submetida a uma etapa de secagem a 200 °C ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por 1 h com uma vazão de He igual a 50 mL min^{-1} . O TPR foi realizado com uma vazão de 100 mL min^{-1} de H_2 puro e uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 1000 °C. A quantificação do grau de redução das amostras foi realizada por meio de pulsos de N_2 com uma vazão de 100 mL min^{-1} em temperatura ambiente antes do início do TPR, de acordo com o trabalho de TEIXEIRA DA SILVA (1994).

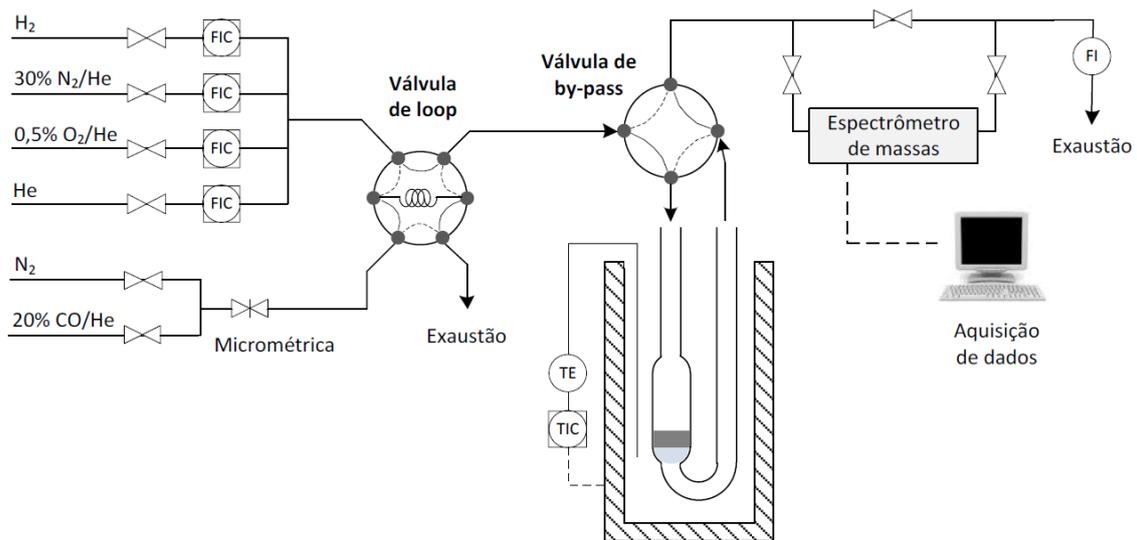


Figura 3.1: Esquema da unidade multipropósito.

3.3.2.6 Microscopia eletrônica

A distribuição de tamanhos das partículas e o tamanho médio de partícula das amostras calcinadas e dos catalisadores pós-reação foram obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o uso de um microscópio eletrônico Jeol JEM 2100F operando a 200 kV, situado no laboratório LaMAR/CAIPE-UFF. A preparação das amostras foi realizada de forma similar ao descrito na seção 3.2.3, na qual gotejaram-se duas gotas do sobrenadante de uma suspensão, composta pelos materiais dispersos em álcool isopropílico com o uso de ultrassom, em uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono. Os cálculos foram realizados por meio da medição de no mínimo 300 partículas para cada amostra com o uso do *software* ImageJ 1.48v. O ajuste das distribuições foi realizado utilizando uma distribuição lognormal. O tamanho médio de partícula foi obtido considerando o diâmetro médio de partícula baseado em volume-área (\bar{d}_{MET}), como apresentado na Equação 3.4, sendo n_i a frequência de ocorrência de cada tamanho $d_{i,MET}$. O desvio padrão (σ) foi calculado pela Equação 3.5. A espessura da camada de sílica (δ_{SiO_2}) das partículas *core-shell* de cobalto e sílica foi calculada considerando a diferença entre o tamanho médio do núcleo (*core*) da partícula ($\bar{d}_{MET,core}$) e o tamanho médio da partícula *core-shell* ($\bar{d}_{MET,core-shell}$), como mostra a Equação 3.6.

$$\bar{d}_{MET} = \frac{\sum n_i d_{i,MET}^3}{\sum n_i d_{i,MET}^2} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$\sigma = \left(\frac{\sum n_i (d_{i,MET} - \bar{d}_{MET})^2}{\sum n_i} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$\delta_{SiO_2} = \frac{\bar{d}_{MET,core-shell} - \bar{d}_{MET,core}}{2} \quad \text{Equação 3.6}$$

3.3.3 Avaliação catalítica

A síntese de Fischer-Tropsch foi realizada em uma unidade equipada com um reator tubular vertical de leito fixo e um cromatógrafo a gás (GC) Shimadzu 2010 acoplado em linha. O esquema da unidade está apresentado na Figura 3.2. A alimentação da unidade é equipada com os gases H₂, CO e N₂ para composição da mistura reacional, que fica armazenada em um taque pressurizado em uma proporção H₂/CO/N₂ igual a 60:30:10 (v/v), correspondente a uma razão H₂/CO igual a 2. O N₂ foi usado como padrão interno. A unidade também é equipada com outra corrente de H₂ utilizada para a redução *in situ* do catalisador e com uma corrente de He usada para limpeza do reator após a etapa de redução. O controle das correntes de gás é realizado por meio de controladores de vazão Bronkhorst e uma válvula micrométrica. Os gases efluentes do reator passam por duas válvulas de 6 vias e um condensador. Cada válvula de 6 vias é composta por um *loop* de volume conhecido, que permitiu a injeção dos gases no GC para a análise dos reagentes e produtos da reação. A linha que conduz os gases efluentes foi mantida aquecida a 240 °C.

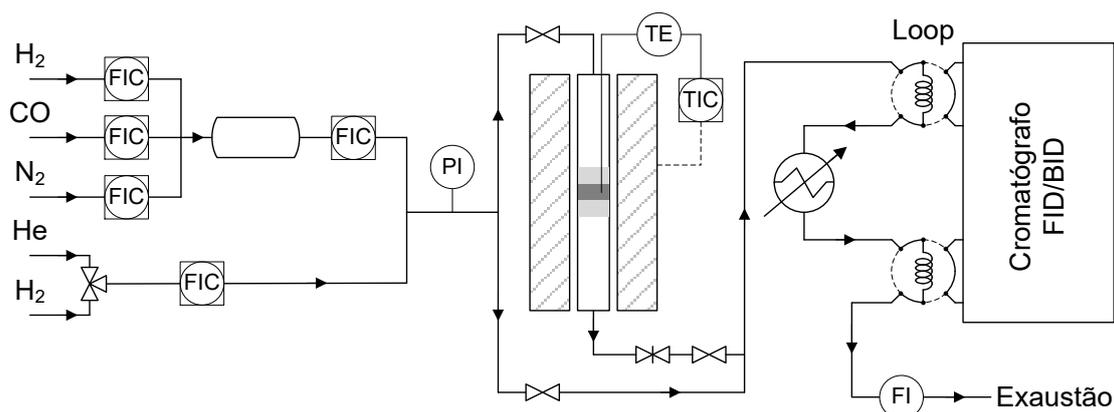


Figura 3.2: Esquema da unidade utilizada na síntese de Fischer-Tropsch.

Os reagentes foram analisados no GC antes e durante a reação com o uso de uma coluna capilar peneira molecular 5A e um detector de ionização por descarga de barreira (BID). A programação de temperatura utilizada no forno durante a análise dos reagentes variou de 40 °C até a temperatura de 75 °C (quando realizada antes da

reação) ou até a temperatura de 300 °C (quando realizada durante a reação) com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. A formação de produtos durante a reação foi acompanhada com o uso de uma coluna capilar CP-Sil 5 CB e um detector de ionização por chama (FID). A programação de temperatura empregada no forno durante a análise dos produtos da reação variou de - 25 a 300 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O gás de arraste utilizado foi o He com uma vazão de 1,2 mL min⁻¹. Os injetores e os detectores foram mantidos aquecidos a 285 e 300 °C, respectivamente.

Para a realização dos testes catalíticos, foi utilizada uma massa de 300 mg do precursor catalítico diluído em 900 mg de α -alumina. A granulometria do diluente foi ajustada por meio de maceração do material para que ela fosse semelhante à granulometria do precursor $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$. As análises granulométricas do precursor $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ e do diluente podem ser encontradas no Apêndice A.

O precursor foi reduzido *in situ* a uma temperatura de 365 °C por 10 h sob atmosfera de H₂ puro, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e uma vazão de H₂ igual a 50 mL min⁻¹. Após a redução, o reator foi resfriado até a temperatura de adição da mistura reacional ($T_{\text{adição da mistura reacional}}$) e a etapa de limpeza foi iniciada sob atmosfera de He com uma vazão de 50 mL min⁻¹ por 30 min. Em seguida, o reator foi colocado em *by-pass* para análise da mistura reacional antes do início da reação. A adição da mistura reacional ao reator foi realizada logo depois da análise dos reagentes.

Os testes catalíticos foram realizados a 210 °C e 2 MPa, sendo que dois protocolos de reação diferentes foram utilizados para a adição da mistura reacional, denominados protocolo de reação 1 e protocolo de reação 2. Os testes empregando o protocolo 1 foram executados com a adição da mistura reacional na temperatura de reação ($T_{\text{reação}}$), igual a 210 °C. Em seguida, o reator foi pressurizado até a pressão de reação ($P_{\text{reação}}$), igual a 2 MPa, e essa pressão foi mantida constante durante a reação. Uma vazão de 30 mL min⁻¹ da mistura reacional H₂/CO/N₂ foi usada nos testes realizados com os catalisadores Co@SiO₂-2 e Co/SiO₂ e uma vazão de 50 mL min⁻¹ foi usada com o catalisador Co@SiO₂-1, com o objetivo de se obter níveis de conversão semelhantes durante os testes. Na Figura 3.3, encontra-se um esquema das condições reacionais utilizadas durante os testes catalíticos empregando o protocolo 1.

Testes catalíticos adicionais com o catalisador Co/SiO₂ foram realizados baseando-se no protocolo de reação 1 com a finalidade de avaliar a influência dos seguintes parâmetros na síntese de Fischer-Tropsch: temperatura de reação, razão de diluição entre o catalisador e o diluente, granulometria do diluente e vazão da mistura reacional. Estes testes são detalhados no Apêndice B.

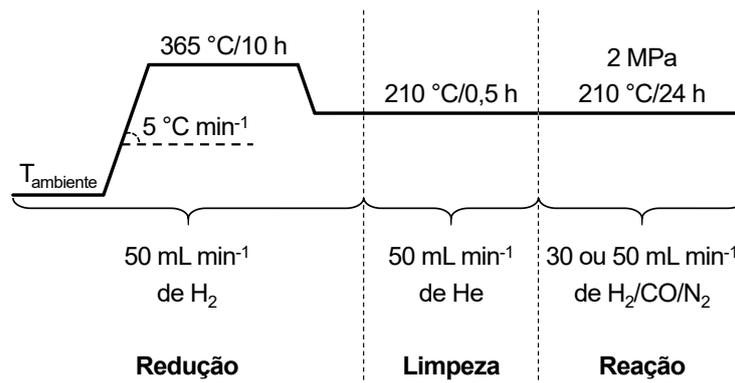


Figura 3.3: Esquema das condições reacionais utilizadas durante os testes catalíticos empregando o protocolo de reação 1.

Os catalisadores encapsulados foram avaliados com o protocolo 2, desenvolvido previamente pelo nosso grupo. Estes testes foram realizados com a adição da mistura reacional em condições mais brandas, com uma vazão de 65 mL min⁻¹ a 160 °C. Imediatamente após a adição da mistura reacional, o reator foi pressurizado a 2 MPa e essa pressão foi mantida constante durante o teste catalítico. Após 12 h, o reator foi aquecido à temperatura de reação de 210 °C em uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. Após 12 h a 210 °C, a vazão foi reduzida para 48 mL min⁻¹ e a reação foi mantida nesta condição por 24 h. Em seguida, a vazão da mistura reacional foi ajustada para 30 mL min⁻¹ e este valor foi mantido constante ao longo do teste catalítico. Na Figura 3.4, encontra-se um esquema das condições reacionais utilizadas durante os testes catalíticos com o protocolo 2.

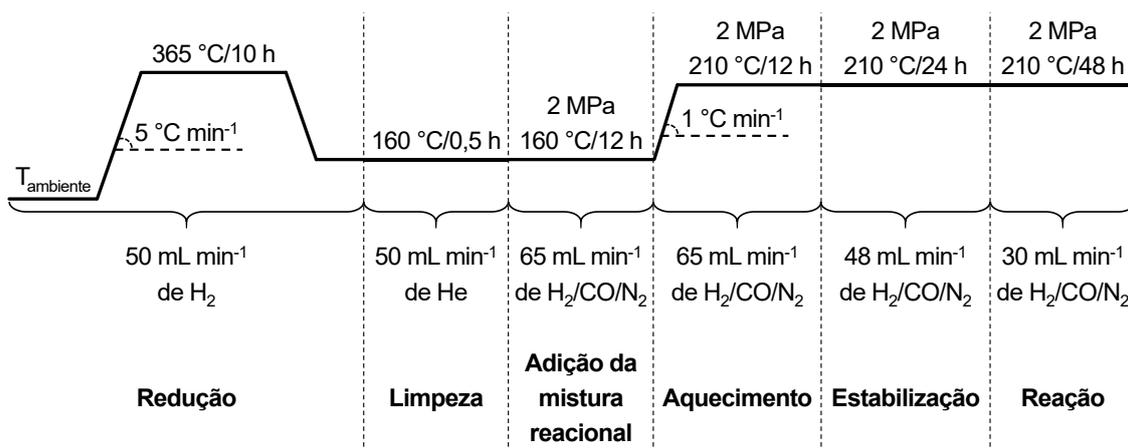


Figura 3.4: Esquema das condições reacionais utilizadas durante os testes catalíticos empregando o protocolo de reação 2.

Ao final do período de reação, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente sob atmosfera da mistura reacional e, em seguida, foi submetido a uma atmosfera de H₂ antes das caracterizações pós-reação.

A conversão de CO (X_{CO}) foi calculada a partir da razão entre as frações molares de CO e N₂ na mistura reacional antes do início da reação ($y_{CO}^0/y_{N_2}^0$) e durante a reação na injeção j ($y_{CO}^j/y_{N_2}^j$) de acordo com a Equação 3.7. As razões entre as frações molares foram definidas pelas Equações 3.8 e 3.9, onde A_{CO}^0 e $A_{N_2}^0$ são as áreas obtidas no cromatograma para o CO e N₂ antes do início da reação, A_{CO}^j e $A_{N_2}^j$ são as áreas obtidas no cromatograma para o CO e N₂ durante a reação na injeção j e f_{CO} e f_{N_2} são os fatores de resposta do CO e N₂.

$$X_{CO} = \frac{\frac{y_{CO}^0}{y_{N_2}^0} - \frac{y_{CO}^j}{y_{N_2}^j}}{\frac{y_{CO}^0}{y_{N_2}^0}} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.7}$$

$$\frac{y_{CO}^0}{y_{N_2}^0} = \frac{\frac{A_{CO}^0}{f_{CO}}}{\frac{A_{N_2}^0}{f_{N_2}}} \quad \text{Equação 3.8}$$

$$\frac{y_{CO}^j}{y_{N_2}^j} = \frac{\frac{A_{CO}^j}{f_{CO}}}{\frac{A_{N_2}^j}{f_{N_2}}} \quad \text{Equação 3.9}$$

A distribuição de produtos (S_n) foi obtida a partir da porcentagem mássica (W_n) dos componentes na injeção j pelas Equações 3.10 e 3.11, sendo n o número de átomos de carbono do componente, A_n^j a área obtida no cromatograma para o componente na injeção j , f_n o fator de resposta do componente e MM_n a massa molar do componente na forma de alcano. Os fatores de resposta foram obtidos da literatura ou calculados com o uso de mistura padrão e curva de calibração (DIETZ, 1967). Os cromatogramas típicos da mistura reacional e dos produtos da reação são apresentados no Apêndice C.

$$W_n = \frac{\frac{A_n^j}{f_n}}{\sum_{n=1}^k \left(\frac{A_n^j}{f_n} \right)} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.10}$$

$$S_n = \frac{\frac{W_n}{MM_n}}{\sum_{n=1}^k \left(\frac{W_n}{MM_n} \right)} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.11}$$

A taxa inicial de reação e o TOF foram calculados pelas Equações 3.12 e 3.13, respectivamente, considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Apêndice D), em que F_{CO}^0 é a vazão molar de CO na entrada do reator, X_{CO} é a conversão de CO após aproximadamente 21 h de reação, W é a massa de catalisador, x_{Co} é o teor de cobalto do catalisador, MM_{Co} é a massa molar do cobalto, R é o grau de redução e D é a dispersão de cobalto calculada pela Equação 3.3 utilizando o tamanho de cristalito do Co^0 obtido por DRX.

$$(-r_{CO})_0 = \frac{-F_{CO}^0 \cdot \ln(1 - X_{CO})}{W \cdot x_{Co}} \quad \text{Equação 3.12}$$

$$TOF = \frac{(-r_{CO})_0 \cdot MM_{Co}}{R \cdot D} \quad \text{Equação 3.13}$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica

O sucesso na preparação de partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica foi constatado por meio das micrografias de transmissão dos materiais calcinados, conforme mostram as Figuras 4.1 e 4.2.

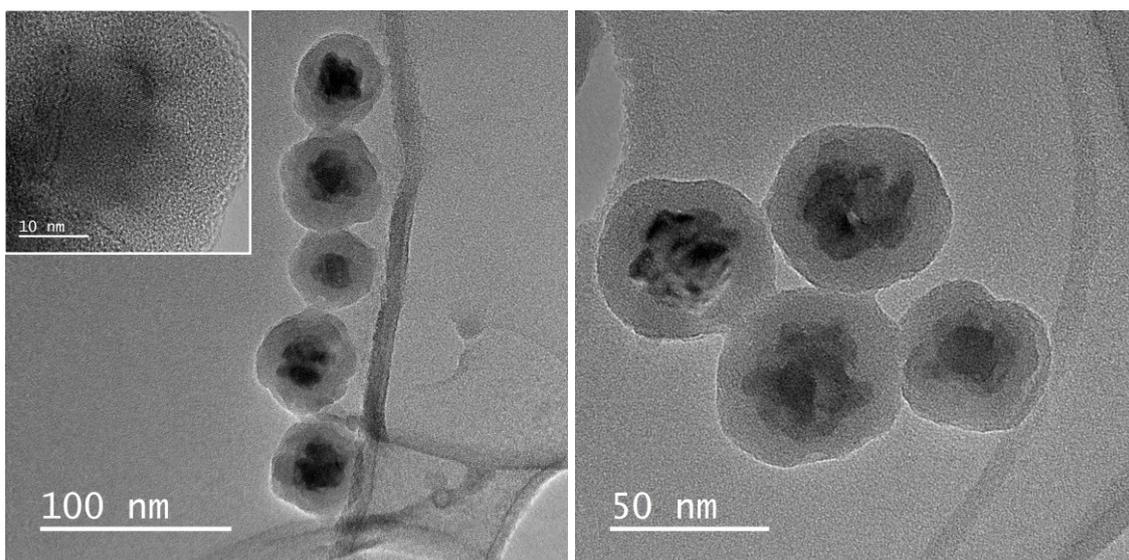


Figura 4.1: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra calcinada $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ em diferentes magnificações.

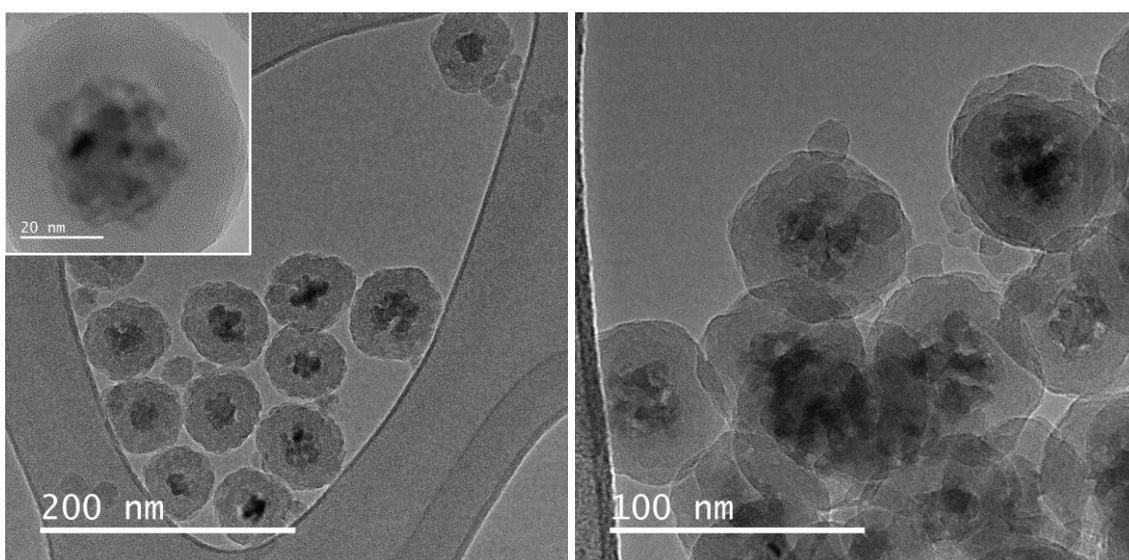


Figura 4.2: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra calcinada $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$ em diferentes magnificações.

As metodologias empregadas permitiram a preparação de partículas *core-shell* com um único núcleo centralizado e recoberto por uma camada encapsulante uniforme e sem aglomeração. O encapsulamento das partículas de óxido de cobalto em sílica foi comprovado por meio da análise de STEM e do mapeamento elementar por EDS (Figura 4.3), sendo possível observar as nanopartículas de óxido de cobalto e as camadas encapsulantes de sílica. Isto comprovou a eficiência do método solvotérmico para a preparação de nanopartículas de óxido de cobalto e do método de Stöber para o encapsulamento em sílica. Além disso, a nucleação de nanopartículas de sílica também foi observada.

As partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica preparadas se mostraram uma opção relevante para aplicação como molde na preparação de partículas de óxido de cobalto encapsuladas em esferas ocas de carbono, visto que as propriedades morfológicas da camada encapsulante de sílica permitiriam a obtenção de espaços ocos uniformes nas partículas. A versatilidade do método de Stöber também se destaca neste contexto, uma vez que ele permite o controle das características do espaço oco por meio da variação das propriedades da sílica, utilizada como camada de sacrifício. Além disso, estes materiais são promissores para a aplicação como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, já que eles apresentaram morfologia bem definida e possibilitariam a análise e o controle do tamanho de partícula de cobalto, parâmetro de grande importância para o processo.

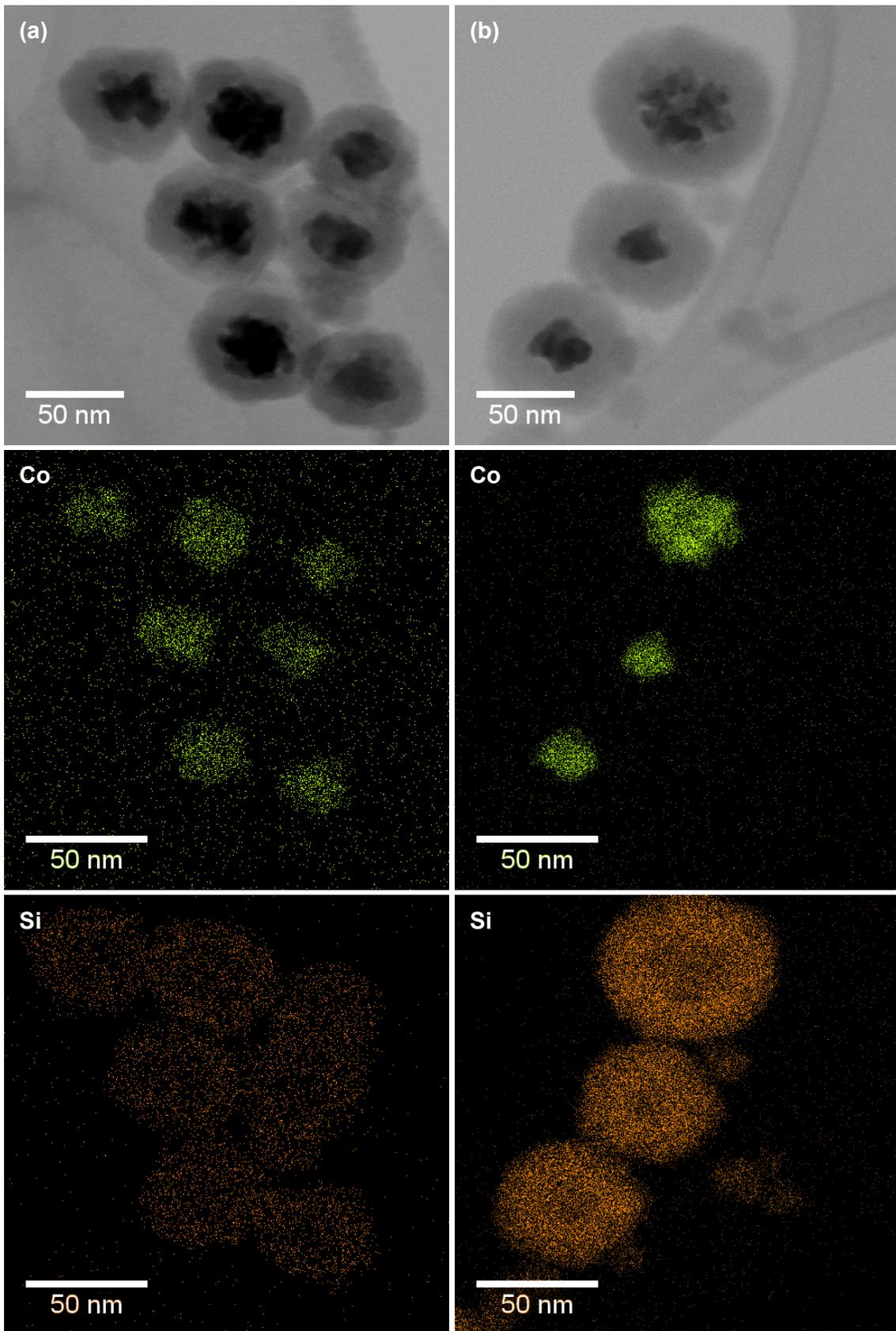


Figura 4.3: Imagens de STEM de campo claro e mapeamento por EDS das amostras calcinadas (a) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ e (b) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$.

4.2 Partículas *yolk-shell* de óxido de cobalto encapsulado em carbono

As micrografias e os resultados de mapeamento elementar por EDS da amostra A, preparada baseando-se no procedimento de LIU *et al.* (2015b), após a etapa de carbonização são apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. Estas análises permitiram a comprovação do encapsulamento das partículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@SiO_2$ em carbono. Entretanto, a coagulação da camada de carbono depositada também foi observada nas imagens.

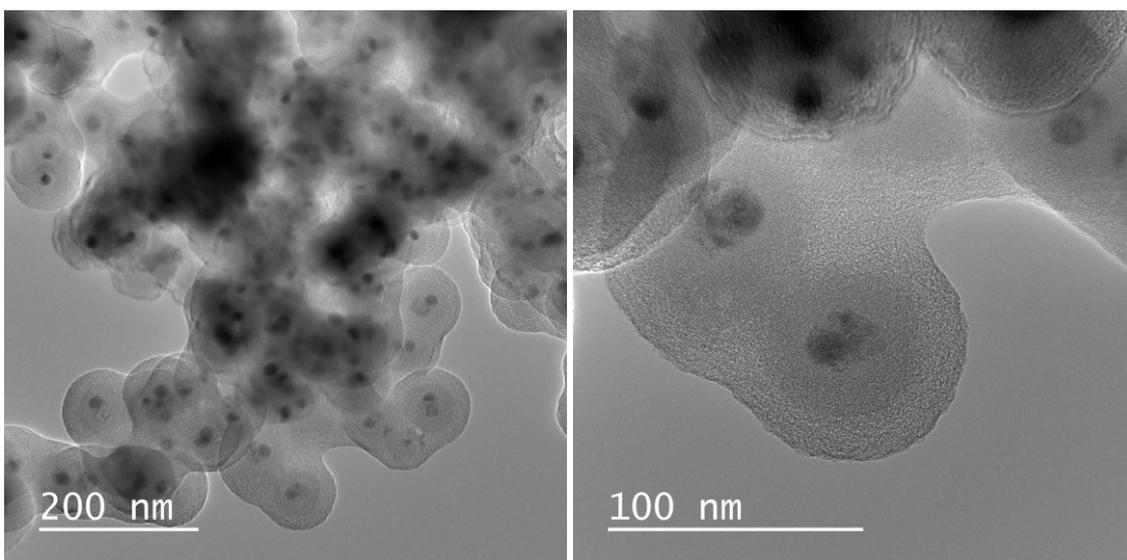


Figura 4.4: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra A após a etapa de carbonização em diferentes magnificações.

Não foi possível realizar a medição de um número significativo de partículas para avaliar a distribuição do tamanho de partícula da amostra A, conseqüentemente os valores apresentados a seguir foram obtidos a partir da média aritmética dos diâmetros das partículas identificadas nas micrografias. A espessura da camada de carbono da amostra A após a etapa de carbonização foi igual a aproximadamente 21 nm, a qual é similar à espessura da camada de carbono no relato de LIU *et al.* (2015b), empregando-se as mesmas quantidades de reagentes.

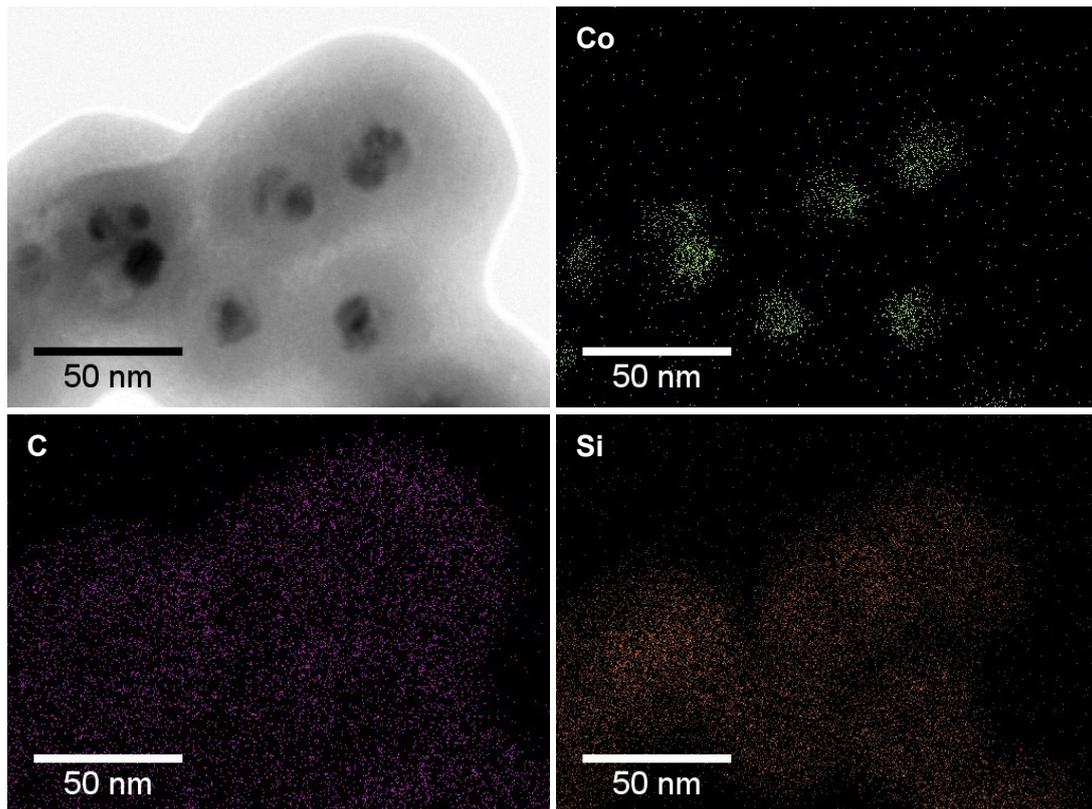


Figura 4.5: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra A após a etapa de carbonização.

A formação de esferas de carbono com tamanho de aproximadamente 418 nm também foi identificada na amostra A após a etapa de carbonização, como apresentado nas Figuras 4.6 e 4.7, o que não foi observado por LIU *et al.* (2015b) em seu trabalho.

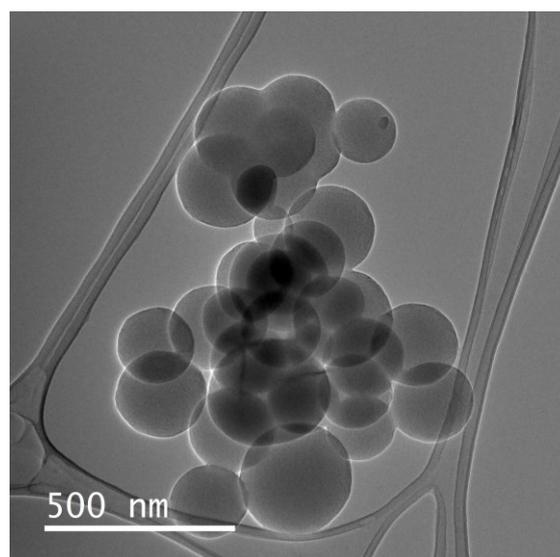


Figura 4.6: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das esferas de carbono identificadas na amostra A após a etapa de carbonização.

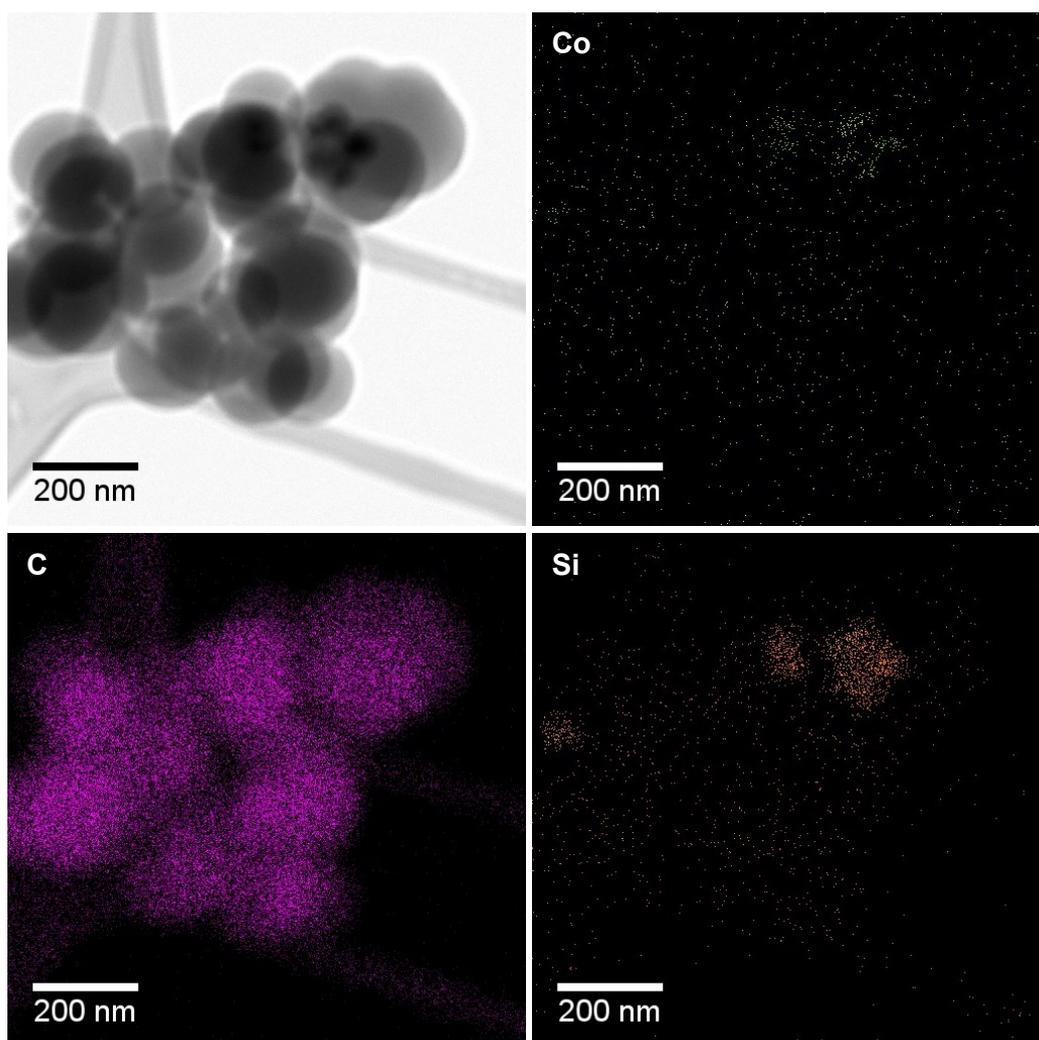


Figura 4.7: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS das esferas de carbono identificadas na amostra A após a etapa de carbonização.

O tratamento com a solução de NaOH para a remoção da camada de sílica da amostra A foi eficiente, como mostram as Figuras 4.8 e 4.9, sendo observada a formação de nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em camadas ocas de carbono com espessura de aproximadamente 18 nm. Além disso, os dados da análise elementar por EDS da região apontaram para a redução do teor de Si na amostra A de 21,2% para 0,5% após o tratamento com NaOH, como mostra a Tabela 4.1.

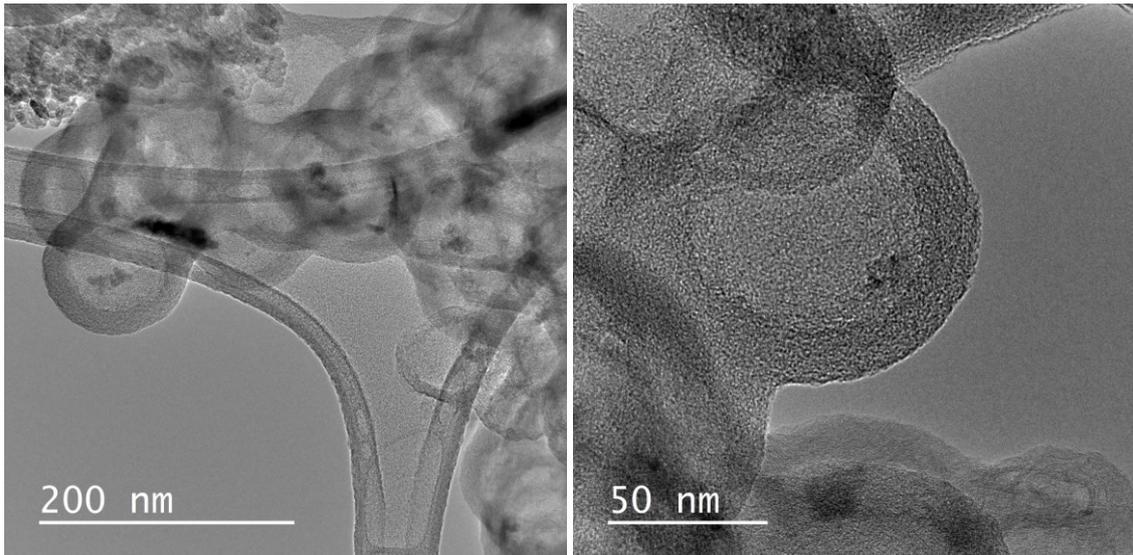


Figura 4.8: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra A após o tratamento com NaOH em diferentes magnificações.

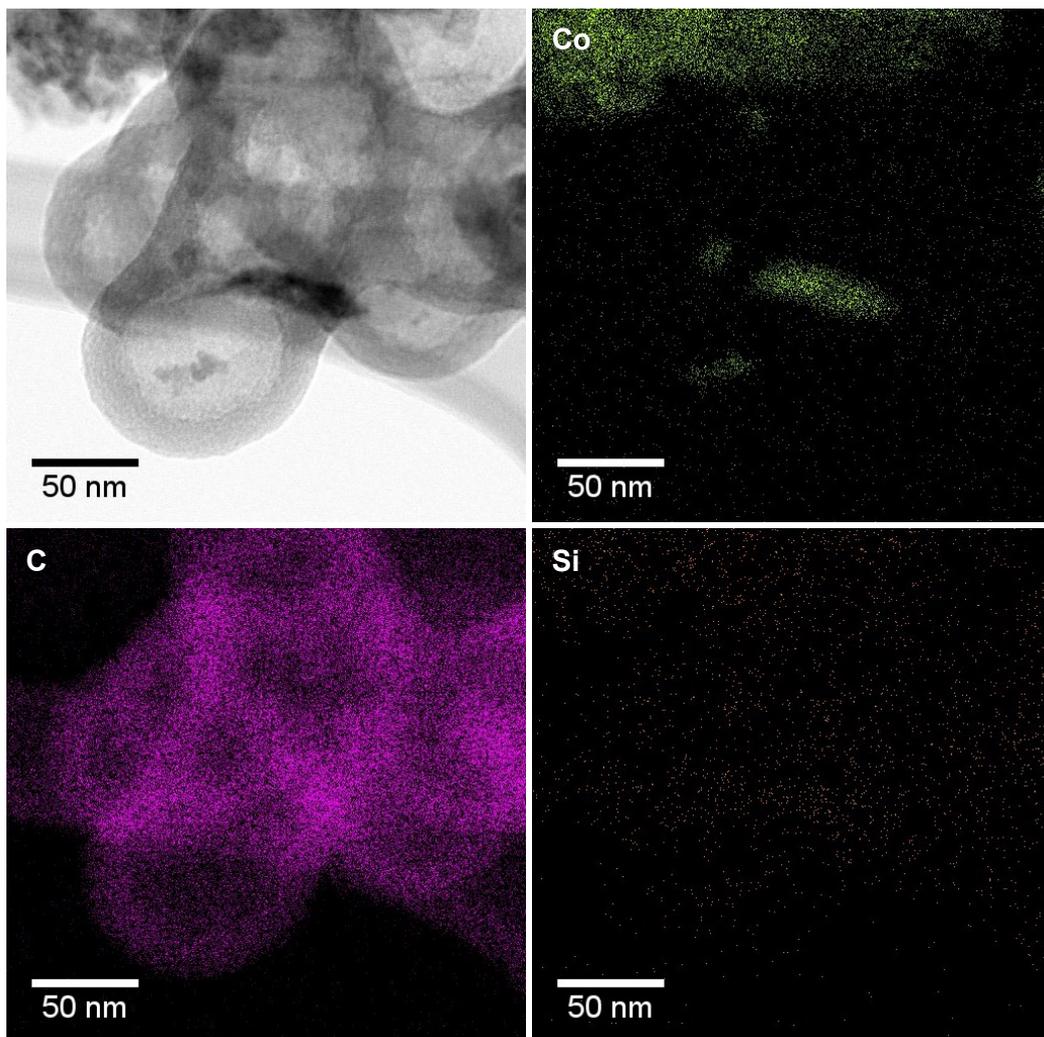


Figura 4.9: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra A após o tratamento com NaOH.

Tabela 4.1: Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra A antes e depois do tratamento com NaOH.

Elemento	Teor (% m/m)	
	Antes	Depois
Co	6,3	8,5
Si	21,2	0,5
C	48,9	82,3
O	23,6	8,7

Partículas de óxido de cobalto também foram observadas na região externa das estruturas de carbono, como exibido nas Figuras 4.10 e 4.11. Isto demonstrou que ocorreu o rompimento da camada encapsulante de carbono e a migração das partículas de cobalto durante o tratamento com NaOH.

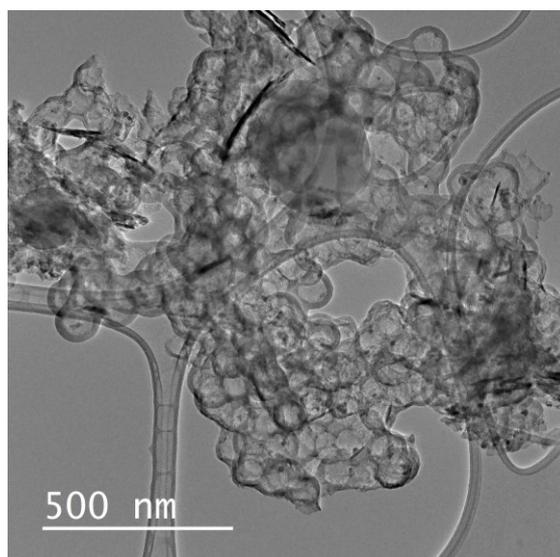


Figura 4.10: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de óxido de cobalto identificadas na amostra A após o tratamento com NaOH.

A metodologia de encapsulamento em carbono apresentada por LIU *et al.* (2015b) é pertinente para a preparação de partículas de óxido de cobalto encapsuladas em esferas ocas de carbono com o uso de sílica como molde, uma vez que ela permitiu o encapsulamento de partículas *core-shell* de cobalto e sílica. Além disso, o tratamento com NaOH proposto por ARNAL *et al.* (2006) foi eficiente na remoção da sílica para a

formação do espaço oco da partícula. Entretanto, a coagulação da camada encapsulante de carbono é um problema que pode dificultar a aplicação deste material como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, visto que a baixa uniformidade da camada encapsulante de carbono favorece o seu rompimento e a migração dos núcleos de cobalto para a região externa da estrutura.

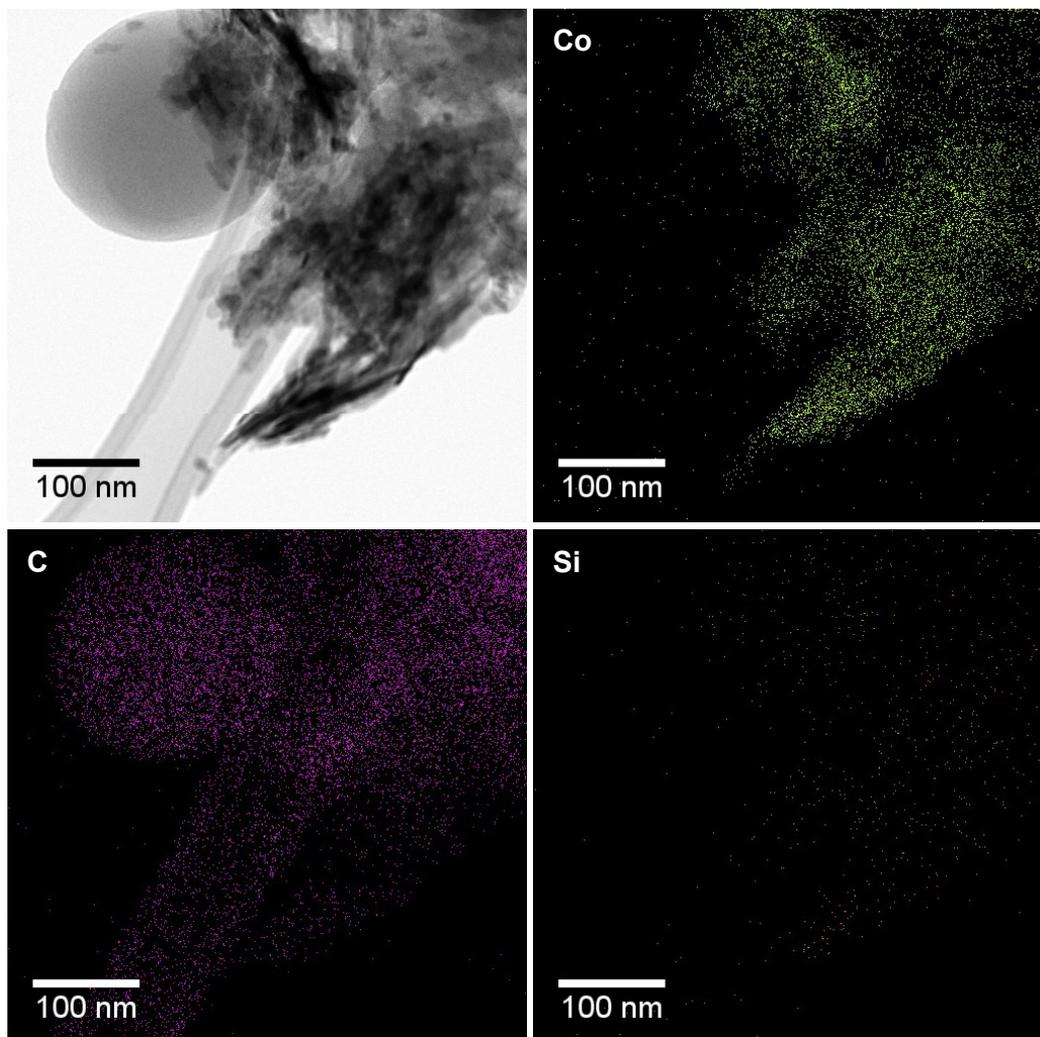


Figura 4.11: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS das partículas de óxido de cobalto identificadas na amostra A após o tratamento com NaOH.

As micrografias da amostra B, preparada baseando-se no procedimento de MEZZAVILLA *et al.* (2015), após a etapa de carbonização são encontradas na Figura 4.12. O encapsulamento das nanopartículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@ \text{SiO}_2$ foi constatado, como observado nas Figuras 4.12.a, 4.12.b e 4.12.c.

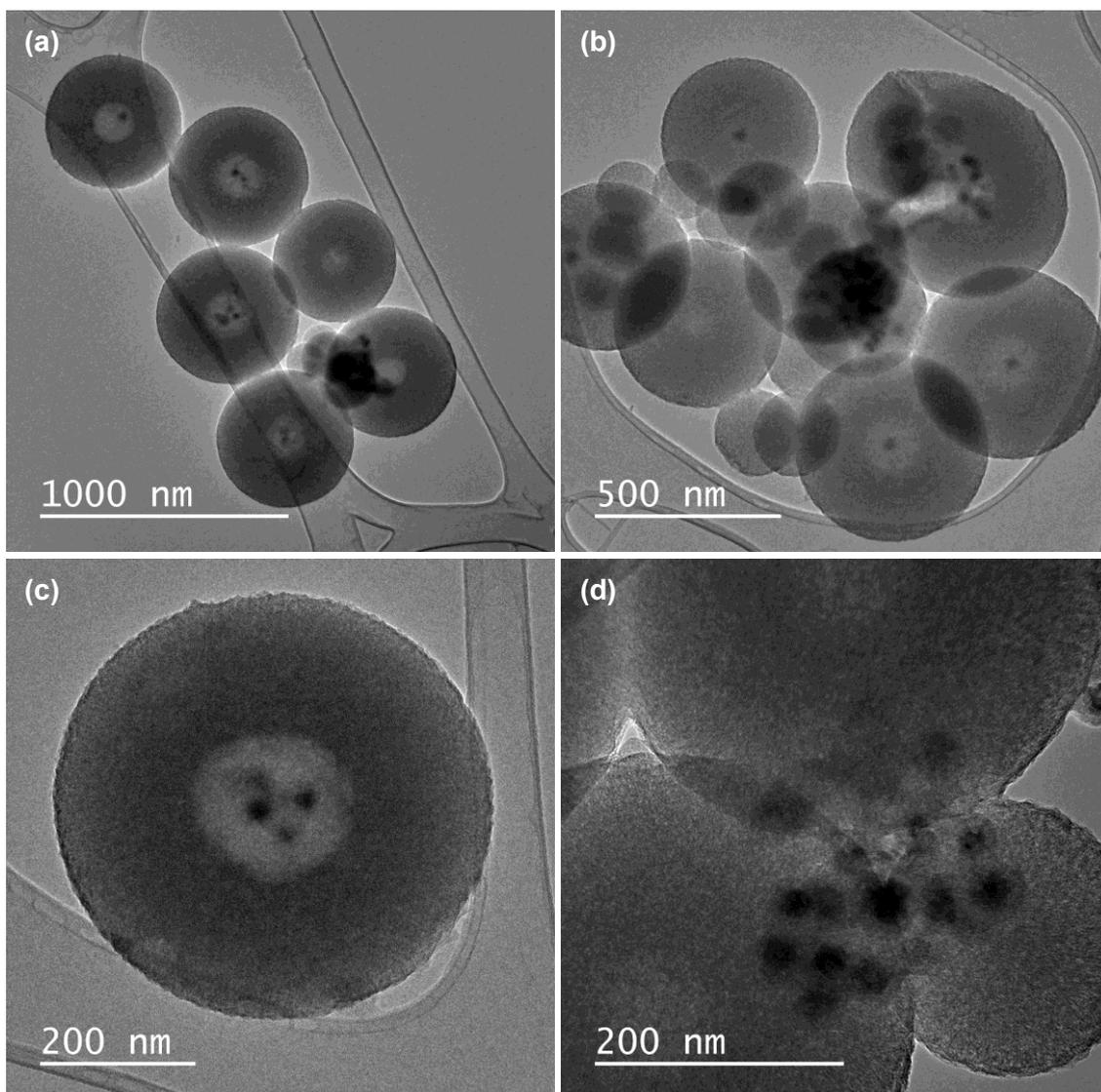


Figura 4.12: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra B após a etapa de carbonização em diferentes magnificações.

Também não foi possível realizar a medição de um número significativo de partículas para avaliar a distribuição do tamanho de partícula da amostra B, conseqüentemente os valores apresentados a seguir foram obtidos a partir da média aritmética dos diâmetros das partículas identificadas nas micrografias. As partículas formadas apresentaram diâmetro de aproximadamente 544 nm, o qual encontrava-se acima do valor de 284 nm, obtido por MEZZAVILLA *et al.* (2015) com o uso das mesmas concentrações dos reagentes. Entretanto, deve-se considerar que os autores utilizam esferas de sílica com diâmetro de aproximadamente 200 nm como molde, valor superior ao diâmetro do molde utilizado neste trabalho.

O contraste observado entre a região interna e a camada encapsulante das partículas identificadas nas micrografias apontou para a formação partículas ocas, uma

vez que essa região apresentou um tamanho de aproximadamente 150 nm, valor superior ao diâmetro do molde. Uma ou mais partículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ foram identificadas dentro das estruturas ocas (Figura 4.12.b). Além disso, esferas ocas de carbono, esferas de carbono e partículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ que não foram encapsuladas também foram identificadas na amostra B após a etapa de carbonização, como mostram as Figuras 4.12.a, 4.12.b e 4.12.d, respectivamente.

Os resultados de mapeamento por EDS da amostra B após a etapa de carbonização são encontrados na Figura 4.13. Esta análise mostrou que a camada encapsulante do material era formada por um compósito de carbono/sílica, considerando a dispersão dos elementos C e Si nas partículas. Esferas ocas de carbono, esferas de carbono e partículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ que não foram encapsuladas também foram identificadas nestes resultados.

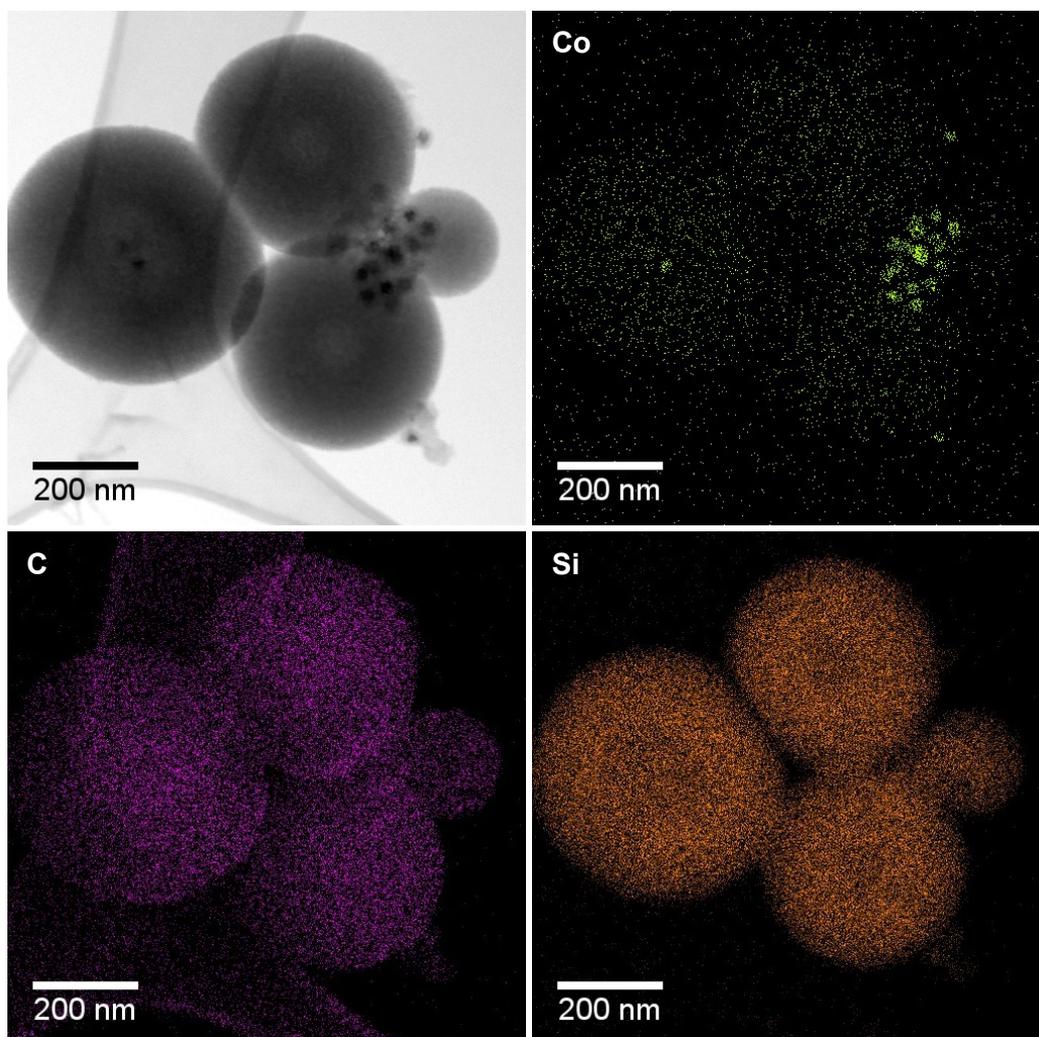


Figura 4.13: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra B após a etapa de carbonização.

As micrografias da amostra B após o tratamento com NaOH, realizado para remover a sílica, podem ser encontradas na Figura 4.14. A formação de nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em carbono foi observada por meio das análises. Além disso, nanopartículas de óxido de cobalto que não haviam sido encapsuladas foram identificadas, possivelmente provenientes das partículas de $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ que não foram encapsuladas na resina fenólica durante a preparação.

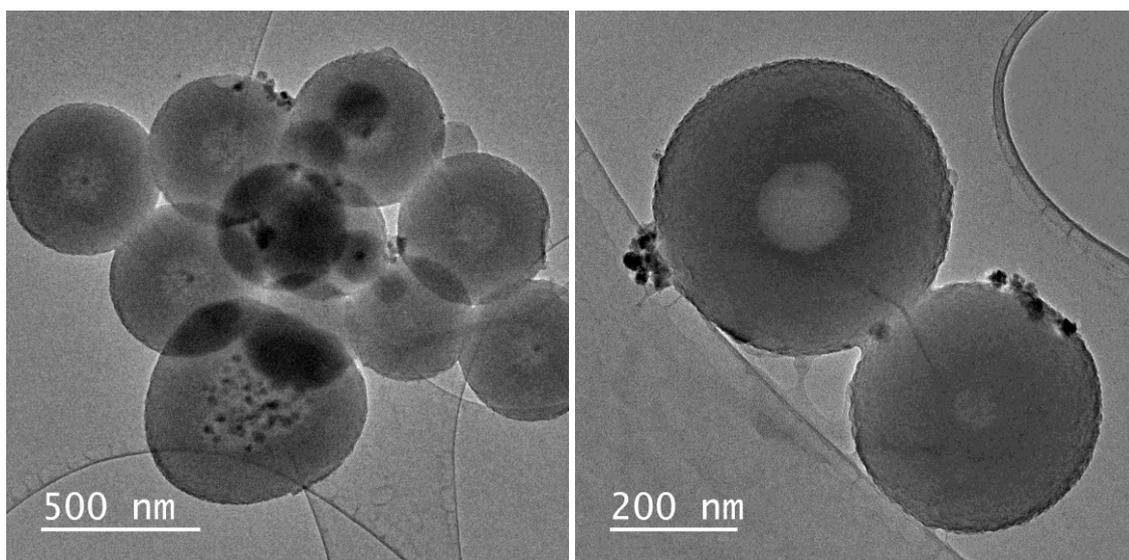


Figura 4.14: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra B após o tratamento com NaOH em diferentes magnificações.

Os resultados de mapeamento por EDS da amostra B após o tratamento com NaOH podem ser encontrados na Figura 4.15. Nanopartículas de óxido de cobalto que não haviam sido encapsuladas também foram identificadas nesta análise, o que justifica a dispersão do elemento Co nas partículas observadas. Os dados da análise elementar por EDS, apresentados na Tabela 4.2, comprovaram a redução do teor de Si na amostra B de 31,2% para 0,7% após o tratamento com NaOH, demonstrando sua eficiência na remoção de sílica. Este resultado foi corroborado pela análise com varredura em linha dos elementos químicos presentes na amostra B após o tratamento com NaOH, exibida na Figura 4.16.

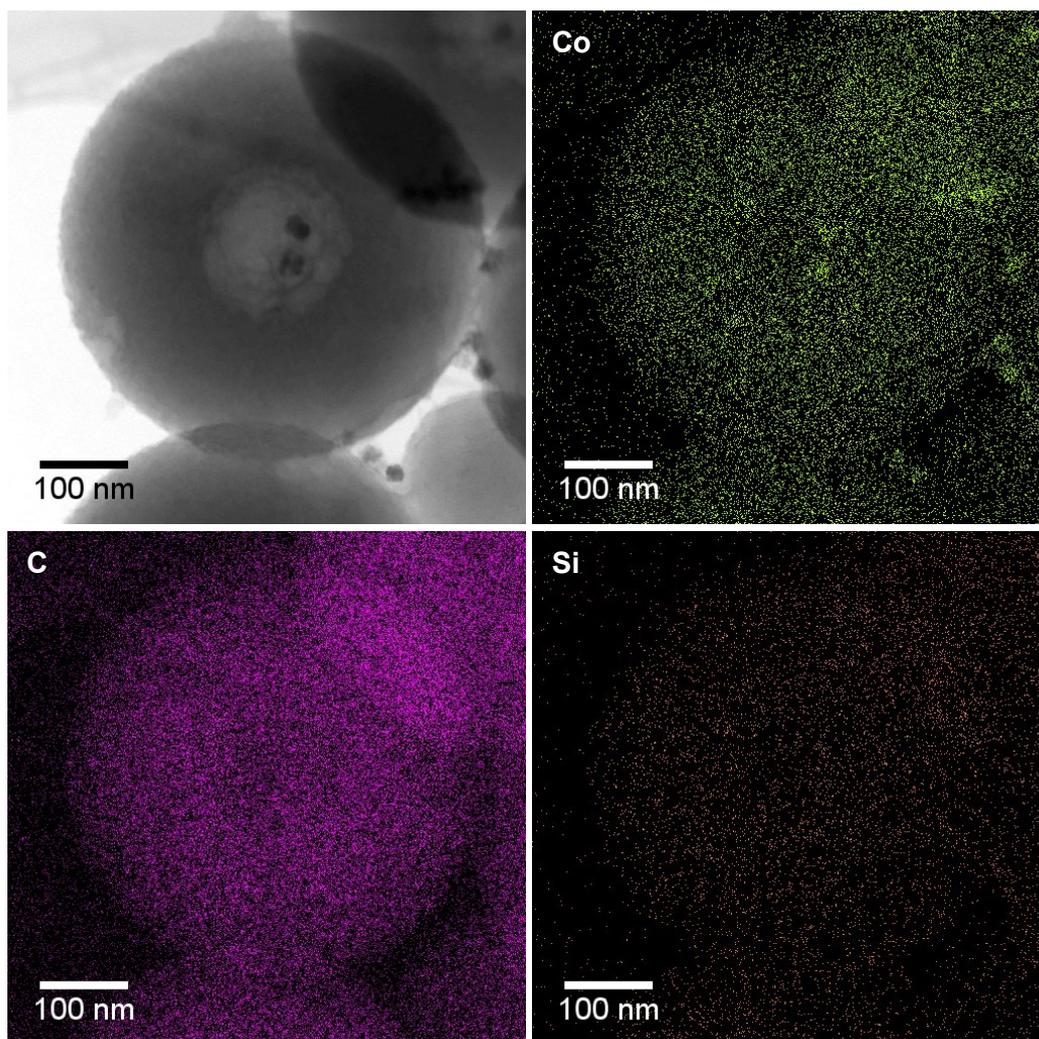


Figura 4.15: Imagem de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra B após o tratamento com NaOH.

Tabela 4.2: Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra B antes e depois do tratamento com NaOH.

Elemento	Teor (% m/m)	
	Antes	Depois
Co	2,7	5,0
Si	31,2	0,7
C	33,4	85,9
O	32,7	8,5

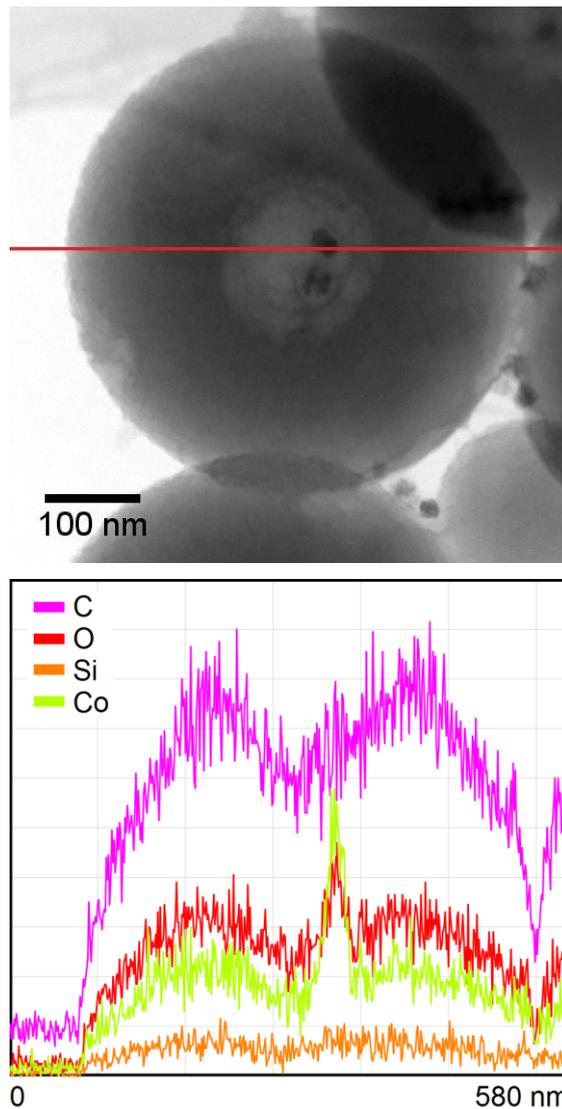


Figura 4.16: Análise com varredura em linha dos elementos químicos presentes na amostra B após o tratamento com NaOH.

A metodologia de encapsulamento em carbono apresentada por MEZZAVILLA *et al.* (2015) também se mostrou relevante para a preparação de partículas de óxido de cobalto encapsuladas em esferas ocas de carbono com o uso de sílica como molde. Neste caso, a deposição de uma camada encapsulante de carbono mais espessa e sem aglomeração na amostra B apontou para a possibilidade de crescimento da camada de carbono por meio do ajuste das condições reacionais. Entretanto, a formação de esferas ocas durante o encapsulamento deve ser analisado. Além disso, a utilização de concentrações menores de NaOH durante o tratamento para remoção da sílica não afetou de forma significativa os resultados. Porém, a identificação de partículas *core-shell* de cobalto e sílica não encapsuladas em carbono é um problema que dificulta

a aplicação deste material como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, devido à existência de partículas com diferentes propriedades morfológicas no material.

4.3 Síntese de Fischer-Tropsch

Considerando os desafios que foram identificados para a utilização de partículas *yolk-shell* de cobalto encapsulado em carbono com baixa uniformidade morfológica como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, optou-se por avaliar unicamente o desempenho catalítico das partículas *core-shell* de cobalto encapsulado em sílica na reação. Um catalisador de cobalto suportado em sílica também foi testado para comparação. Os resultados de caracterização dos precursores e dos testes catalíticos são apresentados a seguir.

4.3.1 Produção e rendimento das partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica

A massa da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-1}$ preparada com 5,1 mL de TEOS e obtida após a etapa de secagem foi igual a 1,65 g. Já a massa da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-2}$ preparada com 15,3 mL de TEOS foi igual a 2,89 g. A produção teórica destas amostras foi calculada a partir das massas dos precursores adicionadas em cada uma das preparações. Para esta estimativa, foi considerado que todo o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e o TEOS adicionados reagiram, formando Co_3O_4 e SiO_2 , respectivamente, e que todo o PVP adicionado se adsorveu às nanopartículas formadas durante o tratamento solvotérmico. As massas obtidas após a secagem das amostras $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-1}$ e $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-2}$ são menores que as massas teóricas esperadas iguais a 5,39 g e 8,07 g, respectivamente (Tabela 4.3). Esta variação pode estar relacionada à adsorção de uma menor quantidade de PVP nas nanopartículas de óxido de cobalto, à reação de hidrólise incompleta do TEOS ou à decomposição incompleta do nitrato de cobalto.

Acerca da presença de nitratos residuais particularmente, não há registros na literatura sobre a decomposição do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, em presença de etanol e PVP, durante um tratamento solvotérmico. A literatura relata a decomposição do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ em ar na faixa de temperatura de 210-270 °C, entretanto esta reação pode ser diretamente influenciada pelo meio reacional utilizado (MALECKI *et al.*, 1988; ŽIVKOVIĆ *et al.*, 1998; YUVARAJ *et al.*, 2003).

Tabela 4.3: Massa de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2$ e de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2$ teórica e produzida, perda de massa observada na etapa de calcinação a 500 °C e rendimento das amostras.

Amostra	Massa (g)		Perda de massa na calcinação ^b (%)	Rendimento ^c (%)
	Teórica ^a	Produzida		
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-1}$	5,39	1,65	-	-
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-2}$	8,07	2,89	-	-
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-1}$	1,84	1,36	18	74
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-2}$	4,52	2,42	15	54

^aProdução teórica calculada a partir das massas dos precursores utilizados, considerando que eles reagiram completamente. ^bPerda de massa calculada a partir da massa da amostra antes e depois da etapa de calcinação. ^cRendimento calculado a partir da massa teórica e produzida das amostras.

A massa obtida após a calcinação foi igual a 1,36 g para a amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-1}$ e a 2,42 g para a amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-2}$. As perdas de massa durante a calcinação foram similares para os dois materiais, iguais a 18 e 15%, respectivamente, como apresentadas na Tabela 4.3. A maior produção da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-2}$ indicou que houve uma maior deposição de sílica neste material, visto que o tratamento solvotérmico utilizado na preparação das nanopartículas de óxido de cobalto foi realizado nas mesmas condições para as amostras 1 e 2.

O rendimento das preparações foi calculado a partir das massas teóricas e das quantidades de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2$ obtidas após a calcinação (Tabela 4.3) e possibilitou avaliar a quantidade de TEOS que reagiu formando SiO_2 . O cálculo da massa teórica de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2$ foi realizado considerando que todo o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e o TEOS adicionados durante as preparações reagiram, formando Co_3O_4 e SiO_2 , respectivamente, e que a calcinação removeu todo o PVP e possíveis nitratos residuais presentes nas amostras. Assim, o rendimento pode ser considerado um indicativo da formação de sílica a partir do volume de TEOS adicionado, sem a interferência da quantidade de PVP na amostra e da possível presença de nitratos residuais. Neste caso, foi observada uma queda de rendimento de 74% para 54% da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-1}$ para a amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-2}$, respectivamente, apontando que o aumento do volume de TEOS pode ter gerado uma menor taxa de deposição de sílica sobre as partículas de óxido de cobalto ao longo do tempo durante a preparação da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-2}$.

Considerando a produção e o rendimento dos materiais *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica, foi constatado que a incorporação completa dos

reagentes aos materiais ainda é um desafio. Na literatura, relatos da preparação de partículas de cobalto encapsuladas em sílica com produções inferiores às apresentadas anteriormente podem ser encontrados (BATAIL *et al.*, 2013; KOBAYASHI *et al.*, 2003). Entretanto, melhorias na produção, no rendimento e na etapa de separação das partículas devem ser estudadas com o objetivo de aumentar a viabilidade da aplicação destes materiais como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch.

4.3.2 Caracterização dos precursores

4.3.2.1 Termogravimetria (TG)

Os perfis de perda de massa das amostras secas de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2$, obtidos a partir das análises de termogravimetria, são apresentados na Figura 4.17. Uma perda de massa em torno de 7% foi observada na faixa de temperatura de 30-160 °C e pode ser atribuída à remoção de água. A perda de massa em 315 °C está associada à decomposição do PVP nas amostras secas, ela foi igual a 14% na amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-1}$ e 10% na amostra $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-2}$. Estes valores estão próximos dos valores de perda de massa encontrados durante a etapa de calcinação das amostras. A perda de massa em torno de 960 °C está relacionada à decomposição de Co_3O_4 em CoO (FENG e ZENG, 2003).

O perfil de perda de massa do PVP puro (Figura 4.17.a) apresentou comportamento semelhante ao das amostras secas (Figuras 4.17.b e 4.17.c), ficando evidenciado a perda de massa acentuada na faixa de temperatura de 250-700 °C pela decomposição do PVP, além da perda de água visualizada até a temperatura de 100 °C. As diferenças observadas na taxa de decomposição do polímero nas faixas de temperatura de 250-380 °C e 470-700 °C poderiam ser explicadas pela formação de resíduos voláteis, que aceleraram ou inibiram o processo de decomposição (PENICHE *et al.*, 1993; SIVAIAH *et al.*, 2010).

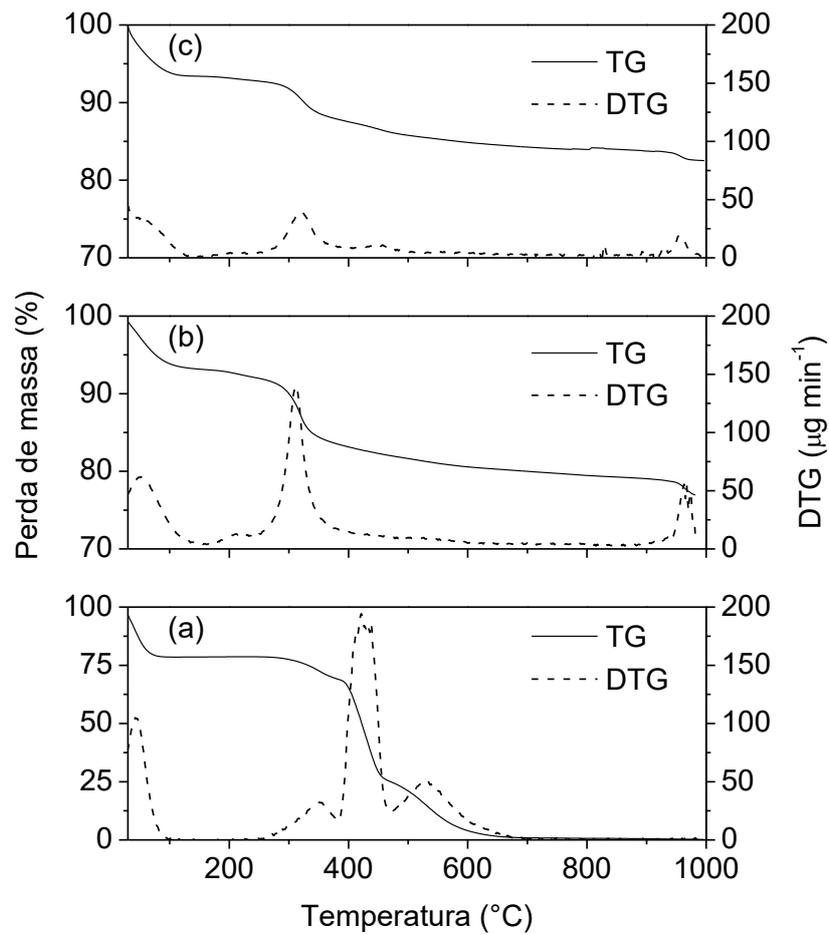


Figura 4.17: Perfil de perda de massa e derivada da perda de massa (a) do PVP puro e das amostras secas (b) $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-1}$ e (c) $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-PVP@SiO}_2\text{-2}$.

A análise de termogravimetria das amostras $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-1}$ e $\text{Co}_x\text{O}_y\text{@SiO}_2\text{-2}$ (Figura 4.18) mostrou que não houve perda de massa em torno da temperatura de 315 $^{\circ}\text{C}$, demonstrando que a etapa de calcinação foi eficiente para a decomposição do PVP das amostras.

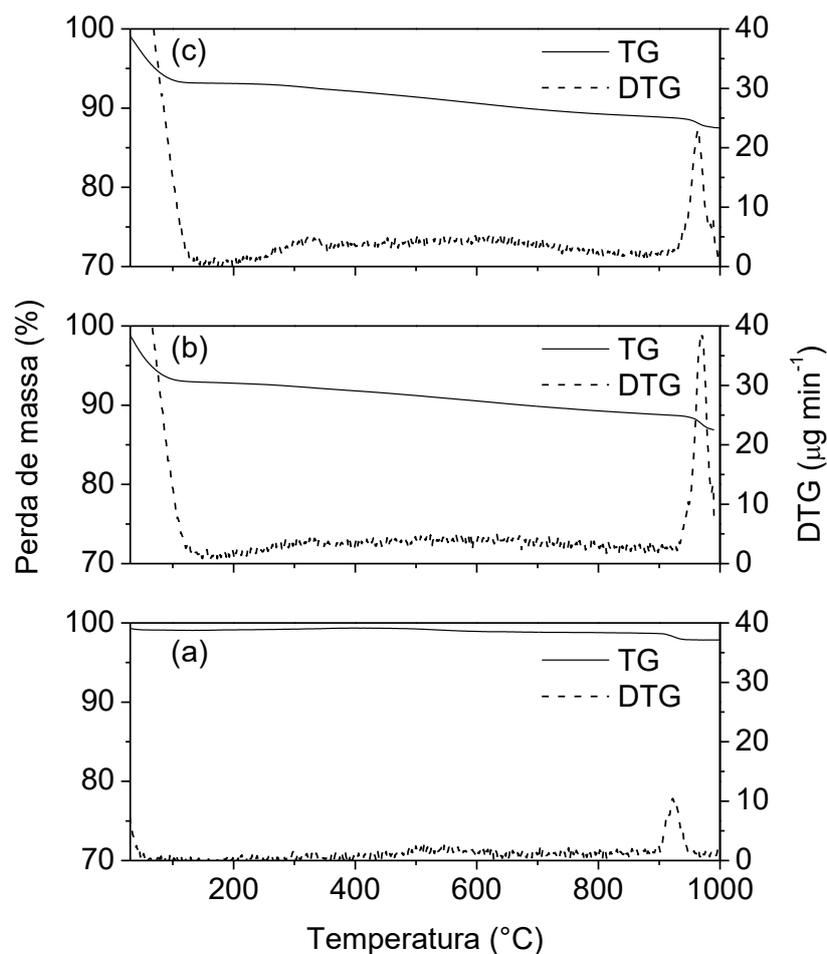


Figura 4.18: Perfil de perda de massa e derivada da perda de massa das amostras calcinadas (a) $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, (b) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-1$ e (c) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-2$.

4.3.2.2 Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A composição das amostras obtida por ICP-OES e o valor teórico calculado a partir da quantidade de reagente utilizada nas preparações são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Teor de cobalto dos precursores calcinados.

Amostra	Teor de cobalto (% m/m)	
	Teórico	ICP-OES
$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	10	11,8
$\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-1$	21	24,8
$\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2-2$	8	16,1

A diferença observada entre os teores de cobalto teóricos das amostras encapsuladas está relacionada aos diferentes volumes de TEOS utilizados durante as suas preparações com a finalidade de variar a espessura da camada encapsulante de sílica.

O teor de cobalto obtido por ICP-OES da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ estava próximo do valor teórico. Por outro lado, as amostras encapsuladas apresentaram valores medidos por ICP-OES superiores aos teóricos, o que pode estar relacionado a uma menor formação de sílica que a esperada durante a preparação destas amostras. A amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$, em particular, apresentou a maior diferença, apontando para uma redução da eficiência na formação de sílica ainda maior nesta amostra em comparação com a amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$. Durante a preparação da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$, foi utilizado um volume de 15,3 mL do precursor de sílica, TEOS, adicionado ao longo de 25,5 h. Já para a amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$, estes valores foram menores, sendo adicionados 5,1 mL de TEOS ao longo de 8,5 h. Assim, a grande diferença entre o teor de cobalto medido por ICP-OES e o teórico da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$ demonstrou que a eficiência na formação de sílica diminuiu com o aumento do volume de TEOS ou com o aumento do tempo de adição de TEOS durante a preparação. Estes resultados são compatíveis com a queda de rendimento de 74% para 54% da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ para a amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$, respectivamente, apresentada na seção 4.3.1.

4.3.2.3 Fisissorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras calcinadas (Figura 4.19) demonstraram ser do tipo IV, de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), características de materiais mesoporosos, apresentando histerese associada à condensação capilar em mesoporos. Os poros das amostras $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ e $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$ apresentaram distribuição de tamanho unimodal centrada em 17,9 e 24,2 nm, respectivamente. A amostra $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ e o suporte SiO_2 utilizado apresentaram distribuição de tamanho unimodal centrada em 8,3 nm (Figura 4.20).

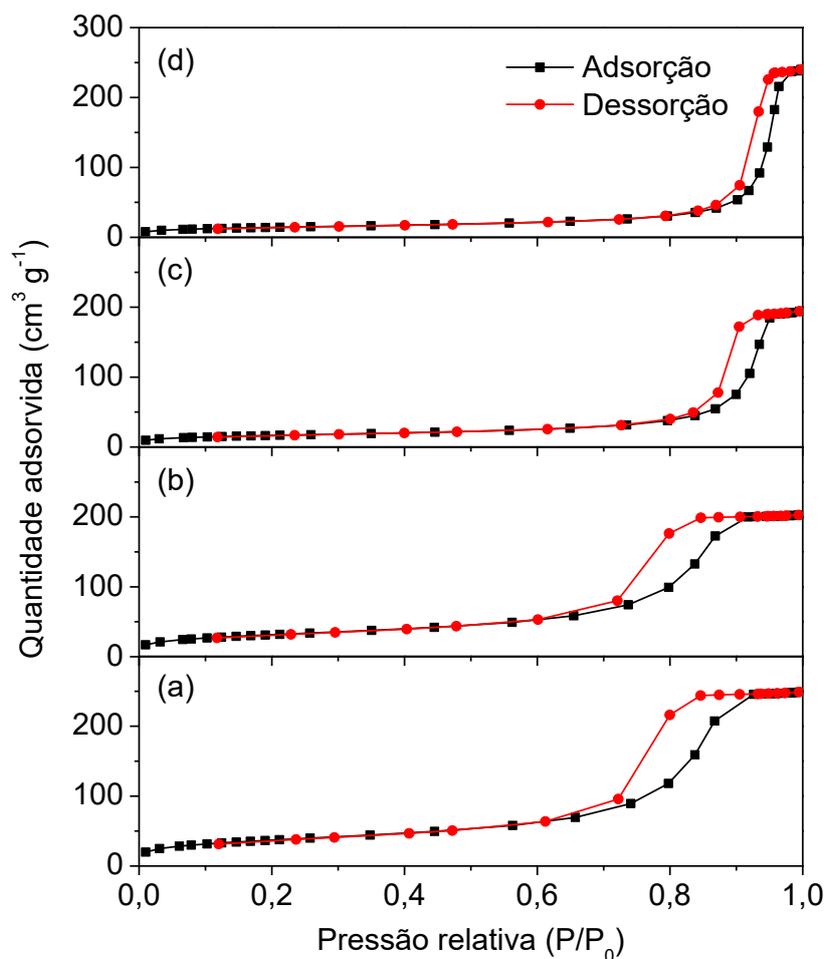


Figura 4.19: Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ do suporte (a) SiO₂ e das amostras calcinadas (b) Co_xO_y/SiO₂, (c) Co_xO_y@SiO₂-1 e (d) Co_xO_y@SiO₂-2.

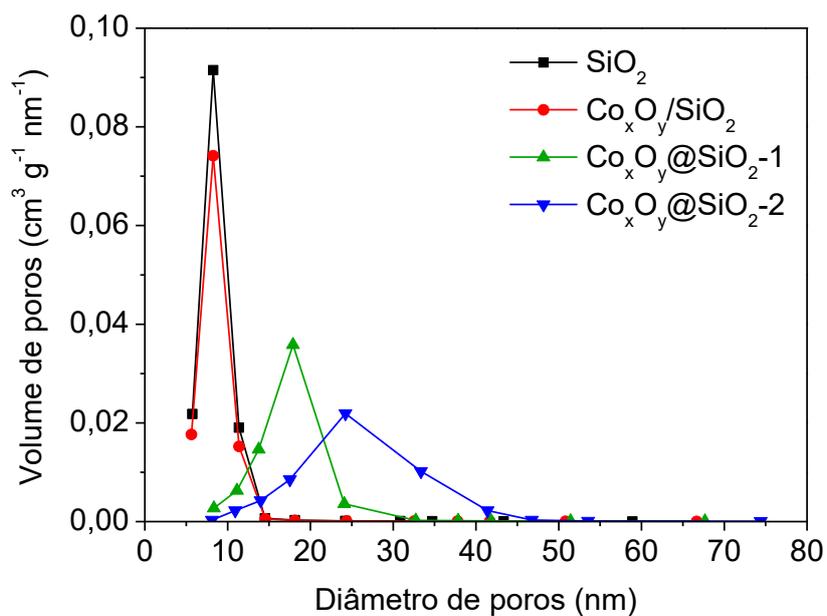


Figura 4.20: Distribuição de poros do suporte SiO₂ e dos precursores calcinados.

A área específica obtida para a amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ foi de $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e para a amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$ foi de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, como apresentado na Tabela 4.5. Estas diferenças demonstraram a influência da razão PVP/TEOS sobre as propriedades texturais dos materiais. O aumento do volume de TEOS de 5,1 mL para 15,3 mL utilizado durante as preparações das amostras $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ e $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$, respectivamente, gerou um decréscimo da área específica e um aumento do diâmetro médio de poros. XIE *et al.* (2014) relataram um comportamento semelhante, mostrando que o aumento da quantidade de PVP, para volumes constantes de TEOS, gerou um aumento na área específica do material.

Tabela 4.5: Propriedades texturais do suporte e dos precursores calcinados, e razão PVP/TEOS utilizada na preparação das amostras encapsuladas.

Amostra	Razão PVP/TEOS	S_g ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	D_p (nm)
SiO_2	-	134	0,39	8,2
$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	-	114	0,31	8,2
$\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$	0,7	59	0,30	16,7
$\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$	0,2	50	0,37	23,9

4.3.2.4 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do suporte e das amostras calcinadas são apresentados na Figura 4.21. A fase presente nos difratogramas foi identificada por comparação com os dados da ficha cristalográfica PDF#42-1467 do Co_3O_4 com estrutura cúbica, apresentando picos de difração em $2\theta = 19,0^\circ$, $31,3^\circ$, $36,9^\circ$, $44,8^\circ$, $59,4^\circ$ e $65,3^\circ$. Observa-se, adicionalmente, um pico largo e de baixa intensidade referente à difração da sílica amorfa em $2\theta = 22,0^\circ$, também observado no difratograma do suporte SiO_2 .

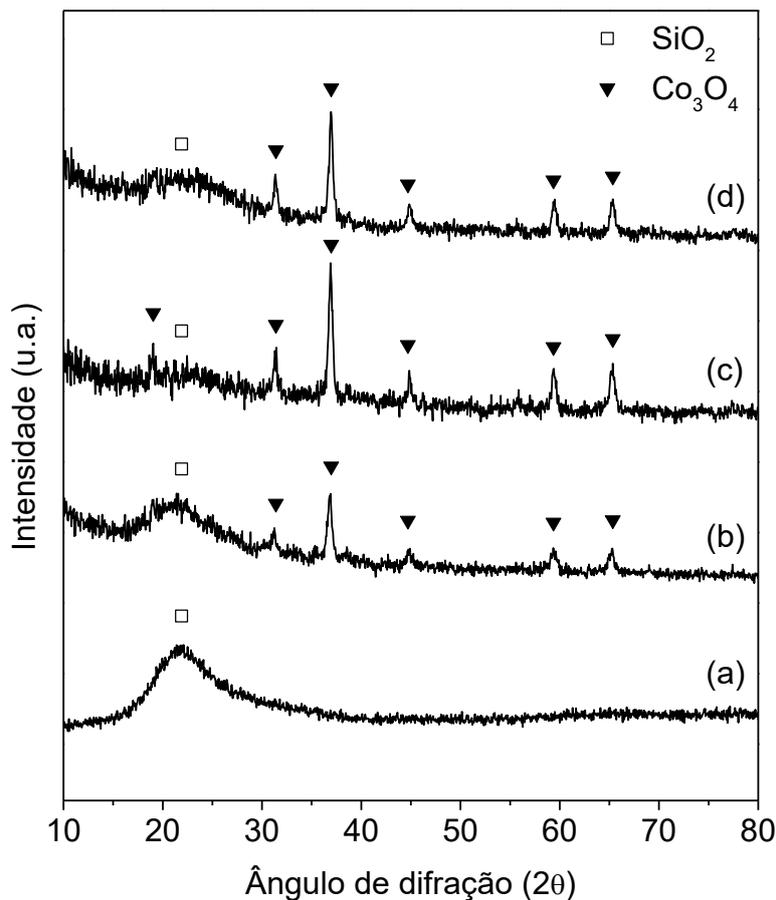


Figura 4.21: Difratogramas de raios X do suporte (a) SiO_2 e das amostras calcinadas (b) $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, (c) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ e (d) $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$.

O tamanho médio de cristalito do Co_3O_4 dos precursores foi estimado a partir da equação de Scherrer (Equação 3.1) utilizando o pico de difração mais intenso em $2\theta = 36,9^\circ$ correspondente ao plano (311) do Co_3O_4 . O tamanho obtido para a amostra suportada foi igual a 17 nm e para as amostras encapsuladas foi igual a 21 nm. O tamanho de cristalito do Co^0 calculado pela Equação 3.2 e a dispersão de cobalto calculada pela Equação 3.3 são exibidos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Tamanho de cristalito de Co_3O_4 , estimativa do tamanho de cristalito de Co^0 e dispersão de cobalto das amostras obtidos por meio de DRX.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)		Dispersão de cobalto (%)
	Co_3O_4	Co^0	
$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	17	13	7,5
$\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$	21	16	6,0
$\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$	21	16	6,1

4.3.2.5 Redução a temperatura programada (TPR)

Os perfis de formação de H₂O obtidos por meio da análise de TPR dos precursores, apresentados na Figura 4.22, são característicos da redução do Co₃O₄ em duas etapas. Os picos em 250 °C foram atribuídos à formação de H₂O durante a redução do Co₃O₄ à CoO, de acordo com a Equação 4.1. Os picos em 285 e 335 °C foram atribuídos à redução do CoO à Co, de acordo com a Equação 4.2. E os picos em 440 e 490 °C correspondem à redução de espécies de silicato de cobalto. Além disso, um pico de baixa intensidade em 80 °C também foi observado e pode estar relacionado à presença de umidade residual nas amostras.

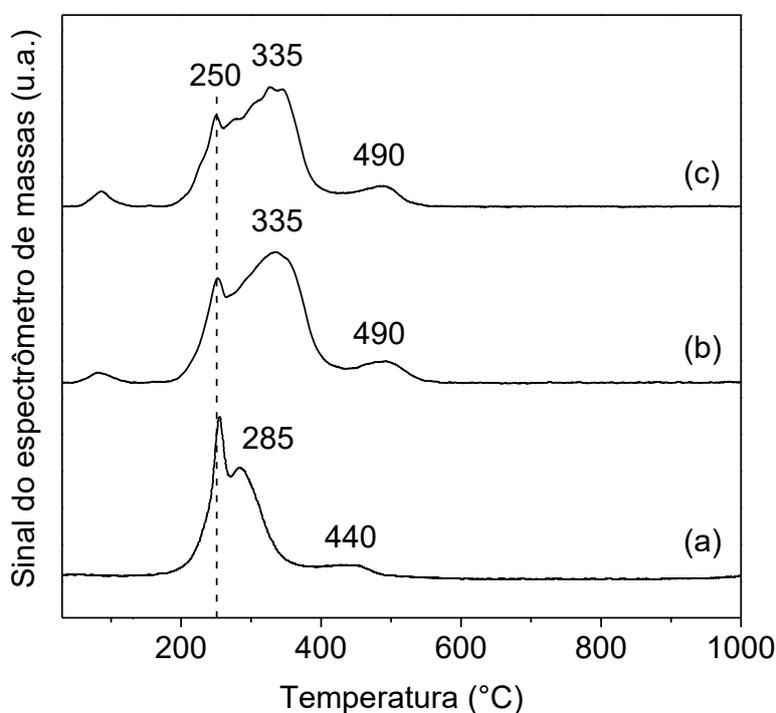


Figura 4.22: Perfis de formação de H₂O (m/z = 18) obtidos durante o TPR das amostras calcinadas (a) Co_xO_y/SiO₂, (b) Co_xO_y@SiO₂-1 e (c) Co_xO_y@SiO₂-2.



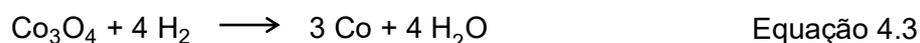
As amostras encapsuladas apresentaram perfis de redução semelhantes. Enquanto, a amostra suportada apresentou um deslocamento de 50 °C do segundo e do terceiro pico para temperaturas mais baixas em comparação com as amostras encapsuladas, podendo indicar uma interação mais fraca entre a SiO₂ e as espécies de

cobalto neste material. Essa diferença entre o comportamento de redução das amostras encapsuladas e da suportada já foi relatada por XIE *et al.* (2014) e ZENG *et al.* (2013a), que observaram deslocamentos de temperatura na faixa de 100 a 180 °C. Eles relacionaram as mudanças de temperatura à existência da camada encapsulante no catalisador, que poderia limitar a difusão de H₂ em comparação com um catalisador suportado. ZENG *et al.* (2013b) também observaram mudanças de temperatura em torno de 70 °C no perfil de redução de catalisadores de cobalto encapsulado em SiO₂ com diferentes espessuras, que poderiam estar relacionadas ao maior tempo de difusão de H₂ através das camadas mais espessas de SiO₂.

O tratamento a 365 °C com H₂ puro por 10 h utilizado para a redução das amostras antes do início da síntese de Fischer-Tropsch está de acordo com os resultados de TPR, considerando a faixa de temperatura em que ocorreria a redução do Co₃O₄ a cobalto metálico. Logo, o grau de redução, apresentado na Tabela 4.7, foi estimado por meio da suposição de que todo o cobalto nas amostras está sob a forma de Co₃O₄, cuja redução ocorreria de forma completa a Co⁰ pela Equação 4.3. Os picos referentes à umidade e à presença de silicatos nas amostras foram desconsiderados nestes cálculos, sendo usados apenas os picos referentes à produção de H₂O pela redução das espécies de cobalto em temperaturas inferiores a aproximadamente 365 °C. A amostra Co_xO_y@SiO₂-2 exibiu um menor grau de redução do que a amostra Co_xO_y@SiO₂-1, o que indica que o uso de um volume de TEOS maior durante a etapa de encapsulamento pode ter aumentado a produção de espécies não redutíveis no material. Essa tendência também foi observada na literatura, entretanto o grau de redução relatado para catalisadores de cobalto encapsulado em SiO₂ foi menor (XIE *et al.*, 2014, 2015; ZENG *et al.*, 2013b).

Tabela 4.7: Consumo de H₂ durante o TPR dos precursores e grau de redução.

Amostra	Consumo de H ₂ (mmol g _{Co} ⁻¹)		Grau de redução (%)
	1° e 2° picos	3° pico	
Co _x O _y /SiO ₂	19,9	2,7	88
Co _x O _y @SiO ₂ -1	14,2	1,3	63
Co _x O _y @SiO ₂ -2	12,2	1,5	54



4.3.2.6 Microscopia eletrônica

As micrografias de transmissão permitiram avaliar a distribuição de tamanhos das partículas e o tamanho médio de partícula das amostras calcinadas, como apresentado nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25. Uma breve análise da morfologia das partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica foi apresentada na seção 4.1. As amostras $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ e $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$ exibiram um tamanho médio de partícula de óxido de cobalto de 28 e 29 nm, respectivamente, mostrando a boa reprodutibilidade do método de preparação.

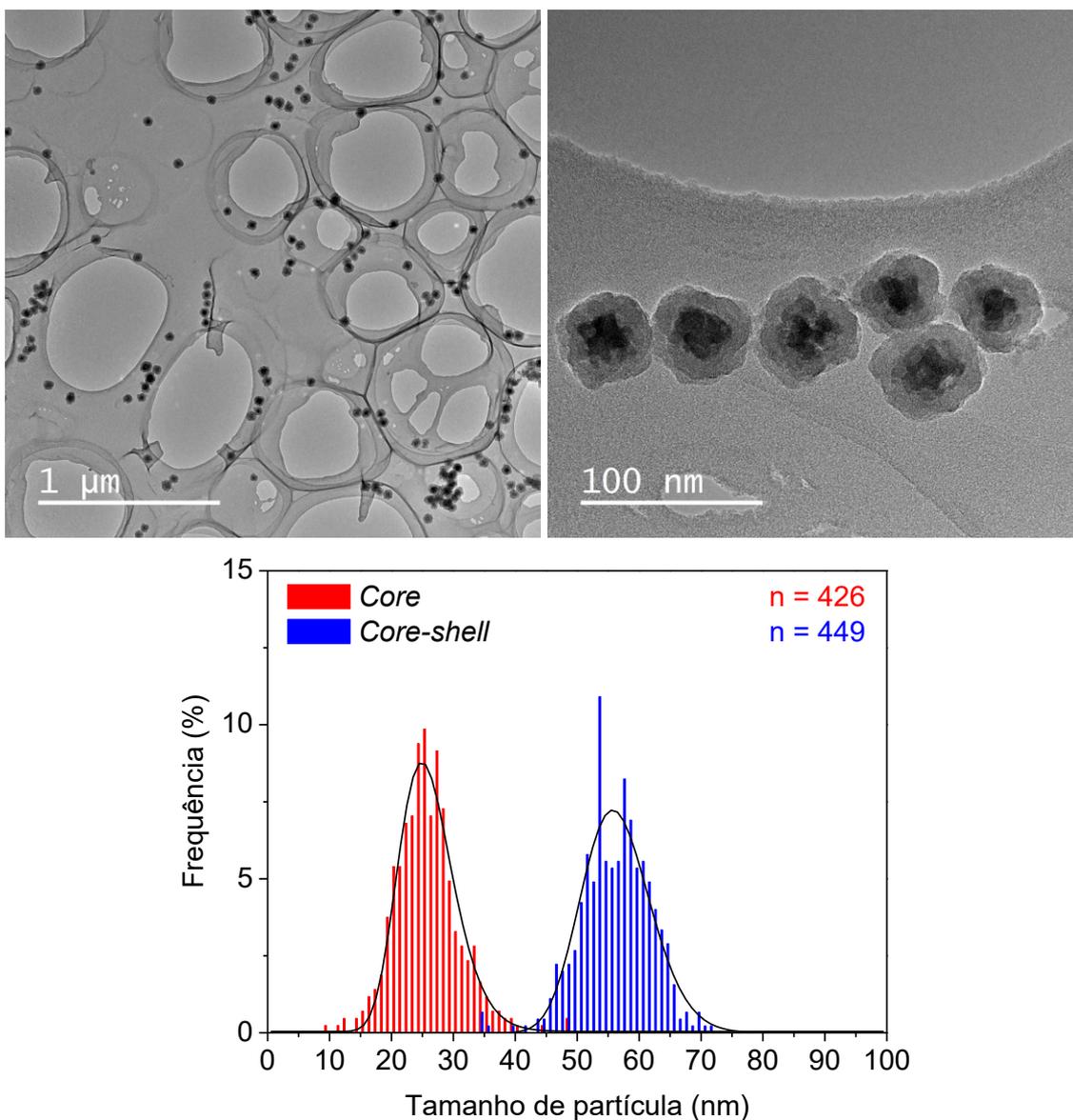


Figura 4.23: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes magnificações e distribuições de tamanhos das partículas da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ calcinada.

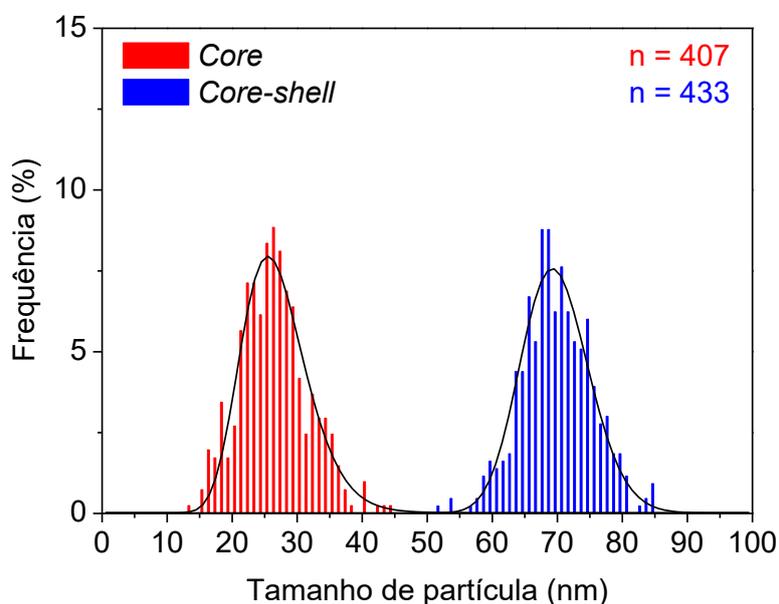
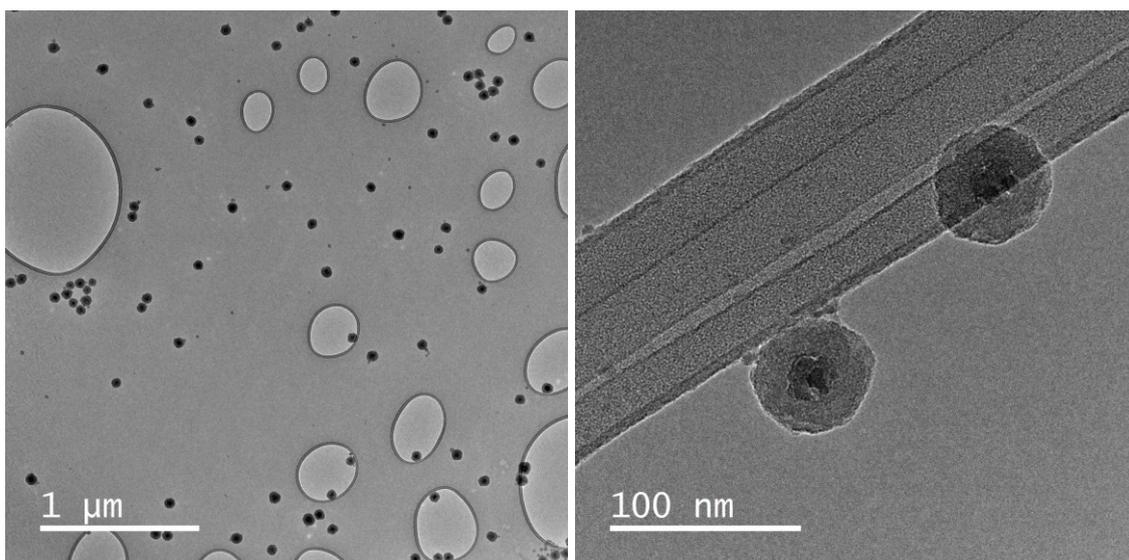


Figura 4.24: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes magnificações e distribuições de tamanhos das partículas da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$ calcinada.

O encapsulamento das nanopartículas de óxido de cobalto em sílica resultou em partículas uniformes com uma espessura da camada de sílica de 15 e 21 nm nas amostras $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-1}$ e $\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2\text{-2}$, respectivamente. O aumento do volume de TEOS de 5,1 para 15,3 mL durante a preparação gerou um aumento de 6 nm na espessura da camada de sílica sem que houvesse aglomeração entre as partículas. A análise de STEM e o mapeamento elementar por EDS dos materiais encapsulados calcinados foram apresentados na seção 4.1.

A amostra suportada apresentou um tamanho médio da partícula de óxido de cobalto de 36 nm, calculado a partir das micrografias de transmissão da Figura 4.25. Os tamanhos das partículas das amostras encapsuladas exibiram distribuições estreitas (Figuras 4.23 e 4.24), enquanto que a distribuição dos tamanhos das partículas da amostra suportada foi mais larga, apresentando uma cauda em direção às partículas maiores (Figura 4.25). Isso demonstrou que o método solvotérmico foi mais eficiente no controle do tamanho das partículas de óxido de cobalto. As propriedades morfológicas dos precursores estão resumidas na Tabela 4.8. A análise de STEM e o mapeamento elementar por EDS do precursor $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ podem ser encontrados no Apêndice E.

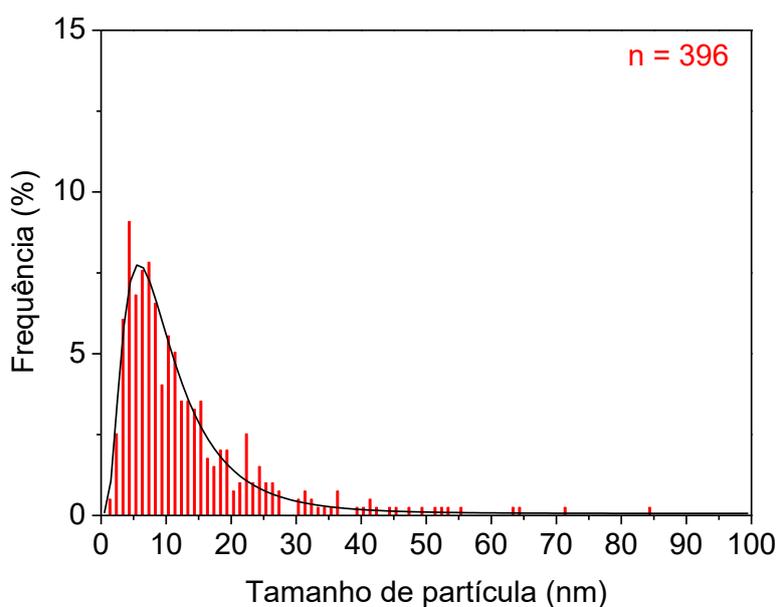
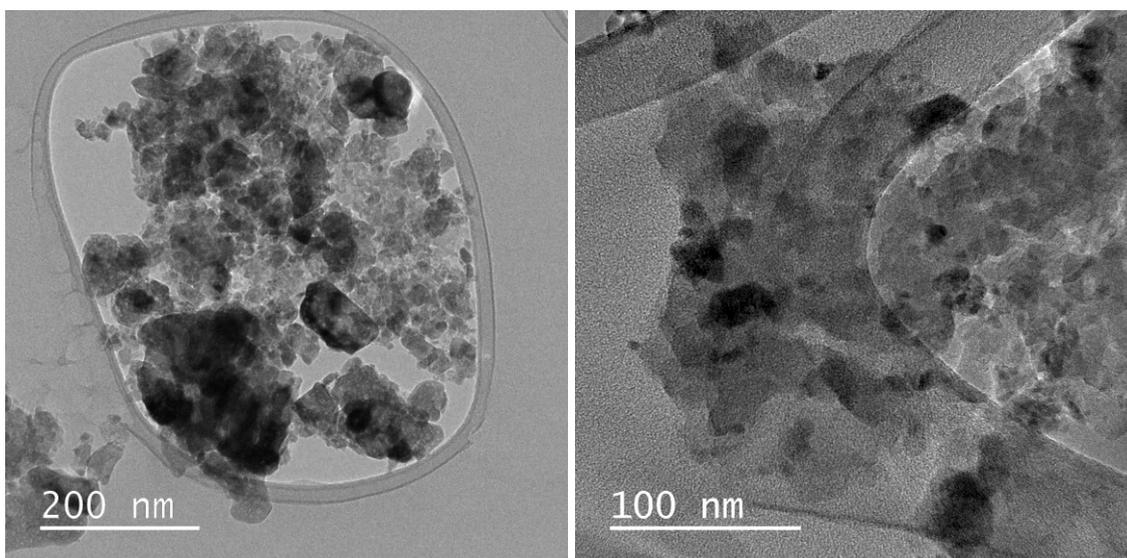


Figura 4.25: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes magnificações e distribuição de tamanhos das partículas de óxido de cobalto da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ calcinada.

Tabela 4.8: Propriedades morfológicas dos precursores calcinados.

Amostra	Tamanho médio de partícula de Co_3O_4 (nm)	Desvio padrão (nm)	Espessura da camada de SiO_2 (nm)
$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	36	26	-
$\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ -1	28	6	15
$\text{Co}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$ -2	29	6	21

4.3.3 Avaliação catalítica

As conversões de CO para os catalisadores avaliados na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 são apresentadas na Figura 4.26.

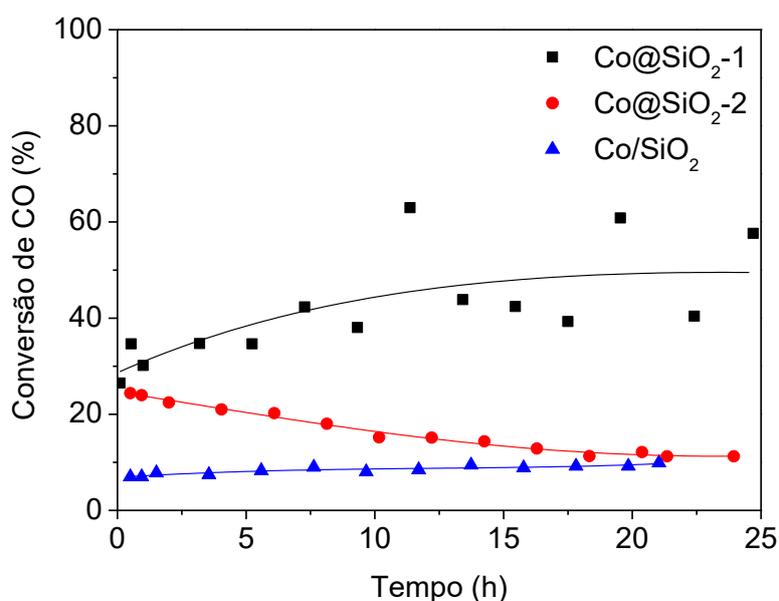


Figura 4.26: Conversão de CO em função do tempo de reação para os catalisadores Co/SiO_2 , $\text{Co}@/\text{SiO}_2$ -1 e $\text{Co}@/\text{SiO}_2$ -2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{reação}} = 210\text{ }^\circ\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2\text{ MPa}$).

O catalisador $\text{Co}@/\text{SiO}_2$ -1 apresentou a maior conversão de CO durante a síntese de Fischer-Tropsch utilizando o protocolo de reação 1. Houve um aumento da conversão de 27% para 42% durante as primeiras 7 h de reação. Flutuações entre 38% e 63% para os valores de conversão de CO, observadas após 7 h de reação, indicam que o estado estacionário ainda não havia sido alcançado neste período.

A conversão de CO durante a primeira hora de reação utilizando o catalisador Co@SiO₂-2 ficou em torno de 24%. Entretanto, um decréscimo de 10% foi observado ao longo do teste catalítico e valores próximos da conversão de CO do catalisador Co/SiO₂ foram alcançados após 21 h. Esta diminuição no valor de conversão pode ser atribuída ao período inicial de estabilização da reação, que ainda se encontrava em regime transiente.

A conversão de CO no teste utilizando o catalisador Co/SiO₂ foi a mais baixa e apresentou um pequeno aumento, em torno de 3%, durante as primeiras 14 h de reação, o que também pode estar relacionado ao período inicial de estabilização. Ressalta-se, no entanto, que o catalisador Co/SiO₂ apresentou uma melhor estabilidade durante a reação usando o protocolo 1.

As tendências na conversão de CO também foram observadas nos valores de TOF, exibidos na Tabela 4.9, uma vez que o catalisador Co@SiO₂-1 apresentou o maior valor, seguido pelos catalisadores Co@SiO₂-2 e Co/SiO₂, respectivamente. Os valores de TOF calculados são compatíveis com os valores relatados na literatura, que variaram de $0,2 \cdot 10^{-2}$ a $19 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (BEZEMER *et al.*, 2006; DEN BREEJEN *et al.*, 2009; MARTÍNEZ *et al.*, 2009; ESCHEMANN *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2018; GHOGIA *et al.*, 2020; VAN DEELEN *et al.*, 2020).

Tabela 4.9: Conversão de CO após 21 h de reação, taxa inicial de reação e TOF dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2 ($T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

Catalisador	Tempo de reação (h)	X _{CO} (%)	$(-r_{CO})_0$ ($10^{-5} \text{ mol g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	TOF (10^{-2} s^{-1})
Protocolo de reação 1: adição da mistura reacional a 210 °C				
Co/SiO ₂	21,0	9,9	1,8	1,6
Co@SiO ₂ -1	22,4	40,4	7,1	11,0
Co@SiO ₂ -2	21,4	11,3	1,5	2,7
Protocolo de reação 2: adição da mistura reacional a 160 °C				
Co@SiO ₂ -1	21,8	34,8	3,5	5,5
Co@SiO ₂ -2	21,7	8,8	1,2	2,1

As diferenças de atividade dos catalisadores encapsulados e do suportado não podem ser justificadas pelas diferenças no tamanho de partícula de cobalto. O aumento

do TOF com o tamanho das partículas de cobalto até valores próximos a 8 nm já foi relatado na literatura (BEZEMER *et al.*, 2006; DEN BREEJEN *et al.*, 2009; LUO *et al.*, 2019; PRIETO *et al.*, 2009). Este fenômeno pode estar associado à ocorrência de sítios do tipo aresta responsáveis pela dissociação do CO em partículas de cobalto maiores que 6 nm (PESTMAN *et al.*, 2019) ou a um maior tempo de residência e uma menor cobertura do intermediário da reação CH_x em sítios ativos de partículas de cobalto menores que 6 nm (DEN BREEJEN *et al.*, 2009). Todos os catalisadores preparados neste trabalho exibiram tamanho de partícula de cobalto maior que 8 nm, indicando que a principal razão para as variações observadas nas taxas iniciais de reação e TOF estão relacionadas às diferentes morfologias, ao encapsulamento da fase ativa, à espessura da camada de sílica e às propriedades texturais dos catalisadores.

Os maiores valores de TOF dos catalisadores encapsulados podem estar relacionados a existência de uma camada encapsulante de sílica ao redor do cobalto, o que garantiu a proteção da fase ativa e possivelmente preveniu a desativação do catalisador por sinterização durante a etapa de estabilização, especialmente nas condições usadas no protocolo 1. Entretanto, a reoxidação da superfície do cobalto no catalisador suportado não pode ser excluída como razão para o menor TOF dessa amostra. Adicionalmente, registra-se que o elevado TOF obtido para o catalisador $\text{Co@SiO}_2\text{-1}$, em particular, pode estar relacionado à instabilidade observada durante o teste catalítico empregando o protocolo 1, justificada pelos elevados níveis de conversão de CO.

Os resultados dos testes catalíticos realizados adicionalmente com o catalisador Co/SiO_2 , baseando-se no protocolo de reação 1, são apresentados no Apêndice B. A partir destes dados, foi analisada a influência da temperatura de reação, da razão de diluição entre o catalisador e o diluente, da granulometria do diluente e da vazão da mistura reacional na síntese de Fischer-Tropsch.

Desta forma, a aplicação do protocolo de reação 2 na avaliação do desempenho catalítico dos catalisadores encapsulados permitiu obter uma conversão de CO com boa estabilidade sem sinais de desativação, conforme mostra a Figura 4.27. Isto mostrou que os catalisadores encapsulados apresentam estabilidade no intervalo de tempo avaliado, especialmente o catalisador $\text{Co@SiO}_2\text{-1}$. Estes resultados realçam a necessidade do desenvolvimento de protocolos com condições rigorosamente ajustadas para a avaliação precisa dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch, sendo a alteração das condições usadas para adição da mistura reacional um dos fatores importantes no desenvolvimento do protocolo reacional.

Nas condições usadas no protocolo 2, as conversões de CO se mantiveram estáveis, mesmo após um maior tempo de reação. As temperaturas mais baixas durante

a adição da mistura reacional usadas no protocolo 2 levaram a uma menor conversão de CO no início dos testes catalíticos, evitando o superaquecimento da superfície dos catalisadores e ajudando a manter uma temperatura uniforme diante da natureza exotérmica da síntese de Fischer-Tropsch.

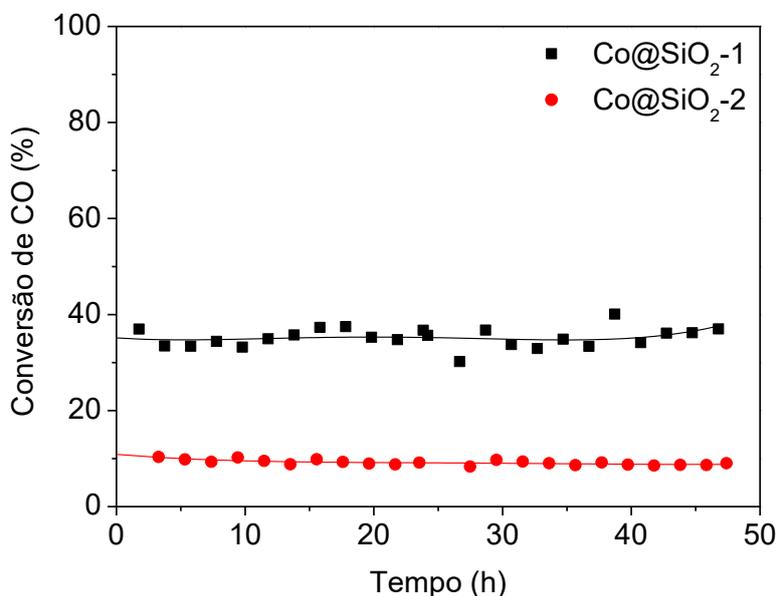


Figura 4.27: Conversão de CO em função do tempo de reação para os catalisadores Co@SiO₂-1 e Co@SiO₂-2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

O comportamento das taxas iniciais de reação e do TOF com o protocolo 2, exibidos na Tabela 4.9, seguiu a mesma tendência observada com o protocolo 1. Os valores para o catalisador Co@SiO₂-2 estão próximos, porém a taxa inicial de reação e o TOF do catalisador Co@SiO₂-1 foi menor no teste com o protocolo 2, indicando que eles podem ter sido influenciados pelos níveis mais elevados na conversão de CO e pela condição transiente, ainda em curso após 21 h de reação do teste com o protocolo 1. Estes resultados confirmam que o catalisador Co@SiO₂-1 apresenta melhor desempenho que o catalisador Co@SiO₂-2. Considerando que os tamanhos de partículas de cobalto dos catalisadores encapsulados são semelhantes e que testes experimentais foram realizados para descartar a existência de limitação difusional externa (Apêndice F), o desempenho diferente desses catalisadores pode estar relacionado às diferentes propriedades morfológicas e texturais da camada encapsulante de sílica. Nesse caso, a difusão dos reagentes e produtos da reação pode ter sido dificultada pelos poros da camada mais espessa de sílica do catalisador Co@SiO₂-2.

A limitação da difusão de H₂O formada durante a reação, particularmente, pode levar à oxidação dos sítios ativos de cobalto, assim como à formação de silicatos de cobalto inativos à reação (YANG *et al.*, 2020). Além disso, a limitação difusional do CO também pode alterar a taxa de dissociação de CO e limitar a disponibilidade do intermediário da reação CH_x nos sítios ativos (PESTMAN *et al.*, 2019). Esses problemas de difusão podem estar relacionados ao menor TOF do catalisador com a camada de sílica mais espessa. Tal comportamento já foi relatado por CHEN *et al.* (2020), que observaram uma diminuição do TOF com o aumento da espessura da camada encapsulante de catalisadores de Co@C@SiO₂. Entretanto, a complexidade do conjunto de reações que compõem a síntese de Fischer-Tropsch exige um entendimento mais aprofundado dos fenômenos de transporte, adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos, assim como dos mecanismos de iniciação, crescimento e terminação de cadeia dos hidrocarbonetos, para uma melhor compreensão da questão.

A distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch em aproximadamente 22 h de reação empregando o protocolo 1 é exibida na Figura 4.28. Os catalisadores encapsulados exibiram uma distribuição de produto mais estreita do que o catalisador suportado, o que pode estar relacionado com a existência da camada encapsulante ao redor da fase ativa do catalisador. No entanto, a influência dos diferentes tamanhos de partícula de cobalto e de suas distribuições sobre a seletividade não pode ser desconsiderada, uma vez que diferentes comportamentos foram relatados na literatura. O catalisador Co/SiO₂ com maior tamanho de partícula e maior distribuição de tamanhos das partículas apresentou uma distribuição de produtos mais ampla e uma produção significativa de metano e hidrocarbonetos pesados (C₂₅₊) na síntese de Fischer-Tropsch iguais a 29,5% e 29,1%, respectivamente. Este último resultado também está de acordo com ausência de uma camada encapsulante de sílica envolvendo as nanopartículas de cobalto, o que facilitaria a difusão de hidrocarbonetos mais pesados.

Outro resultado importante é a observação de que a seletividade da síntese de Fischer-Tropsch com os catalisadores encapsulados foi diferente, ambos com tamanho de partícula de cobalto semelhantes. O catalisador Co@SiO₂-1 apresentou uma maior produção de hidrocarbonetos na faixa de C₁₉ - C₂₄ igual a 62,4%, enquanto o catalisador Co@SiO₂-2 apresentou uma maior formação de metano igual a 91,5%. Os diferentes níveis de conversão de CO podem causar alterações na seletividade, uma vez que aumentos na conversão de CO estão relacionados a uma diminuição na seletividade a metano e um aumento na seletividade a C₅₊ (YANG *et al.*, 2014). No entanto, a diferença observada na seletividade durante os testes com os catalisadores encapsulados foi muito superior ao esperado para este fenômeno. Desta forma, este resultado é um indicativo da influência das propriedades texturais dos catalisadores e da espessura de

camada de sílica na seletividade. Como já relatado na literatura, a espessura da camada pode exercer um efeito mais intenso sobre a seletividade a hidrocarbonetos mais pesados (ZENG *et al.*, 2013b).

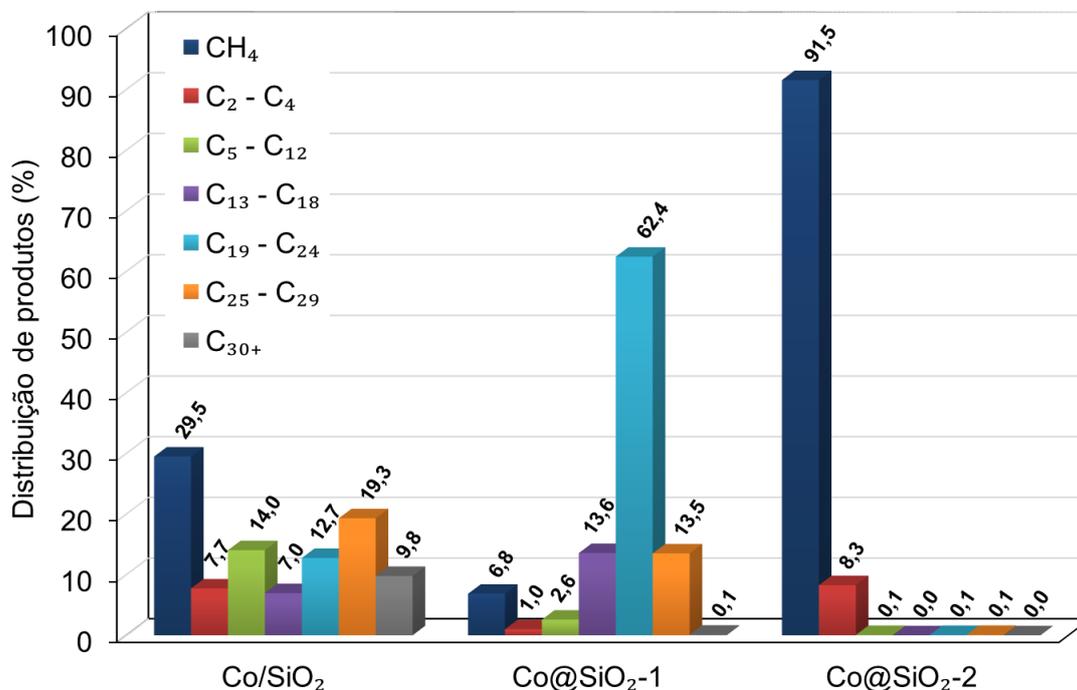


Figura 4.28: Distribuição de produtos para os catalisadores Co/SiO₂, Co@SiO₂-1 e Co@SiO₂-2 em aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 (T_{adição da mistura reacional} = 210 °C, T_{reação} = 210 °C e P_{reação} = 2 MPa).

O catalisador Co@SiO₂-1 apresentou uma camada de sílica mais fina, poros menores e maior área específica do que o catalisador Co@SiO₂-2, o que pode ter alterado o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos durante a reação ou gerado efeitos difusionais limitando o transporte dos reagentes e produtos. A limitação difusional de CO, em particular, já foi associada a uma maior seletividade a metano e hidrocarbonetos leves, uma vez que uma razão H₂/CO mais elevada no entorno dos sítios ativos pode aumentar as taxas de hidrogenação e terminação, bem como diminuir a disponibilidade do intermediário CH_x aos sítios ativos. Essa tendência já foi observada no caso de catalisadores encapsulados de cobalto à medida que a espessura da camada encapsulante aumentou (YANG *et al.*, 2020; ZENG *et al.*, 2013b) e no caso de catalisadores suportados de cobalto como a diminuição do diâmetro de poro do suporte (MARTÍNEZ *et al.*, 2009). Estes fenômenos podem estar presentes nos catalisadores encapsulados, considerando a diferença de seletividade observada com o aumento da espessura da camada de sílica. Além disso, também foi possível observar que a camada

de sílica exerceu um efeito sobre a seletividade ao evitar a produção de hidrocarbonetos mais pesados, como C₃₀₊, em comparação com o catalisador suportado, que pode ter apresentado uma menor resistência a difusão dessa faixa de hidrocarbonetos (ZENG *et al.*, 2013b).

A seletividade da síntese de Fischer-Tropsch para os catalisadores encapsulados Co@SiO₂-1 e Co@SiO₂-2 em aproximadamente 24 h de reação empregando o protocolo de reação 2 foi semelhante à observada com o protocolo 1, como mostram as Figuras 4.29 e 4.30, respectivamente. A síntese de Fischer-Tropsch apresentou uma maior seletividade a hidrocarbonetos na faixa de C₁₉ - C₂₄ com o catalisador Co@SiO₂-1 (57,6% em 24,2 h e 57,2% em 46,8 h) e uma maior seletividade a metano com o catalisador Co@SiO₂-2 (92,3% em 23,5 h e 92,2% em 47,4 h) empregando o protocolo 2.

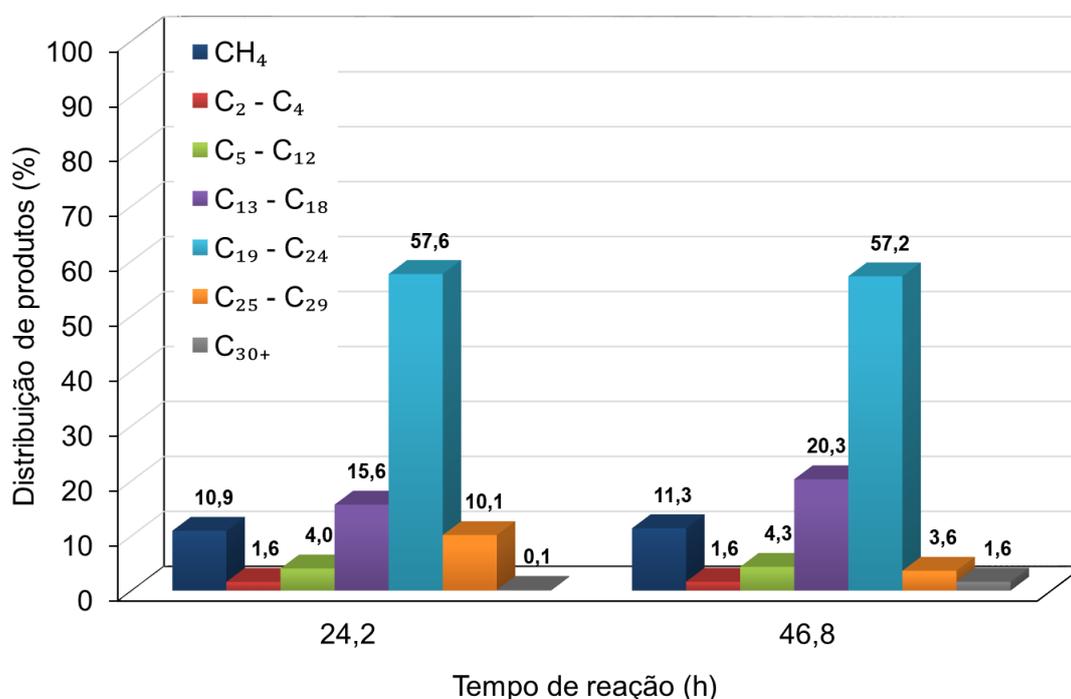


Figura 4.29: Distribuição de produtos para o catalisador Co@SiO₂-1 em 24,2 h e 46,8 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2

(T_{adição da mistura reacional} = 160 °C, T_{reação} = 210 °C e P_{reação} = 2 MPa).

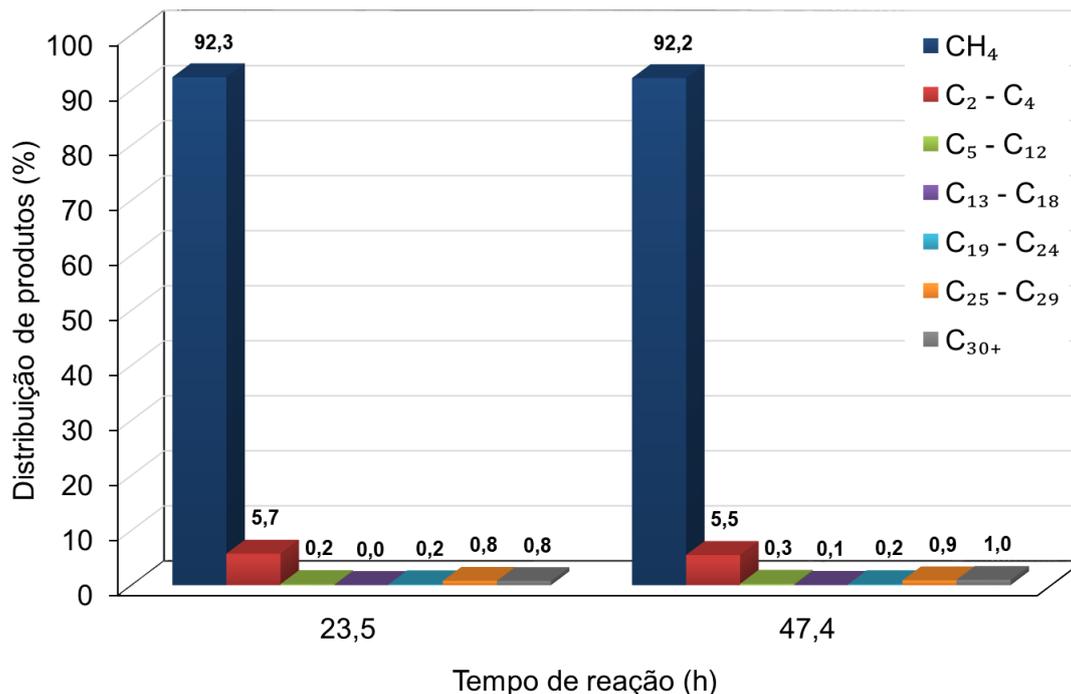


Figura 4.30: Distribuição de produtos para o catalisador Co@SiO₂-2 em 23,5 h e 47,4 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 (T_{adição da mistura reacional} = 160 °C, T_{reação} = 210 °C e P_{reação} = 2 MPa).

Além disso, foi possível observar que a distribuição de produtos para os catalisadores encapsulados Co@SiO₂-1 e Co@SiO₂-2 se manteve estável após um período de aproximadamente 47 h de reação com a utilização do protocolo 2, sendo somente observado um aumento na produção de hidrocarbonetos na faixa de C₁₃ - C₁₈ de 15,6% em 24,2 h para 20,3% em 46,8 h e uma redução na produção de hidrocarbonetos na faixa de C₂₅ - C₂₉ de 10,1% em 24,2 h para 3,6% em 46,8 h durante a reação com o catalisador Co@SiO₂-1.

As conversões de CO e as seletividades a diferentes faixas de hidrocarbonetos para os catalisadores durante a síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2 estão resumidas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Conversões de CO e seletividades para os catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2 ($T_{\text{reação}} = 210 \text{ °C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

Catalisador	Tempo (h)	X_{CO} (%)	Seletividade (%)						
			CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	$\text{C}_5\text{-C}_{12}$	$\text{C}_{13}\text{-C}_{18}$	$\text{C}_{19}\text{-C}_{24}$	$\text{C}_{25}\text{-C}_{29}$	C_{30+}
Protocolo de reação 1: adição da mistura reacional a 210 °C									
Co/SiO ₂	21,0	9,9	29,5	7,7	14,0	7,0	12,7	19,3	9,8
Co@SiO ₂ -1	22,4	40,4	6,8	1,0	2,6	13,6	62,4	13,5	0,1
Co@SiO ₂ -2	21,4	11,3	91,5	8,3	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
Protocolo de reação 2: adição da mistura reacional a 160 °C									
Co@SiO ₂ -1	24,2	35,7	10,9	1,6	4,0	15,6	57,6	10,1	0,1
	46,8	37,0	11,3	1,6	4,3	20,3	57,2	3,6	1,6
Co@SiO ₂ -2	23,5	9,2	92,3	5,7	0,2	0,0	0,2	0,8	0,8
	47,4	9,0	92,2	5,5	0,3	0,1	0,2	0,9	1,0

A distribuição de produtos da síntese de Fischer-Tropsch para os catalisadores empregando o protocolo de reação 1 e 2 apresentou desvio acentuado da distribuição ASF. A distribuição de produtos por componente com a utilização do protocolo 1 é apresentada na Figura 4.31, enquanto que a distribuição de produtos por componente com a utilização do protocolo 2 pode ser encontrada no Apêndice G. Os catalisadores Co@SiO₂-1 e Co/SiO₂ apresentaram alteração da seletividade ao componente C₂, que pode se relacionar a sua readsorção na superfície do catalisador. Além disso, os catalisadores encapsulados apresentaram grande alteração na faixa de C₁₀ - C₃₀, apontando para a existência de diferentes mecanismos de crescimento da cadeia de hidrocarbonetos. A seletividade a hidrocarbonetos apresentou uma queda a partir dos componentes C₃₀₊ com estes catalisadores, em particular, utilizando o protocolo de reação 1. Este resultado já foi observado por SUBRAMANIAN *et al.* (2016) e pode ser um indicativo do efeito de restrição estérica da sílica sobre o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos.

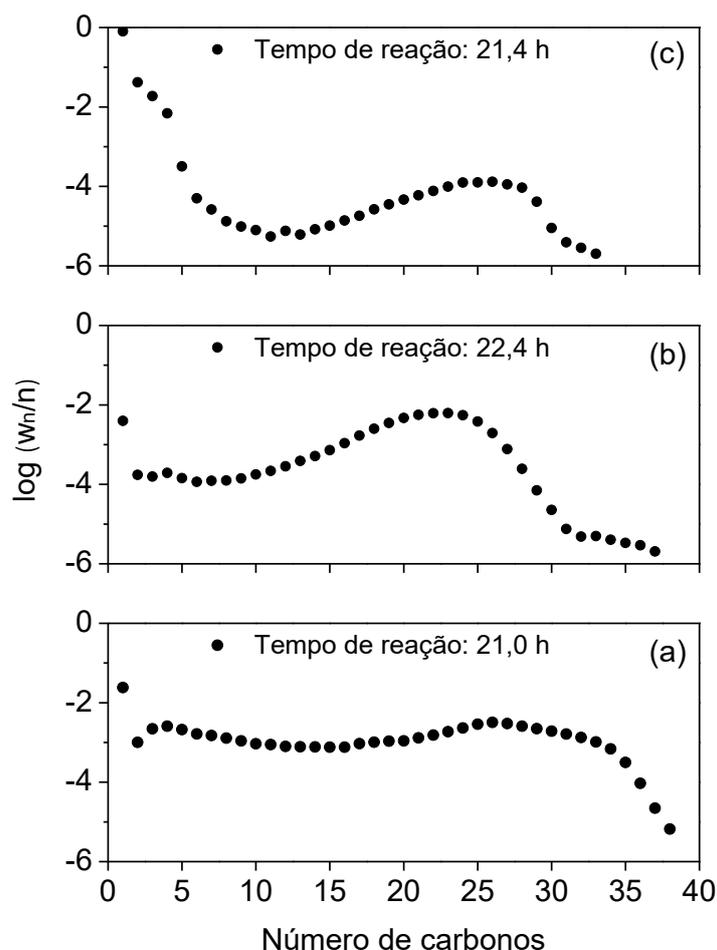


Figura 4.31: Distribuição de produtos por componente para os catalisadores (a) Co/SiO₂, (b) Co@SiO₂-1 e (c) Co@SiO₂-2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

4.3.4 Caracterização pós-reação

4.3.4.1 Termogravimetria (TG)

A análise de termogravimetria em atmosfera oxidativa dos catalisadores diluídos em α -alumina após a síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2 apontou para uma perda de massa das amostras variando de 1% a 3%, como apresentado na Figura 4.32. Isto indicou que não houve deposição de carbono nos catalisadores e diluente durante a síntese de Fischer-Tropsch no intervalo do teste experimental. A síntese de Fischer-Tropsch já foi descrita como uma reação insensível ao carbono, visto que as reações de hidrogenação, que ocorrem na superfície do catalisador, evitam a formação de depósitos de carbono. Entretanto, a desativação de catalisadores por meio da deposição de carbono polimérico ou grafite e pela formação

de carbetos de cobalto já foi observada (MOODLEY *et al.*, 2009; TSAKOUMIS *et al.*, 2010). A ausência de depósitos de carbono nas amostras pós-reação pode ser justificada pela utilização de tempos de reação insuficientes para a ocorrência deste fenômeno. Isto estaria de acordo com a alta estabilidade da conversão de CO durante os testes catalíticos com o protocolo de reação 2.

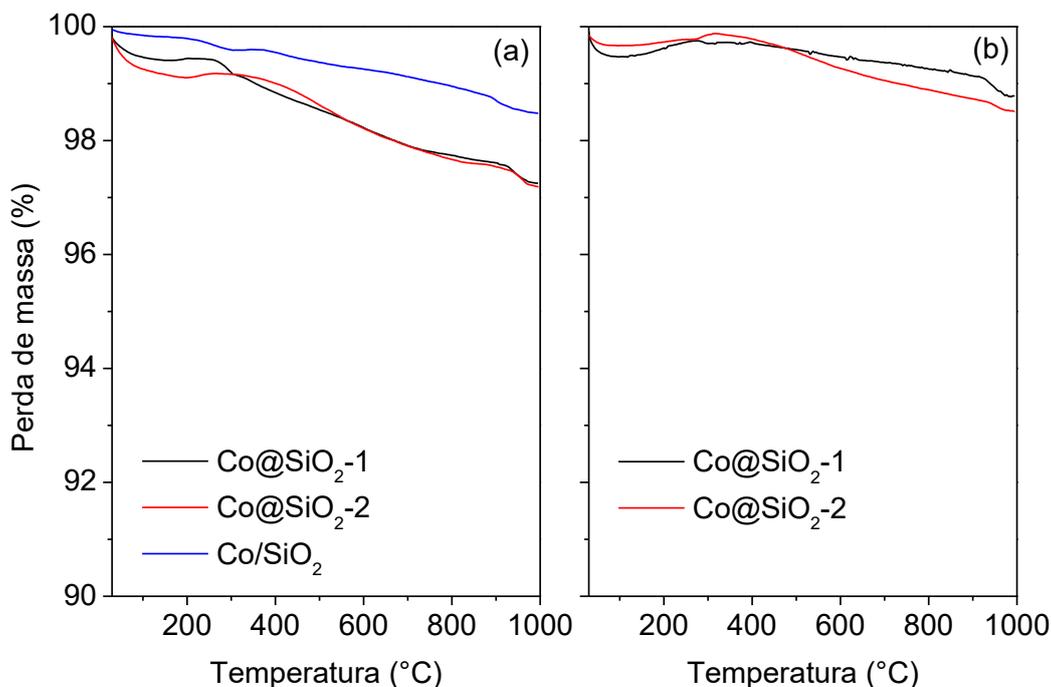


Figura 4.32: Perfil de perda de massa dos catalisadores diluídos com α -alumina após aproximadamente (a) 22 h e (b) 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando (a) o protocolo de reação 1 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e (b) o protocolo de reação 2 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.3.4.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores diluídos em α -alumina após a síntese de Fischer-Tropsch utilizando os protocolos de reação 1 e 2 são apresentados na Figura 4.33. A fase identificada em todos os difratogramas foi característica da α - Al_2O_3 , utilizada como diluente, e estava de acordo com a ficha cristalográfica PDF#43-1484, apresentando picos de difração em $2\theta = 25,6^{\circ}$, $35,1^{\circ}$, $37,8^{\circ}$, $43,3^{\circ}$, $52,5^{\circ}$, $57,5^{\circ}$, $66,5^{\circ}$ e $68,2^{\circ}$. Além disso, o pico referente à difração da sílica amorfa também foi identificado em torno de $2\theta = 22^{\circ}$ em todas as amostras. Não foram observados picos referentes à difração de nenhum óxido de cobalto. Contudo, um pico de baixa intensidade em $2\theta = 44,3^{\circ}$ foi identificado e poderia corresponder à difração de Co (ficha cristalográfica PDF#15-0806) ou de impurezas presentes no diluente, como CaAl_2O_4 (ficha

cristalográfica PDF#47-0359) ou $K_2Al_2O_4$ (ficha cristalográfica PDF#31-0960). Desta forma, devido a impossibilidade de uma separação efetiva da $\alpha-Al_2O_3$, não foi possível determinar o tamanho de cristalito de cobalto nas amostras pós-reação pela técnica de difração de raios X.

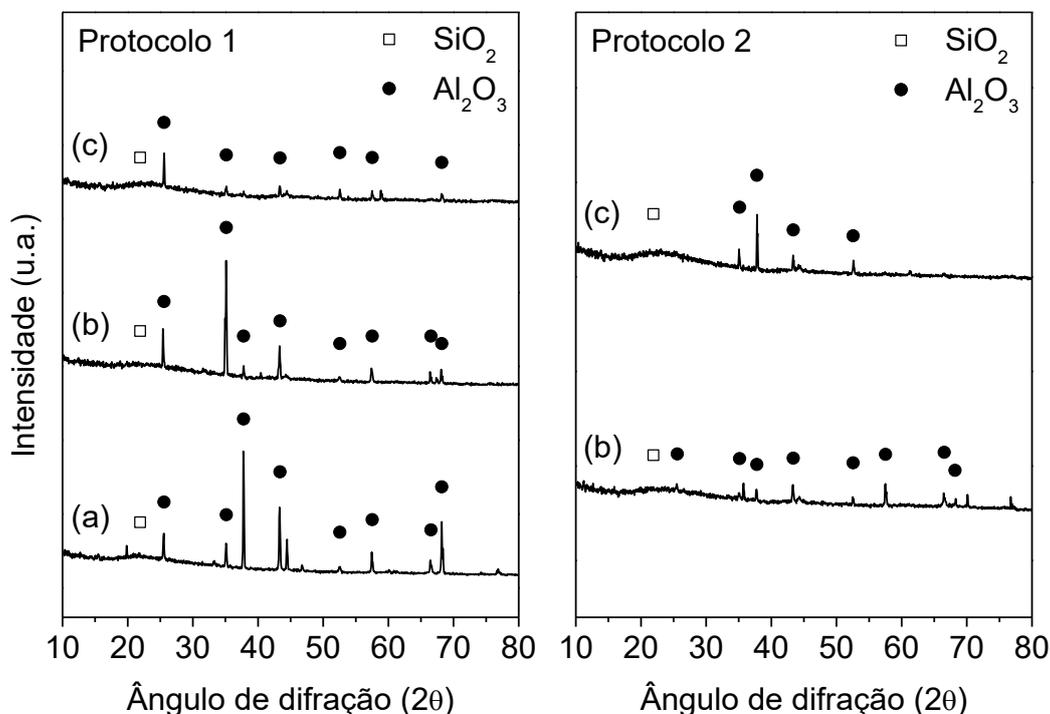


Figura 4.33: Difrátogramas de raios X dos catalisadores (a) Co/SiO_2 , (b) $Co@SiO_2-1$ e (c) $Co@SiO_2-2$ diluídos com α -alumina após aproximadamente 22 e 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1

($T_{adição}$ da mistura reacional = 210 °C) e 2 ($T_{adição}$ da mistura reacional = 160 °C), respectivamente.

4.3.4.3 Microscopia eletrônica

As micrografias de transmissão dos catalisadores diluídos com α -alumina após a síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2 são apresentadas nas Figuras 4.34 e 4.35, respectivamente. A morfologia *core-shell* dos catalisadores encapsulados foi mantida após os testes catalíticos empregando os protocolos 1 e 2. Além disso, não foram observados depósitos de carbono nas amostras, o que está de acordo com os resultados obtidos nas análises de termogravimetria.

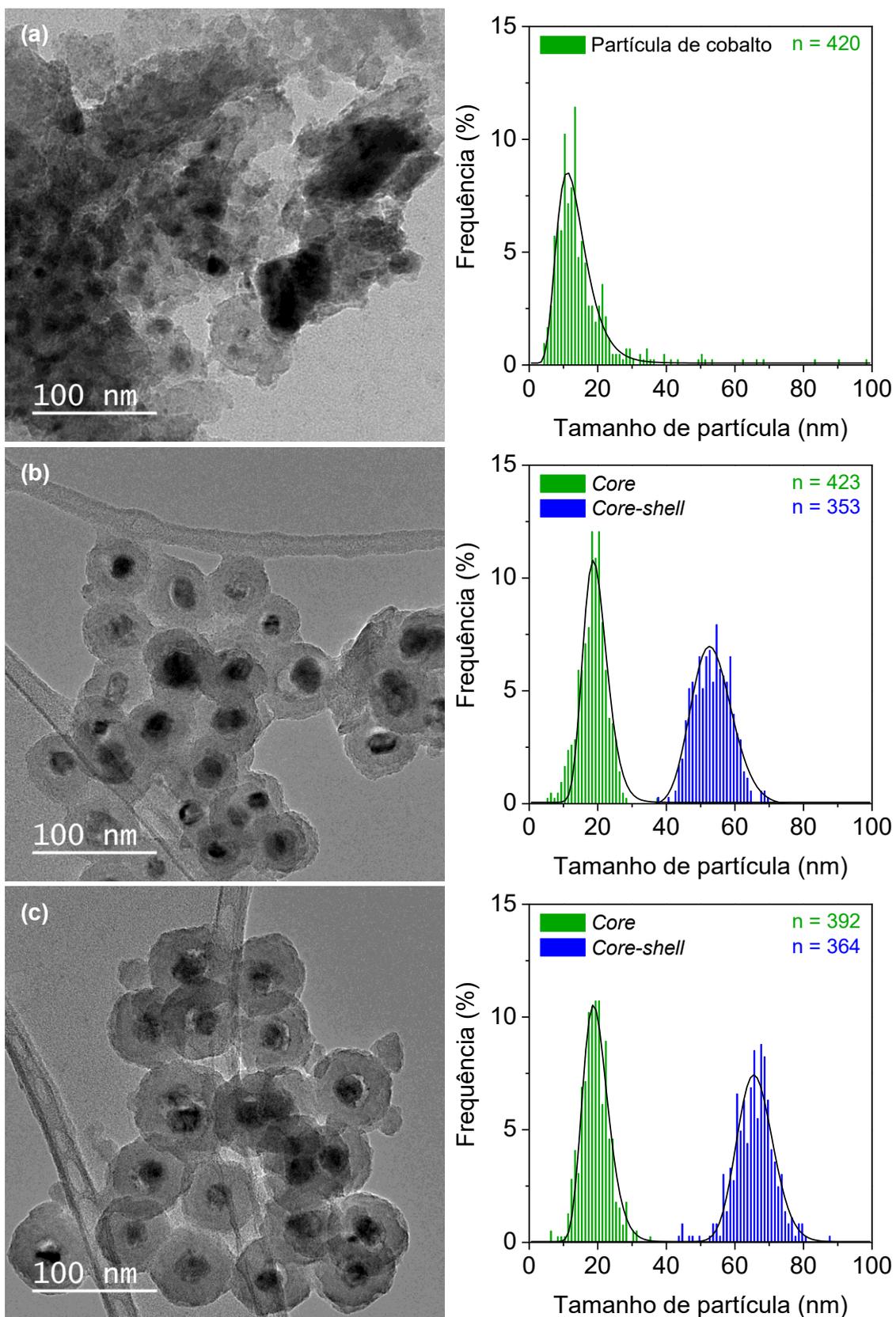


Figura 4.34: Micrografias de transmissão e distribuições de tamanhos das partículas dos catalisadores (a) Co/SiO₂, (b) Co@SiO₂-1 e (c) Co@SiO₂-2 após aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

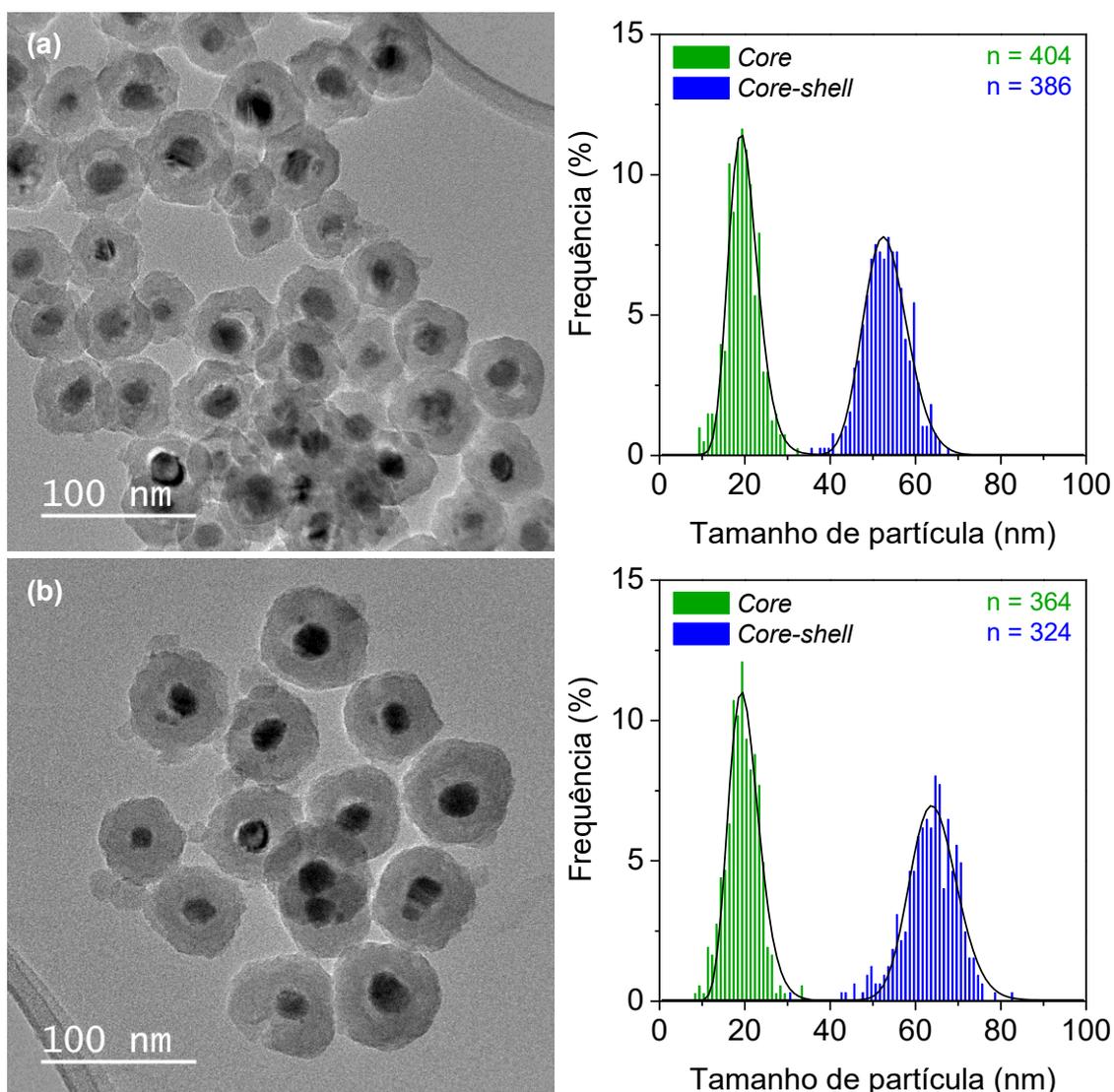


Figura 4.35: Micrografias de transmissão e distribuições de tamanhos das partículas dos catalisadores (a) $\text{Co@SiO}_2\text{-1}$ e (b) $\text{Co@SiO}_2\text{-2}$ após aproximadamente 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2

($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 160\text{ }^\circ\text{C}$).

A medição das partículas identificadas nas micrografias permitiu calcular os tamanhos médios de partícula das amostras, apresentados na Tabela 4.11, e avaliar as distribuições de tamanhos das partículas, exibidas nas Figuras 4.34 e 4.35, após a síntese de Fischer-Tropsch. O tamanho do núcleo (*core*) das partículas encapsuladas pós-reação apresentou uma diminuição de 25% em comparação com os tamanhos medidos nas amostras calcinadas, de 28-29 nm para 20-21 nm, valor compatível com a alteração do tamanho de partícula pela redução de Co_3O_4 a Co. O catalisador Co/SiO_2 pós-reação exibiu um aumento no tamanho de partícula de cobalto de 36 nm para 39 nm

em comparação com a amostra calcinada, o que poderia indicar a sinterização da fase ativa.

Tabela 4.11: Propriedades morfológicas dos catalisadores após aproximadamente 22 e 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando os protocolos de reação 1 e 2, respectivamente.

Catalisador	Tamanho médio de partícula de cobalto (nm)	Desvio padrão (nm)	Espessura da camada de SiO₂ (nm)
Protocolo de reação 1: adição da mistura reacional a 210 °C			
Co/SiO ₂	39	26	-
Co@SiO ₂ -1	20	4	17
Co@SiO ₂ -2	21	4	23
Protocolo de reação 2: adição da mistura reacional a 160 °C			
Co@SiO ₂ -1	21	4	16
Co@SiO ₂ -2	21	4	22

As tendências de redução e aumento dos tamanhos médios de partícula também foram observadas nas distribuições de tamanhos das partículas, como apresentado nas Figuras 4.36 e 4.37. Portanto, a camada de sílica produziu um efeito protetor sobre a fase ativa do catalisador, evitando sua aglomeração durante a síntese de Fischer-Tropsch. A espessura da camada de sílica dos catalisadores encapsulados pós-reação foi semelhante à espessura das amostras calcinadas, mostrando que não houve aglomeração da camada encapsulante e que os catalisadores encapsulados apresentaram boa estabilidade durante os testes catalíticos com os protocolos 1 e 2.

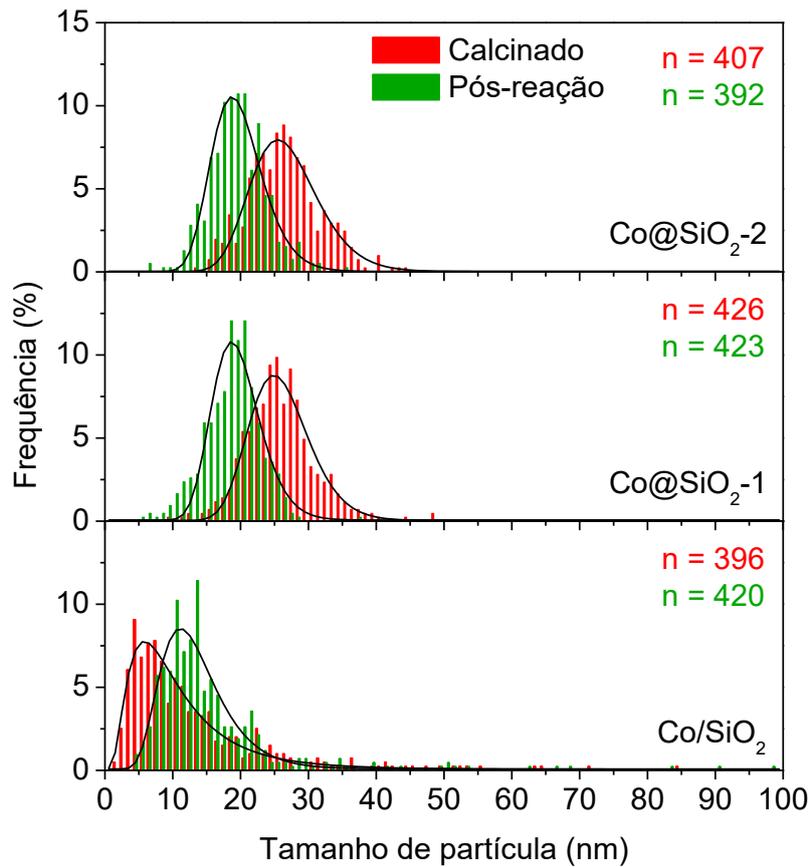


Figura 4.36: Comparação das distribuições de tamanhos das partículas das amostras calcinadas e após aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 1 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

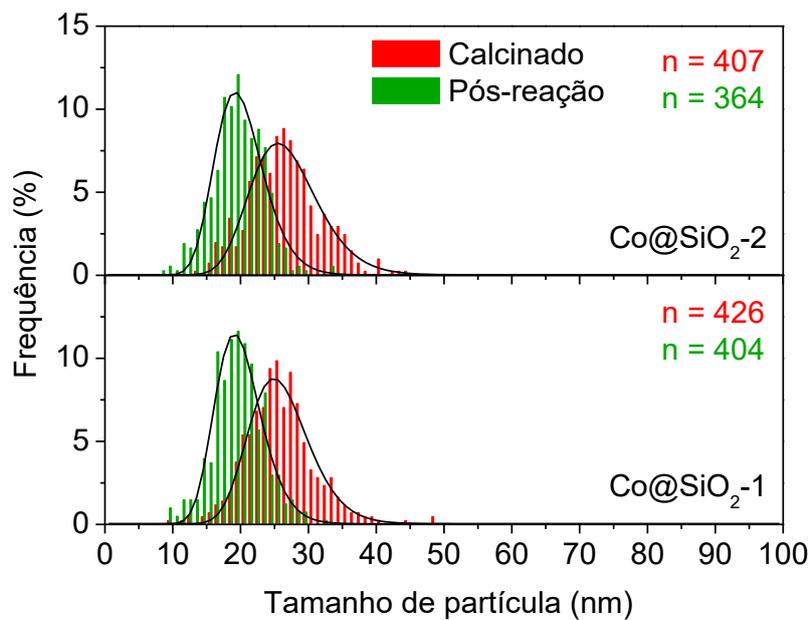


Figura 4.37: Comparação das distribuições de tamanhos das partículas das amostras calcinadas e após aproximadamente 47 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

5 Conclusões e Sugestões

Os resultados obtidos nesta tese permitiram formular as seguintes conclusões:

- Partículas *core-shell* de óxido de cobalto encapsulado em sílica foram preparadas com êxito por meio de um tratamento solvotérmico e do método de Stöber. O encapsulamento de um único núcleo de óxido de cobalto em sílica foi realizado sem a utilização de tratamento ou separação prévia e sem a agregação das partículas formadas. Além disso, a variação da quantidade de precursor de sílica permitiu modificar a morfologia da estrutura por meio do crescimento da camada de sílica. Assim, estas partículas se mostraram um molde adequado para a preparação de partículas *yolk-shell* de óxido de cobalto encapsulado em carbono;
- As metodologias utilizadas na preparação de partículas *yolk-shell* de óxido de cobalto encapsulado em carbono são promissoras. Entretanto, desafios foram identificados no que tange o encapsulamento do molde de cobalto e sílica em carbono. Diversos problemas foram identificados, como a coagulação da camada de carbono, o encapsulamento de mais de uma partícula do molde e a existência de partículas do molde que não foram encapsuladas. Por outro lado, a remoção de sílica por meio do tratamento das partículas com NaOH se mostrou eficaz;
- As partículas *core-shell* de cobalto encapsulado em sílica foram ativas como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. A amostra com a camada mais fina de sílica (15 nm) apresentou um melhor desempenho catalítico quando comparado ao desempenho da amostra com a camada mais espessa (21 nm) e o catalisador suportado. Este comportamento está relacionado às diferentes propriedades morfológicas e texturais dos materiais testados, como o encapsulamento da fase ativa do catalisador, a espessura da camada de sílica e a área específica;
- A aplicação de um protocolo adequado para os testes catalíticos, usando condições mais brandas durante a adição da mistura reacional, possibilitou o controle da temperatura na superfície dos catalisadores, evitando os problemas de estabilidade no sistema reacional. Assim, a estabilidade dos catalisadores

encapsulados foi comprovada, demonstrando a efetividade da camada protetora de sílica para evitar a sinterização e promover de um melhor desempenho catalítico.

- O uso de catalisadores com morfologia *core-shell* alterou a seletividade da síntese de Fischer-Tropsch, promovendo um estreitamento da distribuição de produtos da reação quando comparada com a distribuição de produtos para o catalisador suportado, em que a fase ativa não está encapsulada;
- O aumento da espessura da camada de sílica dos catalisadores encapsulados exerceu um efeito sobre a seletividade da síntese de Fischer-Tropsch, favorecendo a produção de metano e hidrocarbonetos mais leves. Isto demonstrou o efeito de confinamento que os poros da sílica exerceram sobre o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos ou a ocorrência de efeitos difusionais.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Avaliar o efeito da temperatura do tratamento solvotérmico sobre o tamanho de partícula de óxido de cobalto;
- Avaliar a variação das condições de preparação e a adição de surfactantes no método de Stöber sobre as propriedades morfológicas e texturais das partículas encapsuladas em sílica;
- Avaliar a alteração das condições de preparação nos métodos de encapsulamento em carbono sobre as propriedades morfológicas e texturais das partículas;
- Realizar a análise de quimissorção de CO para quantificar os sítios ativos dos catalisadores;
- Realizar a análise de dessorção à temperatura programada de H₂ e CO dos catalisadores para avaliar o efeito da camada encapsulante sobre o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos e a seletividade da síntese de Fischer-Tropsch;

- Avaliar a existência de limitação difusional com o uso dos catalisadores encapsulados em sílica na síntese de Fischer-Tropsch;
- Realizar testes catalíticos com duração superior a 48 h com o objetivo de avaliar a estabilidade dos catalisadores;
- Realizar triplicata dos testes catalíticos para determinar o erro experimental;
- Separar diluente e catalisador das amostras pós-reação com a finalidade de realizar a análise de fisissorção de N_2 e avaliar as propriedades texturais dos catalisadores após a síntese de Fischer-Tropsch.

6 Referências

- AGRAWAL, R., PHATAK, P., SPANU, L. "Effect of phase and size on surface sites in cobalt nanoparticles", **Catalysis Today**, v. 312, p. 174–180, 2018.
- AHMED, A., CLOWES, R., WILLNEFF, E., *et al.* "Synthesis of uniform porous silica microspheres with hydrophilic polymer as stabilizing agent", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 602–608, 2010.
- AL-MUHTASEB, S. A., RITTER, J. A. "Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels", **Advanced Materials**, v. 15, n. 2, p. 101–114, 2003.
- ALBUQUERQUE, F. P. de. **Hidrogenação de ácido levulínico a gama-valerolactona empregando fosfatos de metais de transição suportados em sílica.** Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2016.
- ANDERSON, R. B., FRIEDEL, R. A., STORCH, H. H. "Fischer-Tropsch reaction mechanism involving stepwise growth of carbon chain", **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 3, p. 313–319, 1951.
- ANP. **Petróleo - o que se obtém a partir do petróleo.** 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-e-derivados2/petroleo>>. Acesso em: 5 mar. 2018.
- ARNAL, P. M., COMOTTI, M., SCHÜTH, F. "High-temperature-stable catalysts by hollow sphere encapsulation", **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 48, p. 8224–8227, 2006.
- ASLAM, M., LI, S., DRAVID, V. P. "Controlled synthesis and stability of Co@SiO₂ aqueous colloids", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 950–956, 2007.
- BATAIL, N., CLÉMENÇON, I., LEGENS, C., *et al.* "Controlled synthesis and high oxidation stability of cobalt nanoparticles encapsulated in mesoporous silica using a modified Stöber approach and a pseudomorphic transformation", **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 1258–1264, 2013.
- BELL, D. A., TOWLER, B. F., FAN, M. **Coal gasification and its applications.** Boston, William Andrew Publishing, 2011.

- BEZEMER, G. L., BITTER, J. H., KUIPERS, H. P. C. E., *et al.* "Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts", **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 12, p. 3956–3964, 2006.
- BIAN, G. Z., FUJISHITA, N., MOCHIZUKI, T., *et al.* "Investigations on the structural changes of two Co/SiO₂ catalysts by performing Fischer-Tropsch synthesis", **Applied Catalysis A: General**, v. 252, n. 2, p. 251–260, 2003.
- BOGUSH, G. H., TRACY, M. A., ZUKOSKI, C. F. "Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction", **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 104, p. 95–106, 1988.
- BORG, Ø., DIETZEL, P. D. C., SPJELKAVIK, A. I., *et al.* "Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution", **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 161–164, 2008.
- BORG, Ø., HAMMER, N., ENGER, B. C., *et al.* "Effect of biomass-derived synthesis gas impurity elements on cobalt Fischer-Tropsch catalyst performance including in situ sulphur and nitrogen addition", **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 1, p. 163–173, 2011.
- BRITISH PETROLEUM. **Statistical Review of World Energy 2021**. 2021. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>. Acesso em: 18 set. 2021.
- BULCÃO, N. W. de F. R. **Nanoesferas de sílica recobertas por carbono: um novo suporte para catalisadores de Fischer-Tropsch**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2019.
- CASCI, J. L., LOK, C. M., SHANNON, M. D. "Fischer-Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20th Century", **Catalysis Today**, v. 145, n. 1–2, p. 38–44, 2009.
- CHATTOPADHYAY, J., PATHAK, T. S., SRIVASTAVA, R., *et al.* "Ni nano-particle encapsulated in hollow carbon sphere electrocatalyst in polymer electrolyte membrane water electrolyzer", **Electrochimica Acta**, v. 167, p. 429–438, 2015.
- CHEN, W., FAN, Z., PAN, X., *et al.* "Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst", **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 29, p. 9414–9419, 2008.

- CHEN, W., LIN, T., DAI, Y., *et al.* "Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts", **Catalysis Today**, v. 311, p. 8–22, 2018.
- CHEN, Y., WEI, J., DUYAR, M. S., *et al.* "Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis", **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 4, p. 2337–2366, 2021.
- CHEN, Y., LI, X., DAI, L., *et al.* "Controllable synthesis of core-shell Co@C@SiO₂ catalysts for enhancing product selectivity in Fischer-Tropsch synthesis by tuning the mass transfer resistance", **Journal of Energy Chemistry**, v. 51, p. 199–206, 2020.
- CHEN, Y., WANG, Q., WANG, T. "One-pot synthesis of M (M = Ag, Au)@SiO₂ yolk-shell structures via an organosilane-assisted method: preparation, formation mechanism and application in heterogeneous catalysis", **Dalton Transactions**, v. 44, n. 19, p. 8867–75, 2015.
- CHENG, Q., TIAN, Y., LYU, S., *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, p. 3250, 2018.
- DAI, Y., ZHAO, Y., LIN, T., *et al.* "Particle size effects of cobalt carbide for Fischer-Tropsch to olefins", **ACS Catalysis**, v. 9, n. 2, p. 798–809, 2019.
- DAVIS, B. H. "Fischer-Tropsch synthesis: Current mechanism and futuristic needs", **Fuel Processing Technology**, v. 71, n. 1–3, p. 157–166, 2001.
- DE LA PEÑA O'SHEA, V. A., ALVAREZ-GALVAN, M. C., CAMPOS-MARTIN, J. M., *et al.* "Strong dependence on pressure of the performance of a Co/SiO₂ catalyst in Fischer-Tropsch slurry reactor synthesis", **Catalysis Letters**, v. 100, n. 1–2, p. 105–116, 2005.
- DE SMIT, E., WECKHUYSEN, B. M. "The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour", **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 12, p. 2758–2781, 2008.
- DEHGHAN, R., HANSEN, T. W., WAGNER, J. B., *et al.* "In-situ reduction of promoted cobalt oxide supported on alumina by environmental transmission electron microscopy", **Catalysis Letters**, v. 141, n. 6, p. 754–761, 2011.
- DEMAZEAU, G. "Solvothermal processes: Definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends", **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 65, n. 8, p. 999–1006, 2010.

- DEN BREEJEN, J. P., RADSTAKE, P. B., BEZEMER, G. L., *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.
- DEN BREEJEN, J. P., SIETSMA, J. R. A., FRIEDRICH, H., *et al.* "Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer-Tropsch synthesis", **Journal of Catalysis**, v. 270, n. 1, p. 146–152, 2010.
- DIETZ, W. A. "Response factors for gas chromatographic analyses", **Journal of Chromatographic Science**, v. 5, n. 2, p. 68–71, 1967.
- DING, H. L., ZHANG, Y. X., WANG, S., *et al.* " $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ core/shell nanoparticles: The silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses", **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 23, p. 4572–4580, 2012.
- DRY, M. E. "The Fischer-Tropsch process: 1950-2000", **Catalysis Today**, v. 71, n. 3–4, p. 227–241, 2002.
- DUCREUX, O., LYNCH, J., REBOURS, B., *et al.* "In situ characterisation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A new approach to the active phase", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 119, p. 125–130, 1998.
- EIA. **Annual Energy Outlook 2015 with projections to 2040**. 2015. U.S. Energy Information Administration. Disponível em: <[https://www.eia.gov/outlooks/archive/aeo15/pdf/0383\(2015\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/archive/aeo15/pdf/0383(2015).pdf)>. Acesso em: 16 dez. 2015.
- ESCHEMANN, T. O., LAMME, W. S., MANCHESTER, R. L., *et al.* "Effect of support surface treatment on the synthesis, structure, and performance of Co/CNT Fischer-Tropsch catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 130–138, 2015.
- FANG, X. L., LIU, S. J., ZANG, J., *et al.* "Precisely controlled resorcinol-formaldehyde resin coating for fabricating core-shell, hollow, and yolk-shell carbon nanostructures", **Nanoscale**, v. 5, n. 15, p. 6908–6916, 2013.
- FENG, J., ZENG, H. C. "Size-controlled growth of Co_3O_4 nanocubes", **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 14, p. 2829–2835, 2003.
- FISCHER, F., TROPSCH, H. **Patente Alemã 484.337**, 1925.
- FISCHER, F., TROPSCH, H. "Über die reduktion des kohlenoxyds zu methan am eisenkontakt under druck", **Brennstoff-Chemie**, v. 4, p. 193–197, 1923.

- FISCHER, N., VAN STEEN, E., CLAEYS, M. "Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch activity and selectivity on alumina supported cobalt catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 67–80, 2013.
- FLORY, P. J. "Molecular size distribution in linear condensation polymers", **Journal of the American Chemical Society**, v. 58, n. 7, p. 1877–1885, 1936.
- FLOUDAS, C. A., ELIA, J. A., BALIBAN, R. C. "Hybrid and single feedstock energy processes for liquid transportation fuels: A critical review", **Computers and Chemical Engineering**, v. 41, p. 24–51, 2012.
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2009.
- 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.
- GAUBE, J., KLEIN, H. F. "Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron and cobalt", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 283, n. 1–2, p. 60–68, 2008.
- GAVRILOVIĆ, L., JØRGENSEN, E. A., PANDEY, U., *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.
- GHIMIRE, P. P., JARONIEC, M. "Renaissance of Stöber method for synthesis of colloidal particles: New developments and opportunities", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 584, p. 838–865, 2021.
- GHOZIA, A. C., CAYEZ, S., MACHADO, B. F., *et al.* "Hydrogen spillover in the Fischer-Tropsch synthesis on carbon-supported cobalt catalysts", **ChemCatChem**, v. 12, n. 4, p. 1117–1128, 2020.
- GHOZIA, A. C., NZIHOU, A., SERP, P., *et al.* "Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer-Tropsch synthesis: a review", **Applied Catalysis A: General**, v. 609, p. 117906, 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**, p. 1–84, 2020.
- GRAF, C., VOSSEN, D. L. J., IMHOF, A., *et al.* "A general method to coat colloidal particles with silica", **Langmuir**, v. 19, n. 17, p. 6693–6700, 2003.
- GUERRERO-MARTÍNEZ, A., PÉREZ-JUSTE, J., LIZ-MARZÁN, L. M. "Recent progress on silica coating of nanoparticles and related nanomaterials", **Advanced Materials**, v. 22, n. 11, p. 1182–1195, 2010.
- GUO, X., LIU, X., XU, B., *et al.* "Synthesis and characterization of carbon sphere-silica core-shell structure and hollow silica spheres", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 345, n. 1–3, p. 141–146, 2009.
- GÜTTEL, R., PAUL, M., SCHÜTH, F. "Ex-post size control of high-temperature-stable yolk-shell Au, @ZrO₂ catalysts", **Chemical Communications**, v. 46, n. 6, p. 895–897, 2010.
- HARGREAVES, J. S. J. "Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts", **Catalysis, Structure & Reactivity**, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 2016.
- HERINGTON, E. F. G. "The Fischer–Tropsch synthesis considered as a polymerization reaction", **Chemistry & Industry**, v. 65, p. 346–347, 1946.
- HERRANZ, T., ROJAS, S., PÉREZ-ALONSO, F. J., *et al.* "Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas", **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 1, p. 199–211, 2006.
- IGLESIA, E. "Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 161, n. 1–2, p. 59–78, 1997.
- JIANG, N., LI, D., LIANG, L., *et al.* "(Metal yolk)/(porous ceria shell) nanostructures for high-performance plasmonic photocatalysis under visible light", **Nano Research**, v. 13, n. 5, p. 1354–1362, 2020.
- KABABJI, A. H., JOSEPH, B., WOLAN, J. T. "Silica-supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Effects of calcination temperature and support surface area on cobalt silicate formation", **Catalysis Letters**, v. 130, p. 72–78, 2009.
- KARANDIKAR, P. R., LEE, Y.-J., KWAK, G., *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**, v. 118, p. 21975–21985, 2014.
- KIM, J. Y., YOON, S. B., YU, J. "Fabrication of nanocapsules with Au particles trapped inside carbon and silica nanoporous shells", **Chemical Communications**, p. 790–791, 2003.
- KISTAMURTHY, D., SAIB, A. M., MOODLEY, D. J., *et al.* "Ostwald ripening on a planar Co/SiO₂ catalyst exposed to model Fischer-Tropsch synthesis conditions", **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 123–129, 2015.
- KLERK, A. de. **Fischer-Tropsch Refining**. Weinheim, Wiley-VCH, 2011.
- KOBAYASHI, Y., HORIE, M., KONNO, M., *et al.* "Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles", **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7420–7425, 2003.
- KOBAYASHI, Y., KAKINUMA, H., NAGAO, D., *et al.* "Silica coating of Co-Pt alloy nanoparticles prepared in the presence of poly(vinylpyrrolidone)", **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, n. 7, p. 1787–1794, 2009.
- KOCZKUR, K. M., MOURDIKOU DIS, S., POLAVARAPU, L., *et al.* "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis", **Dalton Transactions**, v. 44, p. 17883–17905, 2015.
- KRUSE, N., MACHOKE, A. G., SCHWIEGER, W., *et al.* "Nanostructured encapsulated catalysts for combination of Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing", **ChemCatChem**, v. 7, n. 6, p. 1018–1022, 2015.
- KRYLOVA, A. Y. "Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A Review)", **Solid Fuel Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 22–35, 2014.
- LEE, H.-J., CHOI, J.-H., GARFORTH, A., *et al.* "Conceptual design of a Fischer-Tropsch reactor in a Gas-to-Liquid process", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 26, p. 6749–6760, 2015.
- LEE, S., "Clean Liquid Fuels from Coal". In: LEE, S., SPEIGHT, J. G., LOYALKA, S. K. (eds), **Handbook of Alternative Fuel Technologies**, Boca Raton, CRC Press, 2007. p. 81–123.
- LEVINESS, S. C., MART, C. J., BEHRMANN, W. C., *et al.* **Patente US 6.284.807**. Annandale, Virginia, 2011.

- LI, D., FENG, C., LIU, H. K., *et al.* "Hollow carbon spheres with encapsulated germanium as an anode material for lithium ion batteries", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 3, p. 978–981, 2015.
- LI, L., LU, P., YAO, Y., *et al.* "Silica-encapsulated bimetallic Co-Ni nanoparticles as novel catalysts for partial oxidation of methane to syngas", **Catalysis Communications**, v. 26, p. 72–77, 2012.
- LI, S., PASC, A., FIERRO, V., *et al.* "Hollow carbon spheres, synthesis and applications - a review", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 33, p. 12686–12713, 2016.
- LI, Y.-W., KLERK, A. de, "Industrial Case Studies". In: MAITLIS, P. M., KLERK, A. DE (eds), **Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks**, Weinheim, Wiley-VCH, 2013. p. 107–129.
- LIA, J., WU, Q., WU, J., "Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods". In: ALIOFKHAZRAEI, M. (eds), **Handbook of Nanoparticles**, Springer Cham, 2015. p. 1–28.
- LIN, C., RITTER, J. A. "Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels", **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1271–1278, 1997.
- LIU, C., HE, Y., WEI, L., *et al.* "Hydrothermal carbon-coated TiO₂ as support for Co-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis", **ACS Catalysis**, v. 8, n. 2, p. 1591–1600, 2018.
- LIU, J., QIAO, S. Z., LIU, H., *et al.* "Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres", **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 26, p. 5947–5951, 2011.
- LIU, J., WICKRAMARATNE, N. P., QIAO, S. Z., *et al.* "Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres", **Nature Materials**, v. 14, n. 8, p. 763–774, 2015.
- LIU, M., WANG, X., ZHU, D., *et al.* "Encapsulation of NiO nanoparticles in mesoporous carbon nanospheres for advanced energy storage", **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 240–247, 2017.
- LIU, W., ZHU, F., LIU, Y., *et al.* "One-pot synthesis of hollow mesoporous carbon materials and their drug release properties", **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 2, p. 717–724, 2015.

- LIZ-MARZÁN, L. M., GIERSIG, M., MULVANEY, P. "Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles", **Langmuir**, v. 7463, n. 5, p. 4329–4335, 1996.
- LU, A. H., HAO, G. P., SUN, Q., *et al.* "Chemical synthesis of carbon materials with intriguing nanostructure and morphology", **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 213, n. 10–11, p. 1107–1131, 2012.
- LU, Y., YAN, Q., HAN, J., *et al.* "Fischer-Tropsch synthesis of olefin-rich liquid hydrocarbons from biomass-derived syngas over carbon-encapsulated iron carbide/iron nanoparticles catalyst", **Fuel**, v. 193, p. 369–384, 2017.
- LUO, Q. X., GUO, L. P., YAO, S. Y., *et al.* "Cobalt nanoparticles confined in carbon matrix for probing the size dependence in Fischer-Tropsch synthesis", **Journal of Catalysis**, v. 369, p. 143–156, 2019.
- MALECKI, A., MALECKA, A., GAJERSKI, R., *et al.* "The mechanism of thermal decomposition of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", **Journal of Thermal Analysis**, v. 34, p. 203–209, 1988.
- MARTÍNEZ, A., PRIETO, G., ROLLÁN, J. "Nanofibrous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as support for Co-based Fischer-Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance", **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 2, p. 292–305, 2009.
- MASALOV, V. M., SUKHININA, N. S., KUDRENKO, E. A., *et al.* "Mechanism of formation and nanostructure of Stöber silica particles", **Nanotechnology**, v. 22, n. 27, p. 275718, 2011.
- MEZZAVILLA, S., BALDIZZONE, C., MAYRHOFER, K. J. J., *et al.* "General method for the synthesis of hollow mesoporous carbon spheres with tunable textural properties", **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 12914–12922, 2015.
- MINE, E., YAMADA, A., KOBAYASHI, Y., *et al.* "Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 385–390, 2003.
- MOODLEY, D. J., VAN DE LOOSDRECHT, J., SAIB, A. M., *et al.* "Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions", **Applied Catalysis A: General**, v. 354, n. 1–2, p. 102–110, 2009.
- NANN, T., RIEGLER, J., NICK, P., *et al.* "Quantum dots with silica shells", **Nanobiophotonics and Biomedical Applications II**, v. 5705, p. 77–84, 2005.

- NASDAQ. **Crude Oil Prices from 1861**. 2021. Nasdaq Data Link. Disponível em: <https://data.nasdaq.com/data/BP/CRUDE_OIL_PRICES-crude-oil-prices-from-1861>. Acesso em: 8 set. 2021.
- NOZAWA, K., GAILHANOU, H., RAISON, L., *et al.* "Smart control of monodisperse Stöber silica particles: Effect of reactant addition rate on growth process", **Langmuir**, v. 21, n. 4, p. 1516–1523, 2005.
- OPEC. **2021 World Oil Outlook 2045**. 2021. Organization of the Petroleum Exporting Countries. Disponível em: <<https://woo.opec.org/>>. Acesso em: 11 maio 2022.
- PACHÓN, L. D., ROTHENBERG, G. "Transition-metal nanoparticles: Synthesis, stability and the leaching issue", **Applied Organometallic Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 288–299, 2008.
- PAGE, J. F. Le. **Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts**. Paris, Editions Technip, 1987.
- PAKHARE, D., SPIVEY, J. "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts", **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7813–37, 2014.
- PANTELOGLOU, A. A., VASILEIADIS, S. P., ZIAKA, Z. D. "Economic evaluation and upgraded implementation of the project: Shell Pearl Qatar", **American Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 3, n. 3, p. 80–89, 2016.
- PARK, J. C., LEE, H. J., JUNG, H. S., *et al.* "Gram-scale synthesis of magnetically separable and recyclable Co@SiO₂ yolk-shell nanocatalysts for phenoxy carbonylation reactions", **ChemCatChem**, v. 3, n. 4, p. 755–760, 2011.
- PARK, J. W., SHUMAKER-PARRY, J. S. "Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: Role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles", **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 5, p. 1907–1921, 2014.
- PENICHE, C., ZALDÍVAR, D., PAZOS, M., *et al.* "Study of the thermal degradation of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) by thermogravimetry–FTIR", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, n. 3, p. 485–493, 1993.
- PESTMAN, R., CHEN, W., HENSEN, E. "Insight into the rate-determining step and active sites in the Fischer-Tropsch reaction over cobalt catalysts", **ACS Catalysis**, v. 9, n. 5, p. 4189–4195, 2019.
- PHAAHLAMOHLAKA, T. N., DLAMINI, M. W., MOGODI, M. W., *et al.* "A sinter resistant Co Fischer-Tropsch catalyst promoted with Ru and supported on titania

- encapsulated by mesoporous silica", **Applied Catalysis A, General**, v. 552, p. 129–137, 2018.
- PHAAH LAMOHLAKA, T. N., KUMI, D. O., DLAMINI, M. W., *et al.* "Ruthenium nanoparticles encapsulated inside porous hollow carbon spheres: A novel catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", **Catalysis Today**, v. 275, p. 76–83, 2016.
- POLTE, J. "Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective", **CrystEngComm**, v. 17, n. 36, p. 6809–6830, 2015.
- PŘECH, J., PEDROLO, D. R. S., MARCILIO, N. R., *et al.* "Core-shell metal zeolite composite catalysts for in situ processing of Fischer-Tropsch hydrocarbons to gasoline type fuels", **ACS Catalysis**, v. 10, p. 2544–2555, 2020.
- PRIETO, G., MARTÍNEZ, A., CONCEPCIÓN, P., *et al.* "Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 1, p. 129–144, 2009.
- PURBIA, R., PARIJA, S. "Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications", **Nanoscale**, v. 7, n. 47, p. 19789–19873, 2015.
- QIN, C., HOU, B., WANG, J., *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.
- RAMOS, A. L. D., MARQUES, J. J., SANTOS, V. dos, *et al.* "Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil", **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.
- RANE, S., BORG, O., RYTTER, E., *et al.* "Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 437–438, p. 10–17, 2012.
- RAO, K. S., EL-HAMI, K., KODAKI, T., *et al.* "A novel method for synthesis of silica nanoparticles", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 1, p. 125–131, 2005.
- REMANS, T. J., JENZER, G., HOEK, A., "Gas-to-Liquids". In: ERTL, G., KNÖZINGER, H., SCHÜTH, F., *et al.* (eds), **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, 2 ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2008. p. 2994–3010.

- REUEL, R. C., BARTHOLOMEW, C. H. "The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation", **Journal of Catalysis**, v. 85, n. 1, p. 63–77, 1984.
- RÖSSLER, S., KERN, C., JESS, A. "Accumulation of liquid hydrocarbons during cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis - Influence of activity and chain growth probability", **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 15, p. 4047–4054, 2019.
- SCHANKE, D., VADA, S., BLEKKAN, E. A., *et al.* "Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 156, n. 1, p. 85–95, 1995.
- SCHULZ, H. "Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis", **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1–2, p. 3–12, 1999.
- SCHULZ, G. V. "Über die beziehung zwischen reaktionsgeschwindigkeit und zusammensetzung des reaktionsproduktes bei makropolymerisationsvorgängen", **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 30B, n. 1, p. 379–398, 1935.
- SHI, R., CHEN, G., MA, W., *et al.* "Shape-controlled synthesis and characterization of cobalt oxides hollow spheres and octahedra", **Dalton Transactions**, v. 41, n. 19, p. 5981, 2012.
- SINGH, L. P., BHATTACHARYYA, S. K., MISHRA, G., *et al.* "Functional role of cationic surfactant to control the nano size of silica powder", **Applied Nanoscience**, v. 1, p. 117–122, 2011.
- SIVAIAH, K., RUDRAMADEVI, B. H., BUDDHUDU, S. "Structural, thermal and optical properties of Cu²⁺ and Co²⁺: PVP polymer films", **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 48, n. September, p. 658–662, 2010.
- SPEIGHT, J. G. **Synthesis Gas and the Fischer–Tropsch Process**. 2 ed. Oxford, Gulf Professional Publishing, 2020.
- STEYNBERG, A. P., "Introduction to Fischer-Tropsch Technology". In: STEYNBERG, A., DRY, M. (eds), **Fischer-Tropsch Technology**, 1 ed. Amsterdã, Elsevier Science, 2004. p. 1–63.
- STEYNBERG, A. P., ESPINOZA, R. L., JAGER, B., *et al.* "High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice", **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1–2, p. 41–54, 1999.

- STÖBER, W., FINK, A., BOHN, E. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.
- STRANGES, A. N., "A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926-45". In: DAVIS, B., OCCELLI, M. (eds), **Fischer-Tropsch Synthesis, Catalyst and Catalysis**, 1 ed. Amsterdã, Elsevier Science, 2007. p. 1–27.
- SUBRAMANIAN, V., CHENG, K., LANCELOT, C., *et al.* "Nanoreactors: An efficient tool to control the chain-length distribution in Fischer-Tropsch synthesis", **ACS Catalysis**, v. 6, n. 3, p. 1785–1792, 2016.
- SUN, Q., ZHANG, X.-Q., WANG, Y., *et al.* "Recent progress on core-shell nanocatalysts", **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 5, p. 683–691, 2015.
- TAVASOLI, A., MALEK ABBASLOU, R. M., DALAI, A. K. "Deactivation behavior of ruthenium promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts in Fischer-Tropsch synthesis", **Applied Catalysis A: General**, v. 346, n. 1–2, p. 58–64, 2008.
- TEIMOURI, Z., ABATZOGLOU, N., DALAI, A. K. "Kinetics and selectivity study of Fischer-Tropsch synthesis to C₅₊ hydrocarbons: A review", **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 1–32, 2021.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. dos S. **Síntese e Avaliação Catalítica de NbC**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 1994.
- TODIC, B., MA, W., JACOBS, G., *et al.* "Effect of process conditions on the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis over a Re-promoted cobalt-alumina catalyst using a stirred tank slurry reactor", **Journal of Catalysis**, v. 311, p. 325–338, 2014.
- TSAKOUMIS, N. E., RØNNING, M., BORG, Ø., *et al.* "Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review", **Catalysis Today**, v. 154, n. 3–4, p. 162–182, 2010.
- UNEP, WMO. **Integrated Assessment of Black Carbon and Tropospheric Ozone**. 2011. United Nations Environment Programme & World Meteorological Organization. Disponível em: <https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=7737>. Acesso em: 1 jun. 2018.
- US EPA. **Criteria Air Pollutants**. 2021. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>>. Acesso em: 8 set. 2021.

- VAN DE LOOSDRECHT, J., BOTES, F. G., CIOBICA, I. M., *et al.* **Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry**. 2 ed. Oxford, Elsevier Ltd., 2013.
- VAN DEELEN, T. W., YOSHIDA, H., OORD, R., *et al.* "Cobalt nanocrystals on carbon nanotubes in the Fischer-Tropsch synthesis: Impact of support oxidation", **Applied Catalysis A: General**, v. 593, p. 117441, 2020.
- VAN STEEN, E., CLAEYS, M., DRY, M. E., *et al.* "Stability of nanocrystals: Thermodynamic analysis of oxidation and re-reduction of cobalt in water/hydrogen mixtures", **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 8, p. 3575–3577, 2005.
- VISCONTI, C. G., LIETTI, L., FORZATTI, P., *et al.* "Fischer-Tropsch synthesis on sulphur poisoned Co/Al₂O₃ catalyst", **Applied Catalysis A: General**, v. 330, n. 1–2, p. 49–56, 2007.
- WANG, C., FANG, W., WANG, L., *et al.* "Fischer-Tropsch reaction within zeolite crystals for selective formation of gasoline-ranged hydrocarbons", **Journal of Energy Chemistry**, v. 54, p. 429–433, 2021.
- WANG, G.-H., HILGERT, J., RICHTER, F. H., *et al.* "Platinum-cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural", **Nature Materials**, v. 13, n. 3, p. 293–300, 2014.
- WANG, H., WU, C., CHUNG, C., *et al.* "Analysis of parameters and interaction between parameters in preparation of uniform silicon dioxide nanoparticles using response surface methodology", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 445, n. 24, p. 8043–8048, 2006.
- WANG, J., FENG, S., SONG, Y., *et al.* "Synthesis of hierarchically porous carbon spheres with yolk-shell structure for high performance supercapacitors", **Catalysis Today**, v. 243, n. C, p. 199–208, 2015.
- WANG, X. D., SHEN, Z. X., SANG, T., *et al.* "Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 1, p. 23–29, 2010.
- WEI, D., GOODWIN, J. G., OUKACI, R., *et al.* "Attrition resistance of cobalt F-T catalysts for slurry bubble column reactor use", **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1–2, p. 137–150, 2001.
- WILHELM, D. J., SIMBECK, D. R., KARP, A. D., *et al.* "Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook", **Fuel Processing Technology**, v. 71, n. 1–3, p. 139–148, 2001.

- WOOD, D. A., NWAHA, C., TOWLER, B. F. "Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas", **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 9, p. 196–208, 2012.
- WU, Z., LIANG, J., JI, X., *et al.* "Preparation of uniform Au@SiO₂ particles by direct silica coating on citrate-capped Au nanoparticles", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, n. 1, p. 220–224, 2011.
- XIE, R., LI, D., HOU, B., *et al.* "Silylated Co₃O₄-m-SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis", **Catalysis Communications**, v. 12, n. 7, p. 589–592, 2011a.
- XIE, R., LI, D., HOU, B., *et al.* "Solvothermally derived Co₃O₄@m-SiO₂ nanocomposites for Fischer-Tropsch synthesis", **Catalysis Communications**, v. 12, n. 5, p. 380–383, 2011b.
- XIE, R., WANG, C., XIA, L., *et al.* "Controlled preparation of Co₃O₄@porous-SiO₂ nanocomposites for Fischer-Tropsch synthesis", **Catalysis Letters**, v. 144, n. 3, p. 516–523, 2014.
- XIE, R., WANG, H., GAO, P., *et al.* "Core@shell Co₃O₄@C-m-SiO₂ catalysts with inert C modified mesoporous channel for desired middle distillate", **Applied Catalysis A: General**, v. 492, n. 1, p. 93–99, 2015.
- XIONG, H., MOTCHELAHO, M. A. M., MOYO, M., *et al.* "Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer-Tropsch synthesis", **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 26–40, 2011.
- XIONG, S., TANG, R., GONG, D., *et al.* "Yolk-shell catalyst: From past to future", **Applied Materials Today**, v. 21, p. 100798, 2020.
- XU, J., BARTHOLOMEW, C. H. "Temperature-programmed hydrogenation (TPH) and in situ Mössbauer spectroscopy studies of carbonaceous species on silica-supported iron Fischer-Tropsch catalysts", **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 6, p. 2392–2403, 2005.
- XU, K., SUN, B., LIN, J., *et al.* "ε-Iron carbide as a low-temperature Fischer-Tropsch synthesis catalyst", **Nature Communications**, v. 5, p. 1–8, 2014.
- XU, Y., WANG, J., MA, G., *et al.* "Selective conversion of syngas to olefins-rich liquid fuels over core-shell FeMn@SiO₂ catalysts", **Fuel**, v. 275, p. 117884, 2020.

- YANG, Jia, MA, W., CHEN, D., *et al.* "Fischer-Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity", **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 250–260, 2014.
- YANG, Jinglin, FANG, X., XU, Y., *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, P., XU, Y., CHEN, L., *et al.* "One-pot synthesis of monodisperse noble metal @ resorcinol-formaldehyde (M@RF) and M@carbon core-shell nanostructure and their catalytic applications", **Langmuir**, v. 31, n. 42, p. 11701–11708, 2015.
- YANG, T., LIU, J., ZHENG, Y., *et al.* "Facile fabrication of core-shell-structured Ag@carbon and mesoporous yolk-shell-structured Ag@carbon@silica by an extended Stöber method", **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 22, p. 6942–6945, 2013.
- YUVARAJ, S., FAN-YUAN, L., TSONG-HUEI, C., *et al.* "Thermal decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 107, p. 1044–1047, 2003.
- ZENG, B., HOU, B., JIA, L., LI, D., *et al.* "Fischer-Tropsch synthesis over different structured catalysts: The effect of silica coating onto nanoparticles", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, p. 263–268, 2013.
- ZENG, B., HOU, B., JIA, L., WANG, J., CHEN, C., SUN, Y., *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.
- ZENG, B., HOU, B., JIA, L., WANG, J., CHEN, C., LI, D., *et al.* "The intrinsic effects of shell thickness on the Fischer-Tropsch synthesis over core-shell structured catalysts", **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 12, p. 3250–3255, 2013.
- ZHAN, L., WANG, Y., QIAO, W., *et al.* "Hollow carbon spheres with encapsulation of Co₃O₄ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries", **Electrochimica Acta**, v. 78, n. 0, p. 440–445, 2012.
- ZHANG, F., LEES, E., AMIN, F., *et al.* "Polymer-coated nanoparticles: A universal tool for biolabelling experiments", **Small**, v. 7, n. 22, p. 3113–3127, 2011.
- ZHANG, K., ZHAO, Z., WU, Z., *et al.* "Synthesis and detection the oxidization of Co cores of Co@SiO₂ core-shell nanoparticles by in situ XRD and EXAFS", **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 37, 2015.

- ZHANG, Q., CHENG, K., KANG, J., *et al.* "Fischer-Tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity", **ChemSusChem**, v. 7, n. 5, p. 1251–1264, 2014.
- ZHANG, W. M., HU, J. S., GUO, Y. G., *et al.* "Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries", **Advanced Materials**, v. 20, n. 6, p. 1160–1165, 2008.
- ZHANG, Y., SHI, E.-W., CHEN, Z.-Z., *et al.* "Large-scale fabrication of silicon carbide hollow spheres", **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 42, p. 4141–4145, 2006.
- ZHAO, Y., YANG, D., HU, H., *et al.* "A simple approach to the synthesis of eccentric Au@SiO₂ Janus nanostructures and their catalytic applications", **Surface Science**, v. 648, p. 313–318, 2016.
- ŽIVKOVIĆ, Ž. D., ŽIVKOVIĆ, D. T., GRUJIČIĆ, D. B. "Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of M(NO₃)₂·nH₂O (M=Cu, Co, Ni)", **Journal of Thermal Analysis**, v. 53, n. 2, p. 617–623, 1998.

Apêndice A

Análise granulométrica do precursor $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ e do diluente Al_2O_3

As análises granulométricas do precursor $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ e do diluente Al_2O_3 foram obtidas empregando-se peneiras padronizadas da série Tyler, como apresentado na Tabela A.1.

Tabela A.1: Análise granulométrica do precursor $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ e do diluente Al_2O_3 .

Mesh Tyler	Porcentagem mássica (%)	
	$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	Al_2O_3
-80 +115	3	46
-115 +170	33	51
-170 +200	34	3
-200 +∞	30	0

Apêndice B

Avaliação da temperatura de reação, da razão de diluição do leito catalítico, da granulometria do diluente e da vazão da mistura reacional na síntese de Fischer-Tropsch

A influência de diferentes parâmetros na síntese de Fischer-Tropsch foi estudada com o catalisador Co/SiO₂. Os experimentos foram conduzidos de acordo com a seção 3.3.3, utilizando como base o protocolo de reação 1, no qual a adição da mistura reacional ocorre na temperatura de reação, como mostra a Figura B.1. Uma massa de 300 mg de Co_xO_y/SiO₂ foi utilizada em cada um dos testes, sendo a etapa de redução realizada *in situ* a uma temperatura de 365 °C (5 °C min⁻¹) por 10 h com uma vazão de H₂ igual a 50 mL min⁻¹. Em seguida, o reator foi resfriado até a temperatura de reação para a realização da etapa de limpeza, que ocorreu sob atmosfera de He com uma vazão de 50 mL min⁻¹ por 30 min. Os testes catalíticos foram realizados a 2 MPa. Os parâmetros avaliados foram a temperatura de reação ($T_{\text{reação}}$), a razão de diluição entre o catalisador e o diluente ($r_{\text{diluição}}$), a granulometria do diluente e a vazão da mistura reacional (v^0).

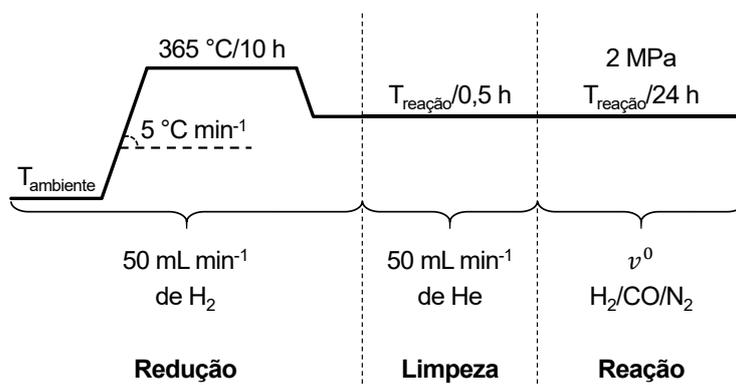


Figura B.1: Esquema das condições reacionais utilizadas durante os testes catalíticos para avaliar a influência de diferentes parâmetros na síntese de Fischer-Tropsch.

EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

Os testes catalíticos que avaliaram o efeito da temperatura de reação da síntese de Fischer-Tropsch foram realizados nas temperaturas de 210, 230 e 250 °C. As demais

condições foram mantidas constantes. Um resumo das condições empregadas encontra-se na Tabela B.1.

Tabela B.1: Condições utilizadas nos testes para avaliar o efeito da temperatura de reação da síntese de Fischer-Tropsch com o catalisador Co/SiO₂ (P_{reação} = 2 MPa).

T _{reação} (°C)	r _{diluição}	Granulometria		ν ⁰ (mL min ⁻¹)
		Co _x O _y /SiO ₂	Al ₂ O ₃	
210	1:1	Não peneirado	Não peneirada	30
230	1:1	Não peneirado	Não peneirada	30
250	1:1	Não peneirado	Não peneirada	30

A Figura B.2 exhibe os valores de conversão de CO nos testes utilizando diferentes temperaturas de reação. O aumento da temperatura de reação da síntese de Fischer-Tropsch gerou valores mais elevados de conversão de CO. A conversão mais elevada no início do teste realizado a 250 °C está relacionada à ocorrência de um descontrole da temperatura de reação durante a pressurização do sistema reacional, que alcançou o valor de 266 °C.

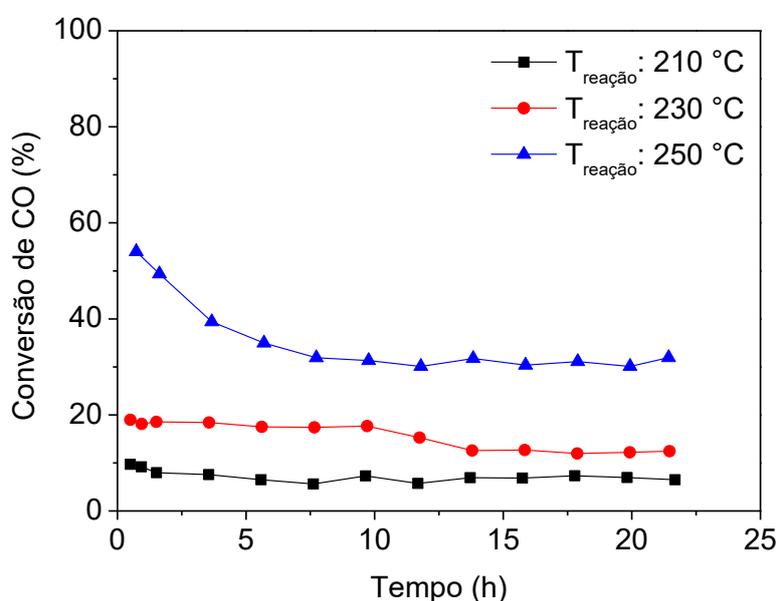


Figura B.2: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/SiO₂ na síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes temperaturas de reação (T_{adição} da mistura reacional = T_{reação} e P_{reação} = 2 MPa).

A Figura B.3 mostra as distribuições de produtos dos testes utilizando diferentes temperaturas de reação. Uma tendência de aumento da seletividade a hidrocarbonetos na faixa C₁₉ - C₂₉ e de redução da seletividade a hidrocarbonetos C₃₀₊ e a metano foi observada com o aumento da temperatura de reação.

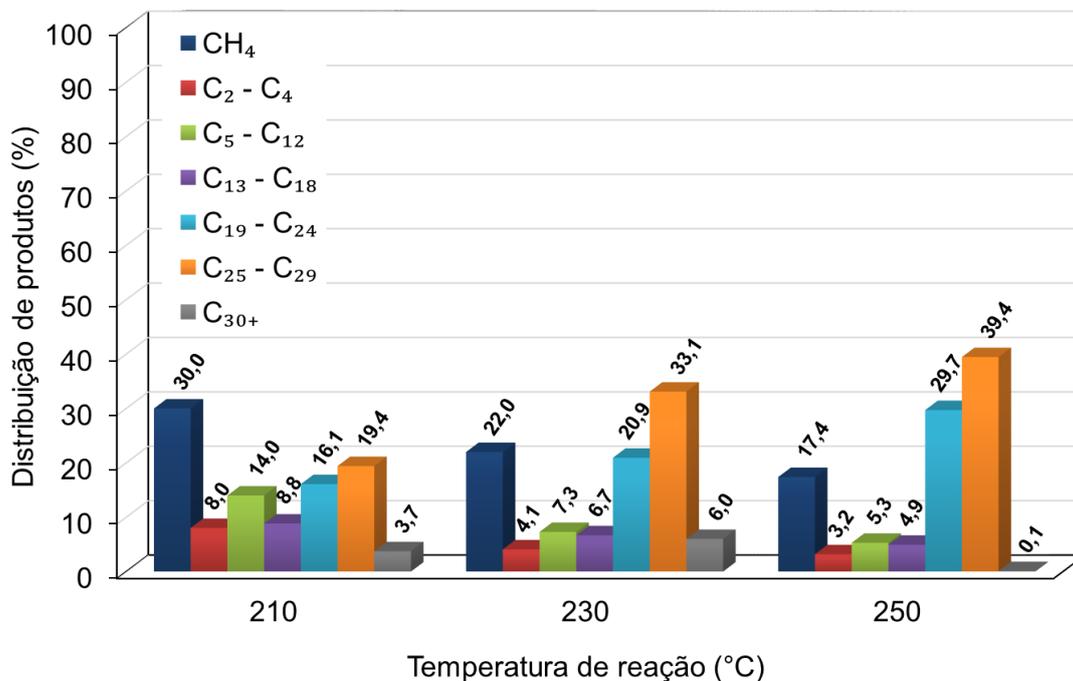


Figura B.3: Distribuição de produtos para o catalisador Co/SiO₂ em aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes temperaturas de reação ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = T_{\text{reação}}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

EFEITO DA RAZÃO DE DILUIÇÃO DO LEITO CATALÍTICO

A avaliação do efeito da razão de diluição entre o catalisador e o diluente ($r_{\text{diluição}}$) na síntese de Fischer-Tropsch foi realizada utilizando-se razões de diluição iguais a 1:0, 1:1, 1:3 e 1:4 por meio da variação da massa de diluente em cada teste catalítico. As demais condições foram mantidas constantes, como apresentado na Tabela B.2.

Os valores de conversão de CO durante os testes utilizando diferentes razões de diluição são exibidos na Figura B.4. A variação da razão de diluição do leito catalítico não gerou diferenças na conversão de CO, com exceção do teste em que não foi utilizado diluente ($r_{\text{diluição}}: 1:0$). Neste caso, o aumento da conversão observado pode estar relacionado à existência de pontos quentes no leito catalítico.

Tabela B.2: Condições utilizadas nos testes para avaliar o efeito da razão de diluição do leito catalítico na síntese de Fischer-Tropsch com o catalisador Co/SiO_2 ($P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

$T_{\text{reação}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$r_{\text{diluição}}$	Granulometria		v^0 (mL min^{-1})
		$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	Al_2O_3	
210	1:0	Não peneirado	Não peneirada	30
210	1:1	Não peneirado	Não peneirada	30
210	1:3	Não peneirado	Não peneirada	30
210	1:4	Não peneirado	Não peneirada	30

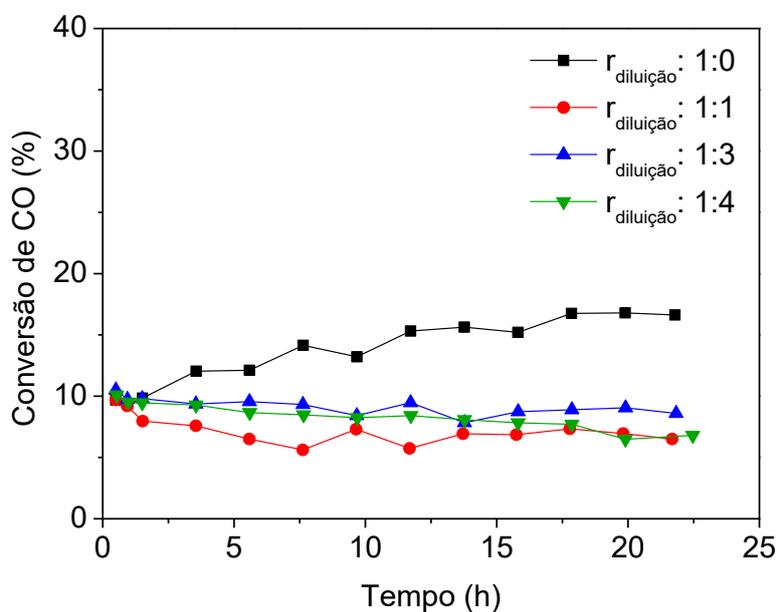


Figura B.4: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/SiO_2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes razões de diluição do leito catalítico ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

Os perfis de formação de produtos dos testes utilizando diferentes razões de diluição foram semelhantes, como mostra a Figura B.5. Entretanto, os testes utilizando razões de diluição iguais a 1:0, 1:1 e 1:4 apresentaram maiores seletividades a hidrocarbonetos C_{25+} do que o teste utilizando a razão 1:3, como apresentado nos dados da Tabela B.3.

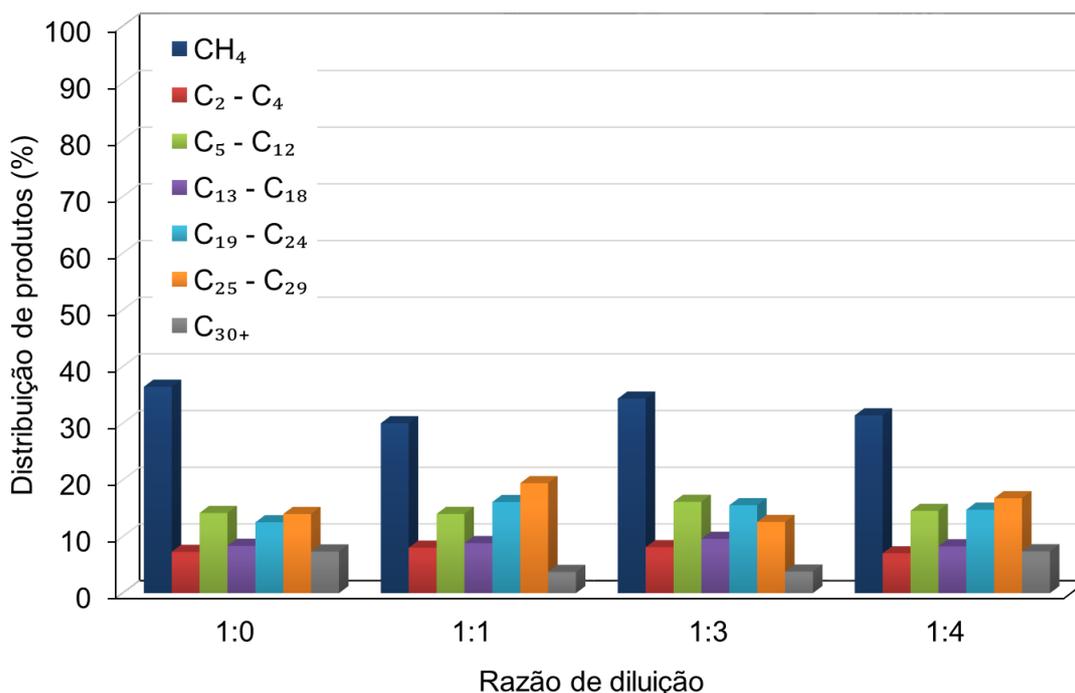


Figura B.5: Distribuição de produtos para o catalisador Co/SiO₂ em aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes razões de diluição do leito catalítico (T_{adição da mistura reacional} = 210 °C, T_{reação} = 210 °C e P_{reação} = 2 MPa).

Tabela B.3: Seletividade para o catalisador Co/SiO₂ em aproximadamente 22 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes razões de diluição do leito catalítico (T_{adição da mistura reacional} = 210 °C, T_{reação} = 210 °C e P_{reação} = 2 MPa).

r _{diluição}	Seletividade (%)						
	CH ₄	C ₂ - C ₄	C ₅ - C ₁₂	C ₁₃ - C ₁₈	C ₁₉ - C ₂₄	C ₂₅ - C ₂₉	C ₃₀₊
1:0	36,4	7,3	14,1	8,4	12,5	14,0	7,4
1:1	30,0	8,0	14,0	8,8	16,1	19,4	3,7
1:3	34,3	8,1	16,1	9,6	15,5	12,6	3,8
1:4	31,4	7,0	14,5	8,3	14,7	16,7	7,4

EFEITO DA GRANULOMETRIA DO DILUENTE

Os testes catalíticos que avaliaram o efeito da granulometria do diluente na síntese de Fischer-Tropsch foram realizados utilizando o diluente não peneirado e o diluente com granulometria semelhante a granulometria do precursor Co_xO_y/SiO₂. As condições utilizadas encontram-se na Tabela B.4.

Tabela B.4: Condições utilizadas nos testes para avaliar o efeito da granulometria do diluente na síntese de Fischer-Tropsch com o catalisador Co/SiO_2 ($P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

$T_{\text{reação}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$r_{\text{diluição}}$	Granulometria		v^0 (mL min^{-1})
		$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	Al_2O_3	
210	1:3	Não peneirado	Não peneirada	30
210	1:3	Não peneirado	Semelhante ao $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	30

A Figura B.6 apresenta os valores de conversão de CO durante os testes utilizando diferentes granulometrias do diluente. Observou-se que as conversões apresentaram comportamento semelhante e se mantiveram em torno de 8% durante os testes catalíticos. As distribuições de produtos das reações utilizando diferentes granulometrias do diluente são apresentadas na Figura B.7. O teste empregando o diluente não peneirado exibiu uma maior seletividade a formação de metano e menor seletividade a hidrocarbonetos C_{25+} em comparação com o teste que utilizou o diluente com granulometria semelhante ao precursor.

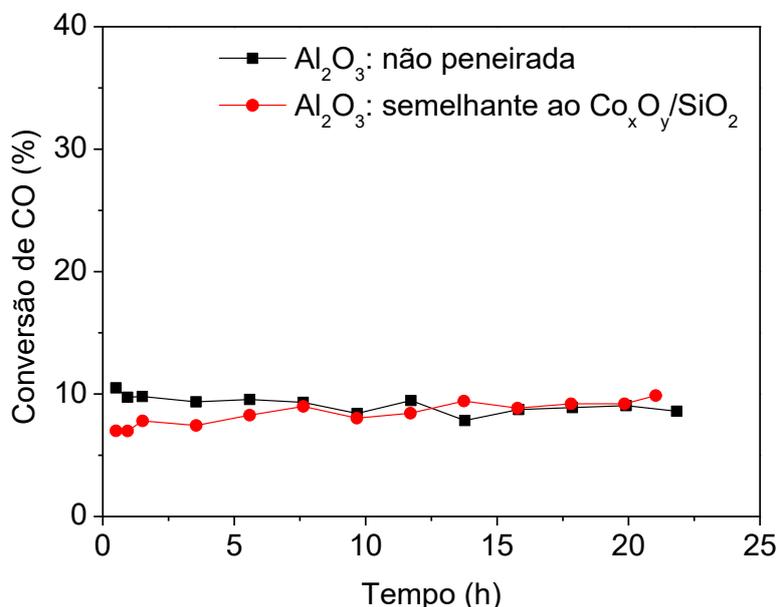


Figura B.6: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/SiO_2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes granulometrias do diluente ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

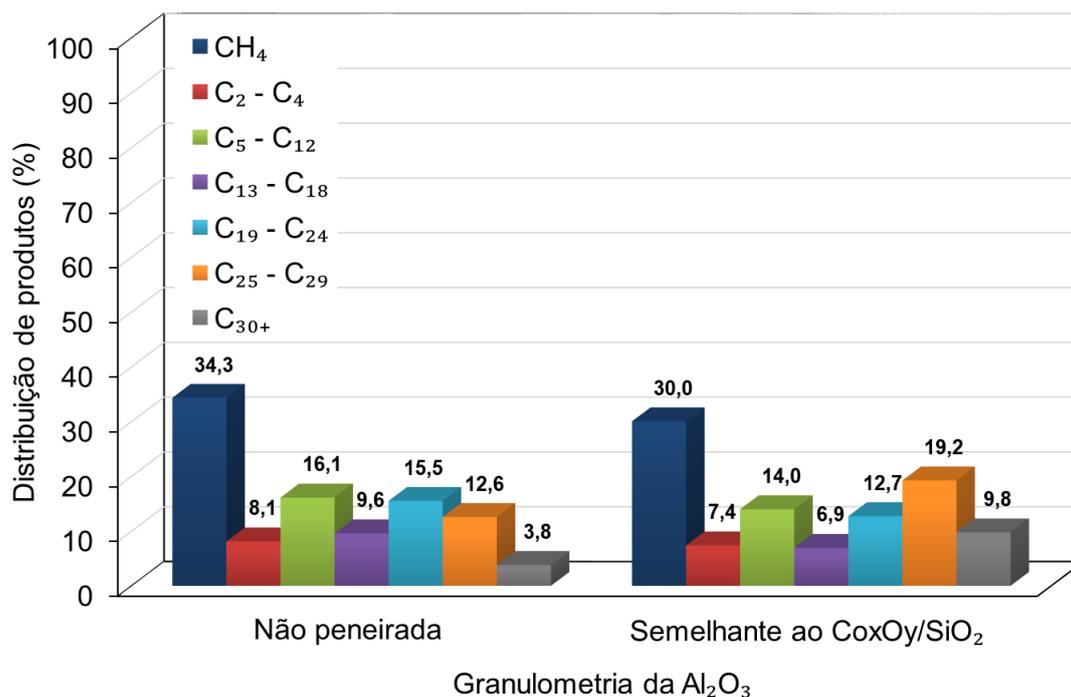


Figura B.7: Distribuição de produtos para o catalisador Co/SiO₂ em aproximadamente 21 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes granulometrias do diluente (T_{adição da mistura reacional} = 210 °C, T_{reação} = 210 °C e P_{reação} = 2 MPa).

EFEITO DA VAZÃO DA MISTURA REACIONAL

O efeito da vazão da mistura reacional na síntese de Fischer-Tropsch foi estudado utilizando-se vazões volumétricas iguais a 15, 30 e 45 mL min⁻¹. As outras condições foram mantidas constantes e são apresentadas na Tabela B.5.

Tabela B.5: Condições utilizadas nos testes para avaliar o efeito da vazão da mistura reacional na síntese de Fischer-Tropsch com o catalisador Co/SiO₂ (P_{reação} = 2 MPa).

T _{reação} (°C)	r _{diluição}	Granulometria		v ⁰ (mL min ⁻¹)
		Co _x O _y /SiO ₂	Al ₂ O ₃	
210	1:3	Não peneirado	Semelhante ao Co _x O _y /SiO ₂	15
210	1:3	Não peneirado	Semelhante ao Co _x O _y /SiO ₂	30
210	1:3	Não peneirado	Semelhante ao Co _x O _y /SiO ₂	45

A conversão de CO durante a síntese de Fischer-Tropsch utilizando diferentes vazões da mistura reacional pode ser encontrada na Figura B.8, sendo observado o aumento da conversão com a redução da vazão da mistura reacional. A Figura B.9 contém os perfis de formação de produtos da reação, que mostraram uma tendência de aumento da seletividade a hidrocarbonetos C_{25+} e de diminuição da seletividade a metano e hidrocarbonetos na faixa de $C_2 - C_{12}$ com o aumento da vazão da mistura reacional.

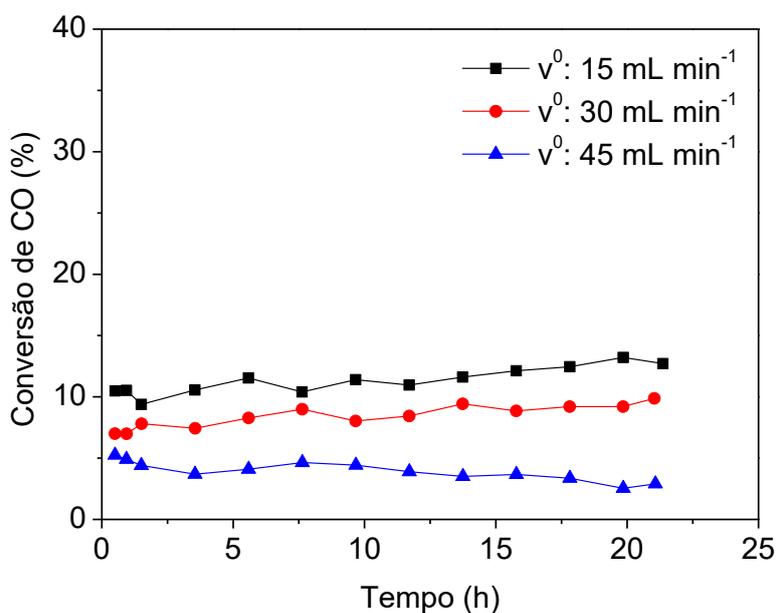


Figura B.8: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/SiO_2 na síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes vazões da mistura reacional ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

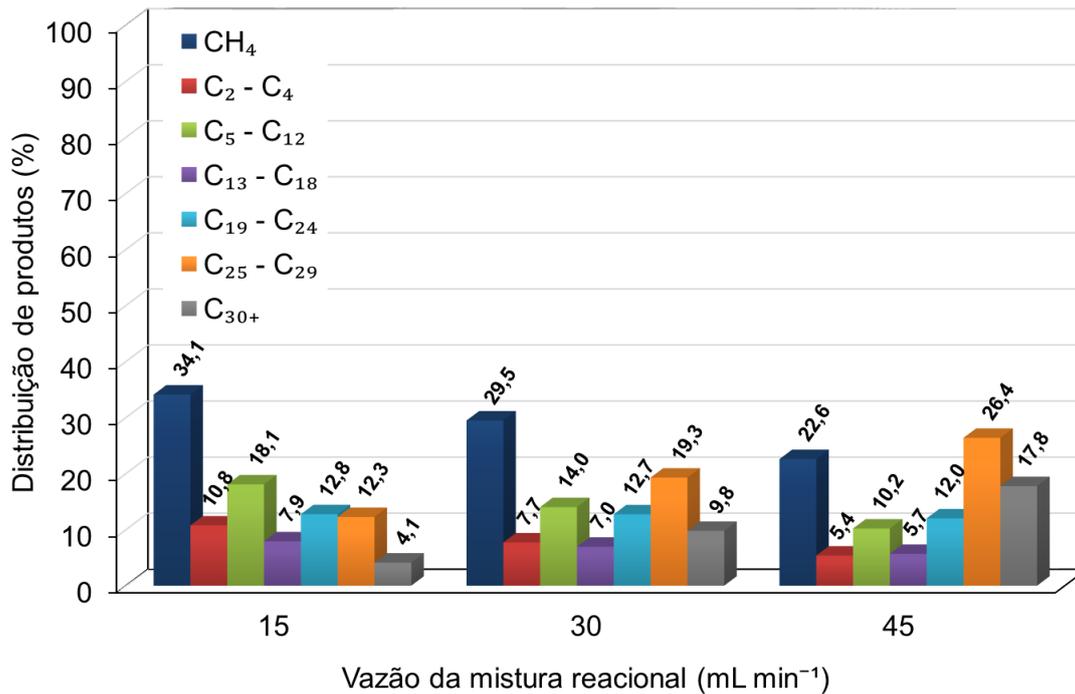


Figura B.9: Distribuição de produtos para o catalisador Co/SiO₂ em aproximadamente 21 h da síntese de Fischer-Tropsch empregando diferentes vazões da mistura reacional ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{reação}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2 \text{ MPa}$).

Apêndice C

Cromatogramas típicos

CROMATOGRAMA TÍPICO DA MISTURA REACIONAL

O cromatograma típico da mistura reacional, composta por H₂, CO e N₂ (padrão interno) em uma proporção H₂/CO/N₂ igual a 60:30:10 (v/v), empregada na síntese de Fischer-Tropsch encontra-se na Figura C.1.

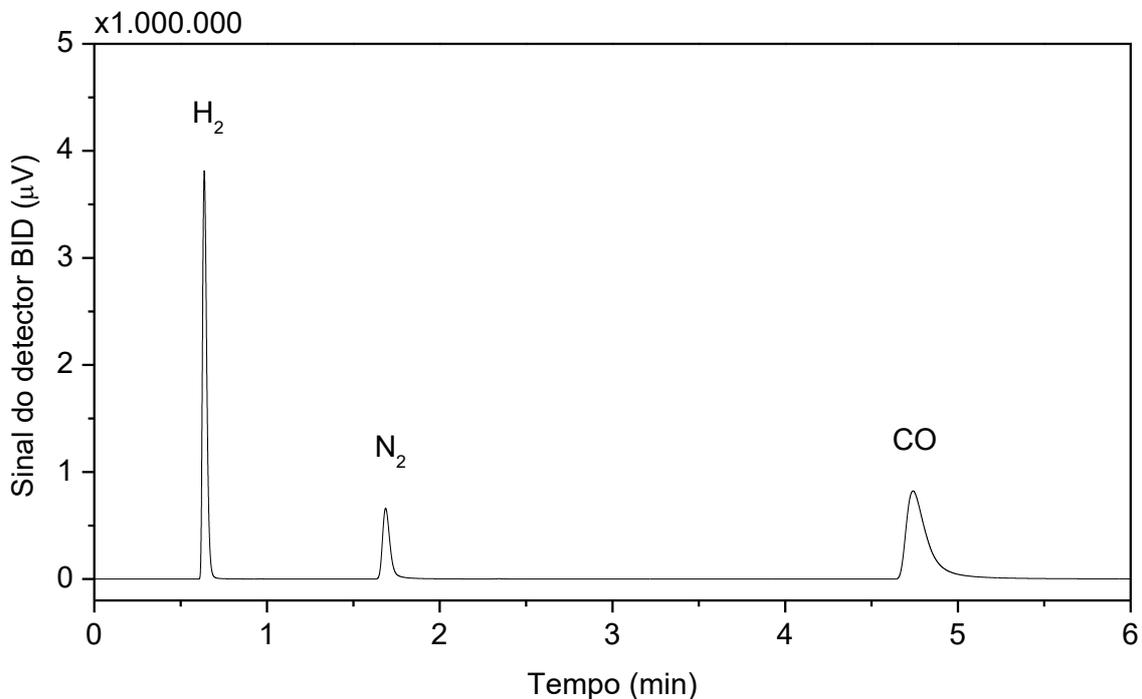


Figura C.1: Cromatograma típico da mistura reacional em uma proporção H₂/CO/N₂ igual a 60:30:10 (v/v).

CROMATOGRAMA TÍPICO DOS PRODUTOS DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

O cromatograma típico dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch obtido no teste catalítico utilizando o protocolo de reação 1, descrito na seção 3.3.3, em 21,0 h de reação a 210 °C e 2 MPa com o catalisador Co/SiO₂ é apresentado na Figura C.2.

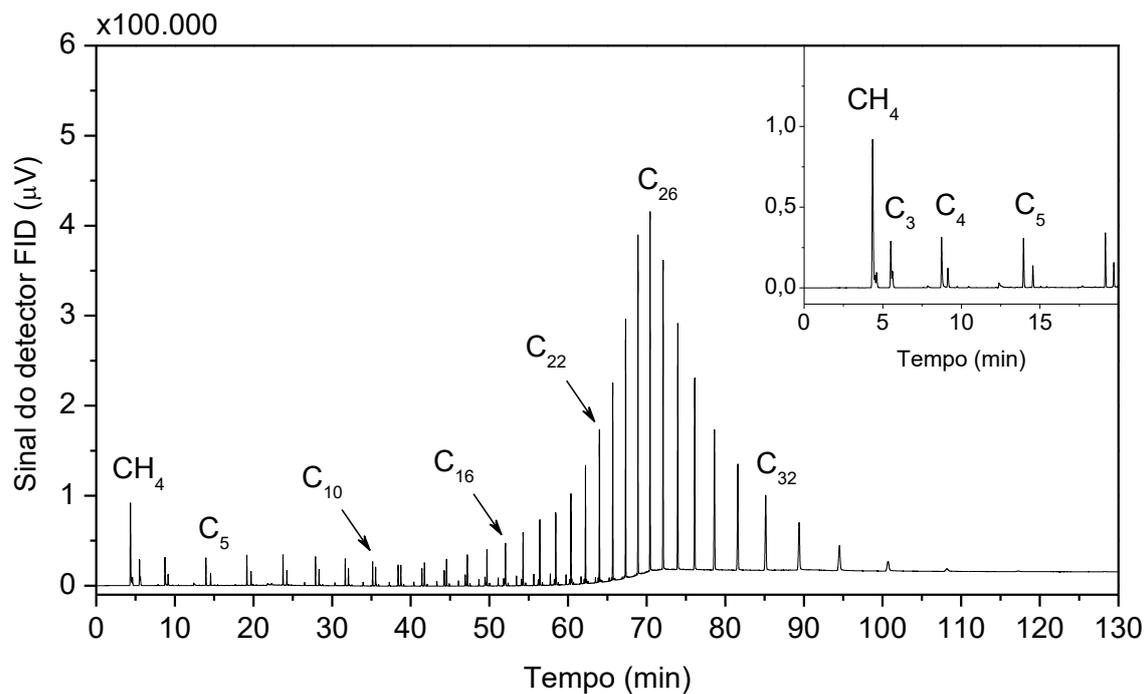


Figura C.2: Cromatograma típico dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch obtido em 21,0 h de reação a 210 °C e 2 MPa com o catalisador Co/SiO₂.

Apêndice D

Cálculo da frequência de reação (TOF) para a síntese de Fischer-Tropsch

O cálculo do TOF para a síntese de Fischer-Tropsch foi realizado de acordo com a Equação D.1.

$$TOF = \frac{\text{taxa inicial de reação}}{n \text{ sítios ativos}} \quad \text{Equação D.1}$$

Para a determinação da taxa inicial de reação, partiu-se do balanço molar para a espécie CO, considerando um reator tubular de leito fixo com densidade constante no estado estacionário. O balanço molar na forma diferencial encontra-se na Equação D.2, sendo F_{CO} a vazão molar de CO na saída do reator, W a massa de catalisador e $-r_{CO}$ a taxa de reação de CO (FOGLER, 2009).

$$\frac{-dF_{CO}}{dW} = -r_{CO} \quad \text{Equação D.2}$$

Expressando a vazão molar de CO em termos da sua vazão na entrada do reator (F_{CO}^0) e da conversão de CO (X_{CO}) por meio da relação $F_{CO} = F_{CO}^0 - F_{CO}^0 X_{CO}$, encontra-se a Equação D.3.

$$F_{CO}^0 \frac{dX_{CO}}{dW} = -r_{CO} \quad \text{Equação D.3}$$

Considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a síntese de Fischer-Tropsch, tem-se a taxa de reação de CO ($-r_{CO}$) como expressa na Equação D.4, sendo k a velocidade específica de reação e C_{CO}^0 a concentração de CO na entrada do reator.

$$-r_{CO} = kC_{CO} = kC_{CO}^0(1 - X_{CO}) \quad \text{Equação D.4}$$

Substituindo a Equação D.4 na Equação D.3 e integrando-a, encontra-se a Equação D.5.

$$\frac{W}{F_{CO}^0} = \frac{-\ln(1 - X_{CO})}{k \cdot C_{CO}^0} \quad \text{Equação D.5}$$

Isolando a velocidade específica de reação, tem-se:

$$k = \frac{-F_{CO}^0 \cdot \ln(1 - X_{CO})}{W \cdot C_{CO}^0} \quad \text{Equação D.6}$$

A taxa inicial de reação expressa em função da massa de cobalto é dada pela Equação D.7, sendo que x_{Co} é o teor de cobalto do catalisador.

$$(-r_{CO})_0 = kC_{CO}^0 = \frac{-F_{CO}^0 \cdot \ln(1 - X_{CO})}{W \cdot x_{Co}} \quad \text{Equação D.7}$$

O cálculo do TOF pode ser realizado pela Equação D.8, sendo R o grau de redução, D a dispersão de cobalto e MM_{Co} a massa molar de cobalto, considerando a quantificação dos sites ativos do catalisador de acordo com REUEL e BARTHOLOMEW (1984).

$$TOF = \frac{(-r_{CO})_0 \cdot MM_{Co}}{R \cdot D} \quad \text{Equação D.8}$$

Apêndice E

Análise de STEM e mapeamento elemental por EDS da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$

A análise de STEM e o mapeamento elemental por EDS da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ calcinada podem ser encontrados no Figura E.1.

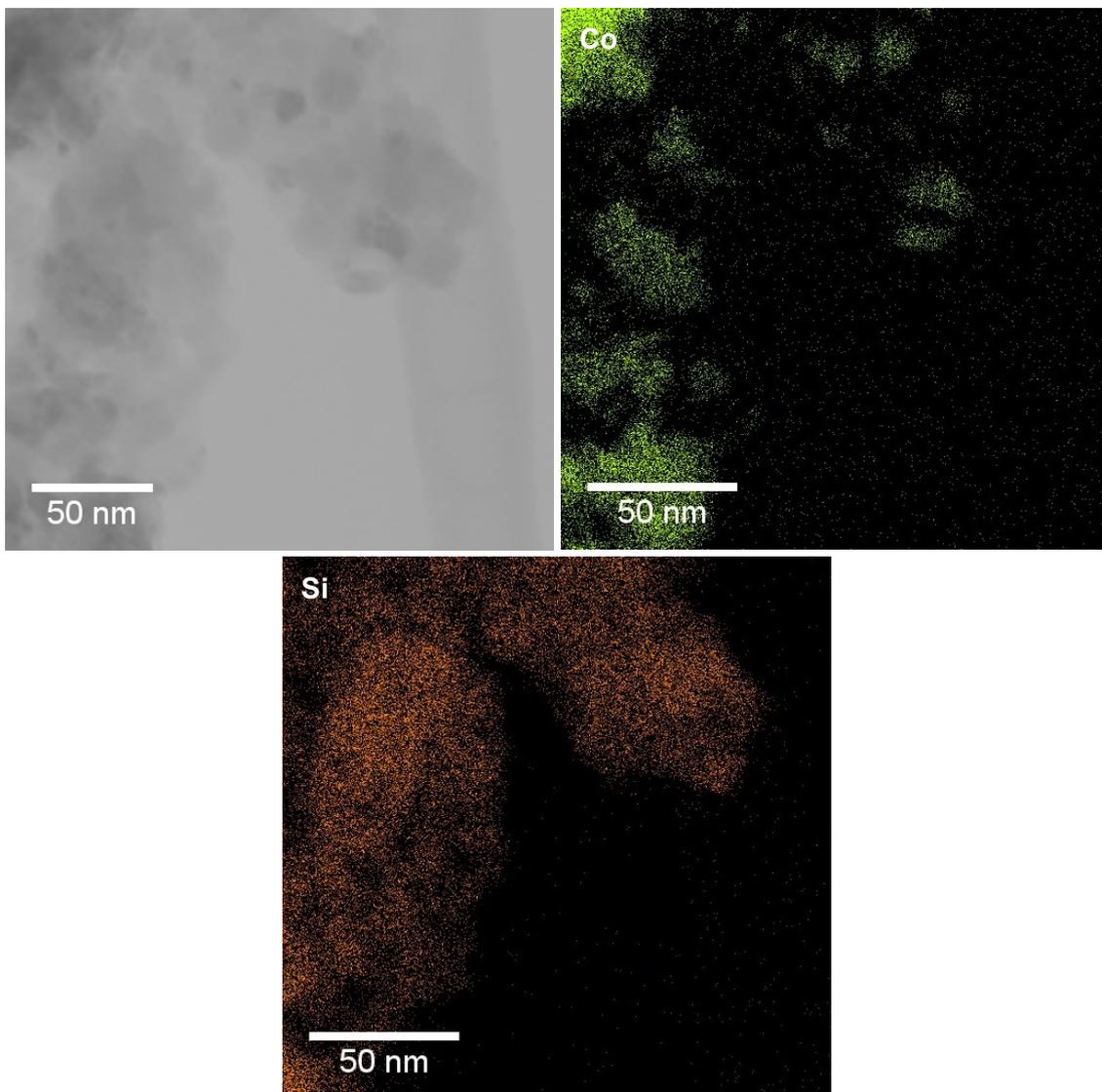


Figura E.1: Imagens de STEM de campo claro e mapeamento por EDS da amostra $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ calcinada.

Apêndice F

Avaliação difusional

A existência de limitação difusional extrapartícula foi analisada a partir de testes catalíticos com o catalisador Co/SiO₂. As corridas foram realizadas de acordo com a seção 3.3.3, utilizando o protocolo de reação 1, no qual a adição da mistura reacional ocorre na temperatura de reação (210 °C). A etapa de redução ocorreu a 365 °C (5 °C min⁻¹) por 10 h e a reação foi realizada a 2 MPa. A avaliação foi feita com e sem o uso de diluente, por meio da variação da massa do precursor catalítico e da vazão da mistura reacional, mantendo-se constante o tempo de contato e as outras condições de reação (PAGE, 1987).

A Tabela F.1 exhibe as condições utilizadas nos testes catalíticos conduzidos para a avaliação difusional extrapartícula na síntese de Fischer-Tropsch com o uso de diluente. A conversão de CO em função do tempo de reação pode ser encontrada na Figura F.1. Os testes com massa de precursor igual a 0,30 e 0,35 g apresentaram valores de conversão de CO similares, demonstrando que os efeitos difusionais extrapartícula foram desprezíveis nestas condições. Por outro lado, o teste com a massa de 0,20 g exibiu valores de conversão inferiores aos demais, indicando a presença de limitação difusional extrapartícula neste caso.

Tabela F.1: Condições utilizadas nos testes para a avaliação difusional extrapartícula na síntese de Fischer-Tropsch com o catalisador Co/SiO₂ e o uso de diluente.

T _{reação} (°C)	P _{reação} (MPa)	r _{diluição}	Granulometria		m (g)	v ⁰ (mL min ⁻¹)
			Co _x O _y /SiO ₂	Al ₂ O ₃		
210	2	1:3	Não peneirado	Semelhante ao Co _x O _y /SiO ₂	0,20	20
210	2	1:3	Não peneirado	Semelhante ao Co _x O _y /SiO ₂	0,30	30
210	2	1:3	Não peneirado	Semelhante ao Co _x O _y /SiO ₂	0,35	35

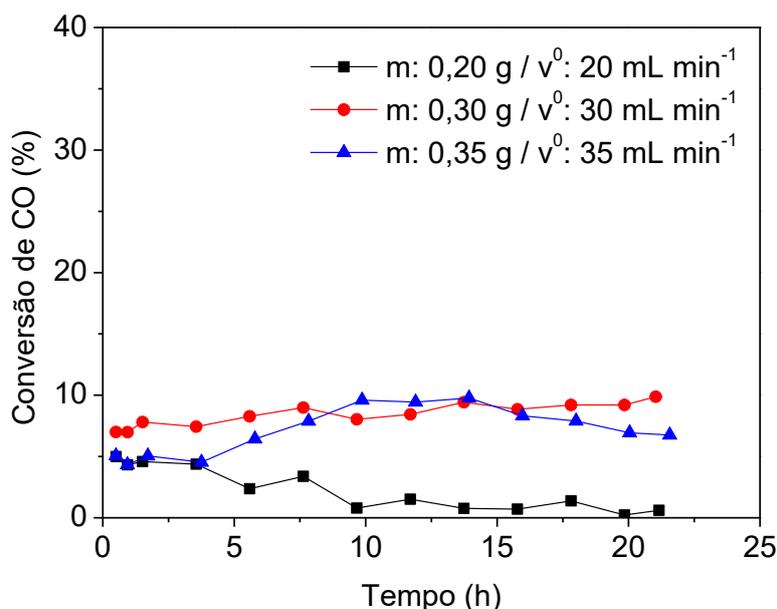


Figura F.1: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/SiO₂ na síntese de Fischer-Tropsch com o uso de diluente (T_{adição da mistura reacional} = 210 °C, T_{reação} = 210 °C e P_{reação} = 2 MPa).

A Tabela F.2 apresenta as condições utilizadas nos testes catalíticos conduzidos para avaliar a existência de limitação difusional extrapartícula na síntese de Fischer-Tropsch sem o uso de diluente. A conversão de CO em função do tempo de reação pode ser encontrada na Figura F.2. Os testes apresentaram valores de conversão de CO diferentes, demonstrando que os efeitos difusionais extrapartícula não foram desprezíveis utilizando uma massa menor do precursor mesmo sem o uso de diluente.

Tabela F.2: Condições utilizadas nos testes para a avaliação difusional extrapartícula na síntese de Fischer-Tropsch com o catalisador Co/SiO₂ sem o uso de diluente.

T _{reação} (°C)	P _{reação} (MPa)	Granulometria do Co _x O _y /SiO ₂	m (g)	v ⁰ (mL min ⁻¹)
210	2	Não peneirado	0,20	20
210	2	Não peneirado	0,30	30

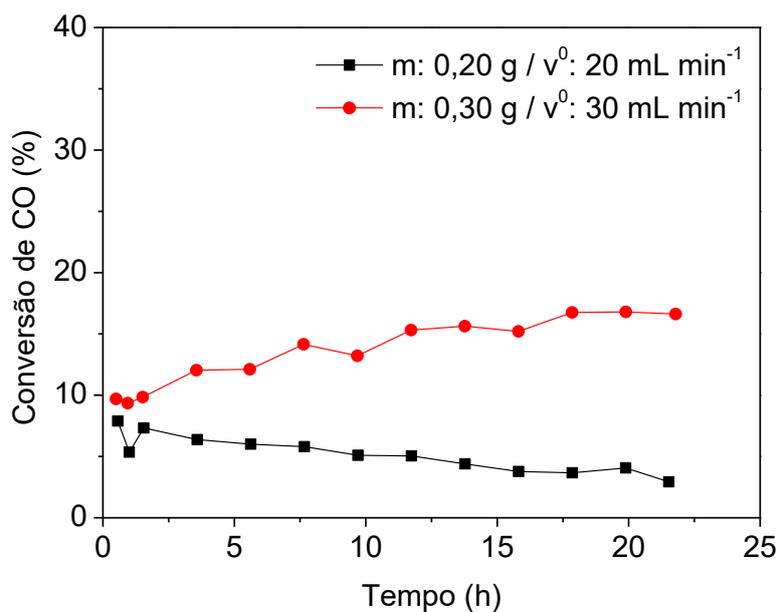


Figura F.2: Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/SiO₂ na síntese de Fischer-Tropsch sem o uso de diluente (T_{adição da mistura reacional} = 210 °C, T_{reação} = 210 °C e P_{reação} = 2 MPa).

Apêndice G

Distribuição de produtos por componente empregando o protocolo de reação 2

A distribuição de produtos por componente para os catalisadores encapsulados na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 é exibida na Figura G.1. A alteração observada na seletividade a hidrocarbonetos na faixa C_{25+} para o catalisador $Co@SiO_2-2$ pode estar relacionada a problemas durante a análise cromatográfica. Entretanto, este problema não afetou de forma significativa as distribuições de produtos apresentadas na seção 4.3.3 para este teste catalítico.

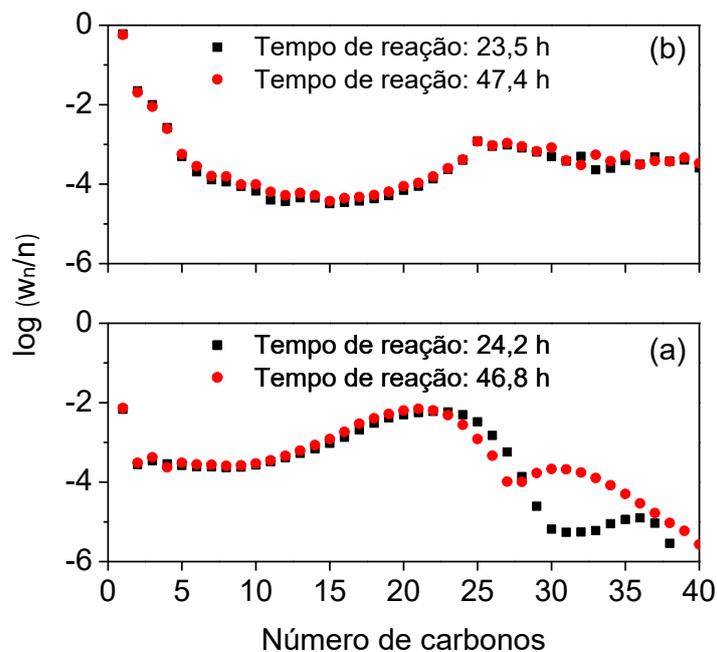


Figura G.1: Distribuição de produtos por componente para os catalisadores (a) $Co@SiO_2-1$ e (b) $Co@SiO_2-2$ na síntese de Fischer-Tropsch empregando o protocolo de reação 2 ($T_{\text{adição da mistura reacional}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{reação}} = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{reação}} = 2\text{ MPa}$).

Apêndice H

Publicação



Industrial & Engineering Chemistry Research

pubs.acs.org/IECR

Article

Effect of Silica Encapsulation on Cobalt-Based Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis under Different Reaction Conditions

Juliana L. Smarzaró, Maria A. S. Baldanza, Antônio J. de Almeida, Alexander Caytuoero, Vera M. M. Salim, Fabio B. Passos,* and Victor Teixeira da Silva

Cite This: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021, 60, 11942–11953

Read Online

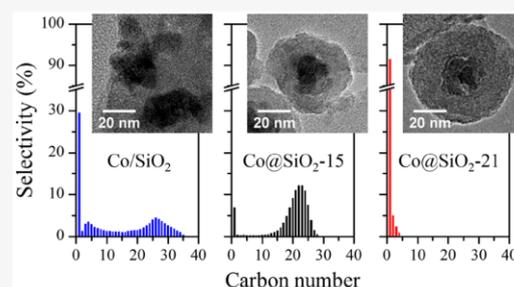
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Cobalt nanoparticles prepared by a solvothermal treatment were encapsulated in silica with different shell thicknesses by the Stöber method. The application of these materials as catalysts in Fischer–Tropsch synthesis was investigated under different reaction conditions, and their behaviors were compared to a silica-supported cobalt catalyst. The protective effect displayed by the silica shell avoided sintering of the active phase and influenced the reaction selectivity and activity in comparison with the supported catalyst. The silica shell thickness also played an important role in catalytic performance. A decrease in shell thickness caused an enhancement in selectivity toward C_{19} – C_{24} hydrocarbons, indicating the occurrence of a confinement effect by silica pores over hydrocarbon growth. Furthermore, a high production of methane might be related to the occurrence of CO diffusion limitations due to the thicker silica shell. The activity and selectivity remained similar at different reaction temperatures. However, the use of a lower temperature caused an increase in stability.



1. INTRODUCTION

The worldwide tendency to decrease the emission of air pollutants is aligned with the need to reduce crude oil participation as the main global energy supply.¹ Although electric vehicles arise as an option for the reduction of fossil fuels dependency in the transportation sector, the need for cleaner fuels, lubricants, and petrochemical supplies remains. Fischer–Tropsch synthesis is an alternative process for the production of sulfur-free and nitrogen-free hydrocarbons. It allows the production of a wide variety of compounds by polymerization reactions using syngas obtained from coal, biomass, or natural gas.^{2,3} This process may work upon two different temperature regimes at pressures up to 4 MPa.^{4,5} High-temperature Fischer–Tropsch is performed at 300–350 °C with iron-based catalysts allowing the production of shorter chain hydrocarbons, such as gasoline and naphtha. Low-temperature Fischer–Tropsch is performed at 200–260 °C with cobalt or iron catalysts allowing the production of longer chain hydrocarbons, such as diesel, lubricants, and waxes. Cobalt catalysts, in particular, exhibit higher stability and selectivity toward long chain hydrocarbons and lower formation of coke, olefins, and oxygenates in comparison with iron catalysts.^{6–8}

The activity and selectivity in Fischer–Tropsch synthesis vary with active metal particle size. The literature converges to the understanding that Fischer–Tropsch synthesis behaves as a

structure-insensitive reaction for cobalt-based catalysts with particle size above 8 nm, in which no changes were verified in the turnover frequency (TOF) with increasing particle size. In the case of cobalt-based catalysts with particle size below 8 nm, TOF would decrease by a factor up to 10 with decreasing particle size.^{9–14} It has been related to a decrease of CH_x reaction intermediate coverage and a lower activity of terrace sites on smaller particles and to an increase of irreversibly chemisorbed CO on cobalt surface atoms with lower coordination number.¹⁰ The effect of the particle size over the selectivity has been proved more complex. Studies indicate an increase of selectivity toward heavier hydrocarbons with the increase of the cobalt particle size,^{11,15} as well as the existence of an optimum size around 8 nm that maximizes selectivity.^{16,17} An increase in hydrogen coverage on smaller particles might explain the higher selectivity toward methane.¹⁰ However, the opposite effect has also been reported in the literature, where an increase of selectivity toward lighter hydrocarbons was observed with the increase of particle size.¹⁸

Received: May 25, 2021
Revised: July 30, 2021
Accepted: August 2, 2021
Published: August 9, 2021

