



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM
ALUMINA RECOBERTA POR CARBONO PARA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-
TROPSCH

Maria Clara Leite Scaldaferrì

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

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Rio de Janeiro

Maio de 2014

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM
ALUMINA RECOBERTA POR CARBONO PARA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-
TROPSCH

Maria Clara Leite Scaldaferrì

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

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.

Prof^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2014

Scaldeferri, Maria Clara Leite

Síntese e Caracterização de Carbetos de Molibdênio Suportado em Alumina Recoberta por Carbono para Aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch / Maria Clara Leite Scaldeferri. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVIII, 107 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 100-105.

1. Alumina Recoberta por Carbono. 2. Síntese de Fischer-Tropsch. 3. Carbetos de metais de transição. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, meu Criador e Redentor, pela vida, pelo Seu cuidado e por mais essa conquista concedida. Muitas vezes, foi dEle a força para superar os desafios enfrentados.

Agradeço a minha mãe por ter me educado no caminho certo e ensinado os seus valores morais e pela dedicação incondicional para me proporcionar uma boa educação. Aos meus parentes, especialmente à Nane, Bibi e meu irmão Filipe pelo apoio que sempre dedicaram a mim.

Ao meu lindo e amoroso esposo pelo carinho, pelo apoio e pela paciência durante toda a minha vida acadêmica e profissional, extremamente essenciais para mais essa conquista.

Ao meu orientador Victor Teixeira pela confiança, dedicação e conhecimentos a mim transmitidos. Mesmo enfrentando difíceis decisões, juntos mudamos o rumo e trabalhamos arduamente a fim de elaborar essa dissertação.

Não poderia esquecer-me de agradecer ao Macarrão e à Dora pela grande ajuda durante minhas pesquisas e pelos momentos de diversão proporcionados. Com certeza vocês tornaram os momentos muito mais agradáveis.

Aos funcionários, pesquisadores e alunos do Núcleo de Catálise, pela troca de conhecimentos, pela ajuda técnica e pelos momentos de diversão e descontração.

Aos colegas da turma de Mestrado 2012 e aos amigos Thaissa, Lorena e Rodrigo pela amizade, carinho, companheirismo e por toda ajuda durante esse processo.

Aos demais professores e funcionários do Programa de Engenharia Química da COPPE pela amizade, oportunidade de concretizar aqui mais um sonho, dedicação e apoio técnico.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Por fim, a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM ALUMINA RECOBERTA POR CARBONO PARA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Maria Clara Leite Scaldaferrri

Maio/2014

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva.

Programa: Engenharia Química

Diante das preocupações a respeito de sustentabilidade e das consequências que o uso de fontes de energia não renováveis traz ao ambiente, o aprimoramento de tecnologias para obtenção de combustíveis oriundos de fontes renováveis e menos poluentes torna-se indispensável. Neste contexto, esta dissertação aborda a produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) utilizando β -Mo₂C suportado em alumina recoberta por carbono (ARC) e compara os resultados com β -Mo₂C suportado em γ -alumina e carbono. Além disso, os catalisadores que apresentaram melhores resultados na SFT foram promovidos com potássio. Para tanto, três catalisadores com teores nominais de 20 % (m/m) foram sintetizados e testados em uma unidade de bancada a 250 °C e 10 atm. Os resultados experimentais mostraram que o β -Mo₂C suportado em γ -alumina e ARC apresentam maior estabilidade do que o β -Mo₂C suportado em carbono pois o mesmo sofreu desativação ao longo de 48 h de reação. Apesar de ter sido verificada a produção de gasolina e diesel, apenas o catalisador suportado na ARC produziu DME em 24 h de reação. Após a promoção, o β -Mo₂C suportado em γ -alumina que apresentou diminuição nos valores de conversão de CO. Contudo, o β -Mo₂C suportado na ARC não apresentou significativa queda nos valores de conversão de CO e apresentou produção de metanol em detrimento de DME.

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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MOLYBDENUM CARBIDE SUPPORTED ON CARBON-COVERED ALUMINA FOR APPLICATION IN THE FISCHER-TROPSCH REACTION

Maria Clara Leite Scaldaferrì

May/2014

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva.

Department: Chemical Engineering

Due the discussions about sustainability and the consequences that the use of non-renewable sources of energy brings to the environment, technologies improvements in order to obtain fuels derived from renewable sources becomes indispensable. In this context, this dissertation approaches the hydrocarbons production by Fischer-Tropsch synthesis (FTS) using molybdenum carbide supported on carbon-covered alumina (ARC) and compares its performance with molybdenum carbide supported on γ -alumina and carbon. Also, the catalysts that presented better results in CO conversion and products selectivity were promoted with potassium. The catalysts were synthesized with 20% (m/m) of Mo_2C and were tested on experimental unit at 250 °C and 10 atm. The catalysts were synthesized with 20% (m/m) of Mo_2C and were tested on experimental unit at 250 °C and 10 atm. The experimental results showed that the catalysts supported on γ -alumina and ARC are more stable in the FTS than the catalyst supported on carbon as it exhibited deactivation during 48 h of FTS. The catalyst supported on γ -alumina produced gasoline and diesel although ARC produced DME during the first 24 h of reaction. The catalyst supported on γ -alumina promoted with potassium showed decreasing in the CO conversion. However, the catalyst supported on ARC have not exhibited decreasing in the CO conversion and produced methanol instead of DME during 24 h of FTS.

SUMÁRIO

1 Introdução	01
2 Revisão Bibliográfica	04
2.1 A síntese de Fischer-Tropsch.....	04
2.1.1 Um breve histórico e atualidades.....	04
2.1.2 Características da síntese de Fischer-Tropsch.....	07
2.1.3 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory.....	10
2.2 Gás de Síntese.....	12
2.3 Catalisadores empregados na síntese de Fischer-Tropsch.....	14
2.3.1 Catalisadores à base de metais.....	14
2.4 Carbetos de metais de transição.....	17
2.4.1 Características e aplicações gerais.....	17
2.4.2 Carbetos aplicados à síntese de Fischer-Tropsch.....	20
2.5 Alumina Recoberta por Carbono.....	25
3 Materiais e Métodos	27
3.1 Materiais.....	27
3.2 Metodologia experimental.....	27
3.2.1 Síntese da Alumina Recoberta por Carbono (ARC).....	27
3.2.2 Síntese do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$	29
3.2.3 Síntese do precursor 26 % (m/m) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	31
3.2.4 Síntese do precursor 26 % (m/m) MoO_3/C	31

3.2.5	Carburacoo à Temperatura Programada (TPC)	32
3.2.6	Carburacoo dos precursores	33
3.2.7	Síntese dos catalisadores promovidos por potssio	33
3.3	Caracterizaoes	35
3.3.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	35
3.3.2	Reduoo à Temperatura Programada (TPR)	36
3.3.3	Fisissoroo de N ₂	36
3.3.4	Quimissoroo de CO	38
3.3.5	Dessoroo de CO à Temperatura Programada (TPD de CO)	40
3.4	Avaliaoo catalítica	40
3.5	Distribuioo de Anderson-Schulz-Flory	45
4	Resultados e Discussoo	46
4.1	Caracterizaoo do suporte	46
4.1.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	46
4.1.2	Reduoo à Temperatura Programada (TPR)	48
4.1.3	Aquecimento à temperatura programada em atmosfera carburante	51
4.2	Caracterizaoo do precursor (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O/ARC	52
4.2.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	52
4.2.2	Carburacoo à Temperatura Programada (TPC)	53
4.2.2.1	Carburacoo da amostra (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O/ARC submetida a pré-tratamento térmico prévio	54
4.2.2.2	Carburacoo da amostra (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O/ARC	56
4.2.2.3	Carburacoo da amostra 26 % (m/m) MoO ₃ /Al ₂ O ₃	58

4.2.2.4 Carburação da amostra 26 % (m/m) MoO ₃ /C.....	59
4.2.3 Fisissorção de N ₂	60
4.2.4 Difração de Raios-X (DRX).....	62
4.2.5 Quimissorção de CO.....	64
4.2.6 Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD de CO)	65
4.3 Avaliação catalítica.....	68
4.3.1 Avaliação catalítica empregando a amostra 26 % (m/m) MoO ₃ /ARC	68
4.3.2 Avaliação catalítica empregando a amostra 20 % (m/m) Mo ₂ C/C.....	70
4.3.3 Avaliação catalítica empregando a amostra 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	72
4.3.4 Avaliação catalítica empregando a amostra 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC.....	74
4.3.5 Comparação entre o desempenho dos catalisadores	76
4.3.6 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory.....	79
4.4 Caracterização dos catalisadores promovidos.....	80
4.4.1 Difractometria de Raios-X (DRX).....	80
4.4.2 Carburação das amostras promovidas.....	82
4.4.3 Difractometria de Raios-X (DRX).....	84
4.4.4 Fisissorção de N ₂	85
4.4.5 Difractometria de Raios-X (DRX).....	86
4.4.6 Quimissorção de CO.....	87
4.4.7 Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD de CO).....	89
4.8 Avaliação catalítica.....	91
4.8.1 Avaliação catalítica empregando a amostra K-20% (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	91

4.8.2 Avaliação catalítica empregando a amostra K-20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC.....	94
4.8.3 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory.....	97
5 Conclusões e Sugestões.....	98
6 Referências Bibliográficas.....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Gráfico de distribuição de produtos de Anderson-Shulz-Flory (adaptado de VESSIA, 2005).....	11
Figura 2.2 – Gráfico de distribuição de produtos obtidos com catalisadores de cobalto (adaptado de VESSIA, 2005).....	15
Figura 2.3 – Gráfico de distribuição de produtos obtido com catalisadores de ferro (adaptado de VESSIA, 2005).....	16
Figura 2.4 – Estabilidade do β -Mo ₂ C na reforma seca do metano, obtido por YORK <i>et al.</i> (1997). (a) a pressão de 1 atm e (b) a pressão de 8,3 atm.....	19
Figura 2.5 – Conversão de CO (%) e seletividade de produtos em função da quantidade de K adicionado ao catalisador β -Mo ₂ C obtido por WOO <i>et al.</i> (1991) à temperatura de 300 °C e pressão de 80 bar.....	22
Figura 2.6 – Conversão de CO (%) e seletividade de produtos em função da adição de K, obtido por WU <i>et al.</i> (2013), à temperatura de 275 °C e pressão de 100 bar.....	24
Figura 3.1 – Representação esquemática das etapas envolvidas na preparação da Alumina Recoberta por Carbono.....	29
Figura 3.2 – Representação esquemática da síntese da amostra (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O/ARC.....	30
Figura 3.3 – Representação esquemática da Unidade Multipropósito (adaptado de FEITOSA, 2011).....	32
Figura 3.4 – Representação esquemática das etapas de incorporação de K aos catalisadores passivados.....	34
Figura 3.5 – Registro típico do sinal do íon m/z = 28 durante a análise de fisissorção de N ₂ (adaptado de FEITOSA, 2011).....	37
Figura 3.6 – Registro típico do sinal do íon m/z = 28 durante a análise de Quimissorção de CO (adaptado de FEITOSA, 2011).....	39

Figura 3.7 – Representação esquemática da unidade experimental onde foram conduzidos os testes de avaliação catalítica na síntese de Fischer-Tropsch.....	41
Figura 3.8 – Programação de temperatura utilizada na análise de FID e TCD, simultaneamente.....	42
Figura 3.9 – Programação de temperatura utilizada na análise de TCD.....	43
Figura 4.1 – Difratomogramas de raios-X das amostras de sacarose, da γ -alumina e da amostra sacarose/ γ -alumina após as etapas de impregnação e secagem.....	46
Figura 4.2 – Difratomogramas de raios-X da sacarose, da γ -alumina e da ARC.....	47
Figura 4.3 – Perfil de formação de CO ₂ , CO e CH ₄ durante a o TPR da ARC.....	48
Figura 4.4 – Perfil de formação de CO ₂ resultante da decomposição de diferentes grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carbono (adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).....	49
Figura 4.5 – Perfil de formação de CO resultante da decomposição de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carbono (adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).....	50
Figura 4.6 – Perfis de formação de CO ₂ , CO e CH ₄ durante o aquecimento da ARC em atmosfera carburante.....	51
Figura 4.7 – Difratomogramas de Raios-X do (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O, da ARC e da amostra (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O/ARC.....	53
Figura 4.8 – Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC da amostra (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O/ARC submetida a pré-tratamento térmico.....	54
Figura 4.9 – Difratomogramas de Raios X do suporte ARC, da amostra (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O/ARC e do catalisador 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC após o TPC até 1000 °C.....	56
Figura 4.10 – Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC da amostra (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O/ARC, sem realizar o pré-tratamento térmico.....	57

Figura 4.11 – Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC da amostra 26 % (m/m) MoO ₃ /Al ₂ O ₃	58
Figura 4.12 – Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC da amostra 26 % (m/m) MoO ₃ /C.....	60
Figura 4.13 – Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC, carburados a 650 °C / 2 h, a 700 °C / 0 h, a 700 °C / 1 h e a 700 °C / 2 h.....	63
Figura 4.14 – Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ e 20 % (m/m) Mo ₂ C/C carburados a 650 °C / 2 h.....	63
Figura 4.15 – Perfil de dessorção de CO durante o TPD de CO dos catalisadores 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburados a 650 °C por 2 h, 700 °C por 0 h, 1 h e 2 h.....	66
Figura 4.16 – Perfis de dessorção de CO durante o TPD de CO dos catalisadores contendo 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ e 20 % (m/m) Mo ₂ C/C carburados a 650 °C / 2h.....	67
Figura 4.17 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h) para a amostra 26 % (m/m) MoO ₃ /ARC (P = 10 atm e T = 250 °C).....	68
Figura 4.18 – Distribuição de produtos para a amostra 26 % (m/m) MoO ₃ /ARC em 25,9 h (X _{CO} = 2,3 %) e 48 h (X _{CO} = 0,6 %) durante a síntese de FT a 10 atm e 250 °C.....	69
Figura 4.19 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h) para o catalisador 20 % (m/m) Mo ₂ C/C (P = 10 atm e T = 250 °C).....	70
Figura 4.20 – Distribuição de produtos o catalisador 20 % (m/m) Mo ₂ C/C em 24,4 h (X _{CO} = 4,0 %) e 50,3 h (X _{CO} = 2,4 %) durante a síntese de FT a 10 atm e 250°C.....	71
Figura 4.21 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h), para o catalisador 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ (P = 10 atm e T = 250 °C).....	72
Figura 4.22 – Distribuição de produtos o catalisador 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ em 23,9 h (X _{CO} = 5,7 %) e 52,0 h (X _{CO} = 4,5 %) durante a síntese de FT a 10 atm e 250°C.....	73

Figura 4.23 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h), para o catalisador 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC (▲) (P = 10 atm e T = 250 °C). Para fins de comparação, os valores obtidos para a amostra 26 % (m/m) MoO ₃ /ARC (■) foram incluído.....	74
Figura 4.24 – Distribuição de produtos o catalisador 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC em 24,6 h (X _{CO} = 6,0 %) e 48,0 h (X _{CO} = 5,7 %) durante a síntese de FT a 10 atm e 250°C.....	75
Figura 4.25 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h) para os catalisadores 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC (▲), 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ (●) e 20 % (m/m) Mo ₂ C/C (■) na síntese de FT (P = 10 atm e T = 250 °C).....	76
Figura 4.26 – Distribuição de produtos para os catalisadores 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC, 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ e 20 % (m/m) Mo ₂ C/C em 24 h de reação na síntese de FT (P = 10 atm e T = 250°C).....	78
Figura 4.27 – Difratoformas de Raios-X das amostras 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ , K-20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ , 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC e K-20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC.....	81
Figura 4.28 – Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante a recarburação do catalisador passivado K-20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC.....	83
Figura 4.29 – Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante a recarburação do catalisador passivado K-20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	84
Figura 4.30 – Difratoformas de Raios X dos catalisadores promovidos K-20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC e K-20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ após o TPC até 1000 °C.....	85
Figura 4.31 – Difratoformas de Raios X dos catalisadores K-20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC recarburado a 700 °C / 2 h e K-20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ recarburado a 650 °C / 2 h. Para fins de comparação, os difratogramas das amostras 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC e 20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ foram incluídos.....	87
Figura 4.32 – Representação da localização do potássio na superfície dos catalisadores passivados e recarburados: longe das partículas de β-Mo ₂ C (A), na proximidade das partículas de β-Mo ₂ C (B) ou sobre as partículas de β-Mo ₂ C (C).....	88

Figura 4.33 – Perfil de dessorção de CO durante o TPD de CO do catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC. Para fins de comparação, o perfil do catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC foi incluído.....90

Figura 4.34 – Perfis de dessorção de CO durante o TPD de CO do catalisador K-20 % Mo₂C/Al₂O₃. Para fins de comparação, o perfil do catalisador 20 % Mo₂C/Al₂O₃ foi incluído..... 91

Figura 4.35 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h), para o catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ (○) (P = 10 atm e T = 250 °C). Para fins de comparação, os dados obtidos para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ (●) foram adicionados..... 92

Figura 4.36 – Distribuição de produtos o catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ em 24,0 h (X_{CO} = 2,1 %) e 47,8 h (X_{CO} = 1,8 %) durante a síntese de FT a 10 atm e 250°C.....93

Figura 4.37 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h), para o catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC (△) (P = 10 atm e T = 250 °C). Para fins de comparação, os dados obtidos para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC (▲) foram adicionados.....94

Figura 4.38 – Distribuição de produtos para o catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC em 24,8 h (X_{CO} = 3,6 %) e 48,0 h (X_{CO} = 4,1 %) durante a síntese de FT a 10 atm e 250°C....
.....95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Reservas mundiais provadas de petróleo cru e gás natural (10^9 m^3) (OPEC, 2013)	06
Tabela 2.2 – Principais reações que ocorrem durante a síntese de Fischer-Tropsch (adaptado de STEYNBERG e DRY, 2004).....	07
Tabela 2.3 – Produtos gerados durante a síntese de Fischer-Tropsch e suas respectivas quantidades de carbono na cadeia (adaptado de KROSCWITZ e HOWE-GRANT, 1996)....	09
Tabela 2.4 – Principais reações que ocorrem durante a produção de gás de síntese empregando-se gás natural como matéria-prima (adaptado de STEYNBERG e DRY, 2004)...	12
Tabela 2.5 – Distâncias metal-metal em alguns materiais e seus respectivos carbetos (adaptado de OYAMA, 1992).....	18
Tabela 2.6 – Estudos realizados empregando carbetos de metais de transição aplicados na síntese de Fischer-Tropsch.....	21
Tabela 4.1 – Valores de área específica (S_g) das amostras estudadas nesta dissertação. Para fins de comparação, os valores das áreas específicas dos suportes empregados foram incluídos.....	61
Tabela 4.2 – Valores de quimissorção de CO ($\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$) das amostras carburadas.....	64
Tabela 4.3 – Probabilidade de crescimento de cadeia (α) obtida para os catalisadores 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$, 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ em 24 h de reação ($P = 10 \text{ atm}$ e $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$).....	79
Tabela 4.4 – Valores de área específica (S_g) dos catalisadores promovidos por K. Para fins de comparação, os valores referentes aos catalisadores não promovidos foram incluídos.....	86
Tabela 4.5 – Valores de quimissorção de CO ($\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$) das amostras de catalisadores promovidos. Para fins de comparação, os valores obtidos para as amostras não promovidas foram incluídos.....	88

Tabela 4.6 – Valores de taxa de reação ($-r_A$) e TOF em 24 h e 48 h de reação do catalisador promovido K-20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para fins de comparação, os valores obtidos para a amostra não promovida 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram incluídos94

Tabela 4.7 – Valores de taxa de reação ($-r_A$) e TOF em 24 h e 48 h de reação do catalisador promovido K-20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para fins de comparação, os valores obtidos para a amostra não promovida 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram incluídos96

Tabela 4.6 – Probabilidade de crescimento de cadeia (α) obtida para cada catalisador promovido em 24 h de reação ($P = 10 \text{ atm}$ e $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$). Para fins de comparação, os valores obtidos para os catalisadores não promovidos foram incluídos97

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

AC	Carbono Ativado
ARC	Alumina Recoberta por Carbono
ASF	Anderson-Schulz-Flory
B.E.T	Brunaer, Emmett e Teller
BTL	Biomass-to-Liquids
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
DME	Dimetil Éter
CNT	Nanotubos de Carbono
DRX	Difratometria de Raios X
FID	Detector por Ionização em Chama
FT	Fischer-Tropsch
GTL	Gas-to-Liquids
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
TCD	Detectores de Condutividade Térmica
TGA	Análise Termogravimétrica
TOF	Turnover Frequency (Frequência de rotação)
TPC	Carburação à Temperatura Programada
TPD	Dessorção à Temperatura Programada
TPR	Redução à Temperatura Programada

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma crescente preocupação com relação à emissão de poluentes advindos da queima de combustíveis derivados do petróleo na atmosfera e seu impacto sobre o meio ambiente, principalmente em relação à elevada concentração de dióxido de carbono e sua consequência, o efeito estufa. Além do dióxido de carbono, a queima de gasolina e diesel, libera também compostos SO_x na atmosfera que, embora não se configurem como as principais fontes da emissão desses compostos, contribuem para o agravamento dos efeitos prejudiciais no ambiente.

Apesar dos problemas ambientais, é inegável a necessidade de energia para os mais diversos setores da sociedade como, por exemplo, o de transportes e o industrial. Visando atender a demanda de energia de uma forma sustentável, diversas tecnologias têm sido estudadas ou aprimoradas no sentido de aliar as necessidades técnicas e financeiras com as novas leis ambientais que preconizam a redução de emissões e a economia de carbono. Além disso, discussões têm sido realizadas acerca da diminuição do uso desses combustíveis e sua substituição por combustíveis oriundos de fontes renováveis e menos poluentes.

Nesse contexto, os biocombustíveis têm se apresentado como uma alternativa ao uso dos combustíveis fósseis tendo em vista que os vegetais fixam o carbono livre atmosférico. Mesmo havendo a liberação de carbono durante o processo de queima, o mesmo é oriundo da própria atmosfera e participante do ciclo do carbono, caracterizando-se como uma emissão neutra.

Outra alternativa que merece destaque no cenário energético atual é a utilização de biomassa residual como matéria prima para a produção de combustíveis de segunda geração. A biomassa residual destaca-se como uma das principais, mais promissoras e mais versáteis fontes de energia renováveis, já que pode ser utilizada para a produção de combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. Outra vantagem é o fato de que a biomassa residual é um subproduto de diversos processos utilizados nas mais variadas atividades tais como a agrícola, florestal, de produção de algas, dentre outras, tornando-a uma opção para o desenvolvimento sustentável do país.

Segundo Klass (1998), biomassa é qualquer material oriundo de fonte vegetal e que seja renovável em menos de 100 anos. A energia contida na biomassa é a energia associada

aos átomos contidos nas moléculas orgânicas. Compostos comumente produzidos na sua gaseificação são o monóxido de carbono, hidrogênio, água, dióxido de carbono, particulados e alcatrões, sendo esses últimos os grandes responsáveis pela desativação de catalisadores utilizados em processos envolvendo o gás de síntese.

O termo “gás de síntese” refere-se à mistura dos gases monóxido de carbono e hidrogênio, utilizados em indústrias para a geração de energia elétrica ou como insumo químico básico para diversas aplicações como a produção de amônia e metanol. Para a produção de gás de síntese via biomassa é necessário o processo de gaseificação, um processo conhecido como Biomass-to-Liquids (BTL) e que, posteriormente, permite utilizá-lo em diversos processos para produção de combustíveis, dentre elas a síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

Originalmente, a SFT foi empregada na Alemanha nazista visando a produção de combustíveis líquidos a partir do carvão. Basicamente, esse processo transforma o gás de síntese obtido por gaseificação do carvão em hidrocarbonetos de cadeia longa empregando, para isso, catalisadores adequados. Segundo Adesina (1996), a SFT é de uma das mais promissoras fontes de combustíveis e produtos químicos oriundos de fontes que não advenham do petróleo.

Catalisadores à base de cobalto, níquel, ferro e rutênio são amplamente utilizados na SFT e suas características já foram extensivamente estudadas. Dentre eles, o cobalto é o mais estudado devido à sua capacidade de produzir hidrocarbonetos de cadeias longas na faixa do diesel (C_{13} - C_{22}) (VESSIA, 2005). Contudo, esses tipos de catalisadores são suscetíveis a envenenamentos por compostos de enxofre ou alcatrões, presentes no gás de síntese oriundo da gaseificação de biomassa residual.

Uma outra alternativa que vêm ganhando destaque devido aos excelentes resultados obtidos quando aplicados à síntese de combustíveis são os carbetos de metais de transição. Além de serem ativos em uma série de reações de interesse industrial, os carbetos são resistentes ao enxofre, o que os transforma em potenciais catalisadores na SFT empregando gás de síntese oriundo da gaseificação de biomassa residual.

Alguns estudos na literatura abordam a aplicação desses catalisadores na SFT, principalmente o efeito da variação do suporte e da promoção com metais alcalinos na atividade e seletividade dos mesmos. Por exemplo, o catalisador β - Mo_2C/Al_2O_3 apresenta um desempenho satisfatório na SFT e maior seletividade para olefinas, conforme verificado por VO

e ADESINA (2011) e, quando promovido com Ba, apresentam maior seletividade para hidrocarbonetos C_{5+} . Já o β - Mo_2C/C , apesar de ser ativo na SFT e possuir alta seletividade para hidrocarbonetos leves (WU *et al.*, 2013), possui a desvantagem de o carbono apresentar baixa resistência mecânica, inviabilizando o seu uso em escala industrial (LIN *et al.*, 2005).

A fim de associar as vantagens de ambos os materiais, VISSERS *et al.* (1988) sintetizaram Alumina Recoberta por Carbono (ARC) para utilização como suporte em catalisadores de HDS do tiofeno e verificaram que o catalisador suportado na ARC apresentou atividade catalítica superior ao catalisador suportado na γ -alumina, usualmente empregado na reação. Contudo, apesar da utilização da ARC como suporte para catalisadores ter se mostrado promissora em reações de hidrotratamento (HDT), nenhum estudo de sua utilização na SFT foi reportado na literatura e não se sabe o efeito que o recobrimento da γ -alumina por carbono pode ter na atividade e seletividade do catalisador à base de β - Mo_2C aplicado à SFT.

Dentro desse contexto, o principal objetivo dessa dissertação foi estudar o efeito da variação do suporte sobre o desempenho catalítico e seletividade de produtos em catalisadores à base de β - Mo_2C aplicados à SFT. Adicionalmente, os catalisadores que apresentaram melhores resultados na referida síntese foram promovidos com um metal alcalino para avaliar o efeito da promoção na atividade e seletividade dos mesmos.

Para tanto, as etapas realizadas seguem conforme abaixo:

- Síntese e caracterização da ARC e das amostras de β - Mo_2C suportados na ARC, na γ -alumina e no carbono, com teores nominais de 20 % (m/m);
- Avaliar o desempenho catalítico das amostras 20 % (m/m) Mo_2C/ARC , 20 % (m/m) Mo_2C/Al_2O_3 e 20 % (m/m) Mo_2C/C na SFT em uma unidade de bancada, identificando os catalisadores mais promissores para realizar a promoção com um metal alcalino;
- Síntese e caracterização dos catalisadores promovidos e avaliação do desempenho catalítico das amostras na SFT.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Síntese de Fischer-Tropsch

2.1.1 Um breve histórico e atualidades

A reação de hidrogenação de CO objetivando a produção de combustíveis líquidos foi estudada pela primeira vez pelos alemães Franz Fischer e Hans Tropsch no ano de 1923. Dentre outros, os pesquisadores utilizaram catalisadores de ferro, cobalto e níquel para produzir uma mistura de hidrocarbonetos lineares a partir de gás de síntese obtido por gaseificação de carvão. Na época, as condições de reação avaliadas empregavam temperaturas que variavam entre 180 e 250 °C e pressão atmosférica.

No ano de 1935, a primeira planta piloto que utilizava a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) para produzir combustíveis foi instalada na Alemanha. Ainda nesse ano, em meados de novembro mais quatro plantas de Fischer-Tropsch (FT) com capacidades de produção comercial tiveram a sua construção iniciada. Essas plantas operavam utilizando catalisadores à base de cobalto, empregando temperaturas e pressões que variavam nas faixas entre 180 e 200 °C e 1 a 15 atmosferas, respectivamente.

Ao longo dos anos, essa reação foi utilizada em diversas regiões tais como França, Japão e na Manchúria, sempre objetivando a produção de combustíveis líquidos. Contudo, a Alemanha figurou como o país que mais utilizou essa reação, principalmente durante a II Guerra Mundial, para produzir combustível sintético. Esse país passou a produzir combustíveis líquidos devido à sua escassez no mercado interno e ao embargo econômico realizado pelos países inimigos durante a guerra. Ao final de 1944, havia 25 plantas operando nesse país, alcançando uma produção de 6,5 milhões de barris por dia. Contudo, logo após a II Guerra Mundial, a descoberta de imensas reservas de petróleo na Pérsia, atual Irã, fez com que a produção de combustíveis líquidos via SFT se tornasse economicamente inviável.

Após essa época, as únicas instalações que continuaram a operar utilizando a SFT para produzir combustíveis situavam-se na África do Sul. Eram duas plantas ao todo e pertenciam à

empresa Sasol. Em 2004, essas plantas eram responsáveis pelo processamento de aproximadamente 45 milhões de toneladas de carvão, produzindo 28 % da produção total de óleo diesel e gasolina (STEYNBERG E DRY *et al.* 2004).

Nos últimos vinte anos, diversas plantas baseadas na SFT foram construídas por empresas petrolíferas de grande porte. Como exemplos podem ser citadas as plantas da Sasol localizada em Sasolburg, na África do Sul, a planta da *Royal Dutch Shell*, na Malásia e a planta da Oryx, no Qatar. Além de utilizarem o carvão para produção do gás de síntese, algumas plantas passaram a empregar gás natural como matéria-prima e, como exemplo, pode ser citada a maior planta já construída na África do Sul, da empresa Petro S.A..

Em 2004, vários centros de pesquisa e indústrias passaram a investigar uma rota alternativa para produção de combustíveis líquidos a partir de biomassa, processo esse denominado de Biomass-to-Liquids (BTL). Nesse processo, o gás de síntese pode ser produzido a partir da gaseificação de qualquer resíduo orgânico como, por exemplo, madeira, palha e resíduos de vegetais.

Atualmente, a síntese de FT é utilizada para a produção de combustíveis líquidos, processo chamado *Gas To Liquids* ou GTL. Em Louisiana, a empresa Sasol está investindo cerca de US\$ 21 bilhões para implementar uma planta para conversão de gás natural a diesel. Segundo DETWILER (2013), a empresa Shell está investindo aproximadamente US\$ 19 bilhões para explorar gás natural no Qatar. Recentemente, a empresa aérea British Airways anunciou um investimento de US\$ 500 milhões para produzir combustível de aviação através da SFT, utilizando *landfill gas*, produzido em aterros sanitários, como matéria-prima para produção do gás de síntese.

A produção de combustíveis líquidos a partir do gás de síntese gerado por gaseificação de resíduos tem ganhado muita importância no mercado energético pois gera combustíveis ambientalmente limpos, além de ser uma alternativa ao petróleo. Outro fator importante é a alta no preço do petróleo, o que torna esse processo mais vantajoso para produção de combustíveis líquidos. Contudo, devido ao grande custo para produção do gás de síntese, que corresponde cerca de 66 % do custo total de uma planta GTL (STEYNBERG e DRY, 2004), a alta seletividade em produtos desejáveis e economicamente vantajosos revela-se primordial para a implementação de uma unidade.

Segundo a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), as reservas provadas de petróleo no mundo cresceram apenas 0,9 % em 2012 com relação a 2011, conforme pode ser observado na Tabela 2.1. Já as reservas de gás natural crescerem 2,1 %, 3 vezes mais do que o crescimento das reservas de petróleo. De acordo com a mesma organização, o Brasil foi o país da América Latina que registrou o maior crescimento das reservas de gás natural, 4,1 %. Esse crescimento está associado à descoberta das reservas de gás natural nas camadas do pré-sal, levando à necessidade de escoamento deste gás dos campos produtores até à costa e ao mercado consumidor (OPEP, 2013).

Tabela 2.1 – Reservas mundiais provadas de petróleo cru e gás natural (10^9 m³) (OPEP, 2013).

	Reservas mundiais provadas de Petróleo		Reservas mundiais provadas de Gás Natural	
	2011	2012	2011	2012
América do Norte	28.167	28.167	9.900	10.605
América Latina	337.062	338.114	7.902	7.937
Europa oriental e Euroásia	117.314	119.881	62.860	65.564
Europa Ocidental	11.722	11.559	4.817	4.758
Oriente Médio	796.855	798.832	79.574	80.144
África	128.174	130.071	14.597	14.565
Ásia e Pacífico	46.262	51.587	16.587	16.777
Reservas Mundiais	1.465.556	1.478.211	196.237	200.350

Como muitas das reservas de gás natural estão localizadas em regiões remotas de difícil acesso ou longe da costa, como é o caso do pré-sal, o processo de FT tem sido cogitado como a solução para os problemas com a logística de transporte desse gás até à costa, principalmente com a utilização das chamadas *floating GTL plants*, que permitirão processar o gás natural em combustíveis que podem ser transportados mais facilmente do que a própria matéria-prima.

2.1.2 Características da síntese de Fischer-Tropsch

A SFT é uma reação com alta complexidade devido à grande quantidade de produtos que são formados. A reação é também considerada muito promissora para suprir a demanda de combustíveis líquidos já que, tendo como base o gás de síntese, pode ser utilizada para produção de hidrocarbonetos de cadeias mais longas e de oxigenados que, posteriormente, podem ser utilizados como combustíveis ou insumos para indústria química e petroquímica. No entanto, a maior produção compreende alcanos lineares e α -olefinas. A Tabela 2.2 apresenta as principais reações envolvidas na SFT, além de mostrar as principais modificações que ocorrem nos catalisadores.

Tabela 2.2 – Principais reações que ocorrem durante a síntese de Fischer-Tropsch (adaptado de STEYNBERG e DRY, 2004).

Reações principais	
1. Formação de parafinas	$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
2. Formação de olefinas	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
3. Reação de deslocamento gás-água	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reações paralelas	
4. Alcoóis	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$
5. Reação de Boudouard	$2CO \rightarrow C + CO_2$
Modificações do catalisador	
6. Oxidação/Redução	a. $M_xO_y + yH_2 \leftrightarrow yH_2O + xM$
	b. $M_xO_y + yCO \leftrightarrow yCO_2 + xM$
7. Formação de carbetos	$yC + xM \leftrightarrow M_xC_y$

A água é o produto primário desta reação e o CO_2 pode ser produzido pela reação de deslocamento gás-água. Esta última reação ocorre em grande extensão quando se empregam catalisadores de ferro promovidos com potássio, mas irrelevantes em catalisadores de cobalto ou rutênio.

Comercialmente, a SFT envolve três etapas principais:

- Produção e tratamento do gás de síntese;
- Reação para produção de hidrocarbonetos;
- Beneficiamento dos produtos.

Dentre essas etapas, a produção do gás de síntese compreende cerca de 66 % do custo total de investimento de uma planta de FT pois é constituída das etapas de separação de gases, de produção do gás de síntese e de resfriamento do gás de síntese produzido.

A etapa de reação é constituída por quatro etapas principais que são:

- i. Síntese de produtos;
- ii. Remoção de CO₂;
- iii. Reciclo e compressão do gás de síntese residual e, finalmente;
- iv. Recuperação de hidrogênio e hidrocarbonetos.

É importante perceber que embora esta etapa compreenda cerca de 22 % do custo total de uma planta, ela é de grande importância devido à geração dos produtos. Para isso, alguns aspectos como a conversão eficiente dos reagentes e a alta seletividade aos produtos de interesse devem ser considerados.

Por fim, a terceira e última etapa de uma planta de FT trata do beneficiamento e refino dos produtos formados, compreendendo cerca de 12 % do custo da planta.

O desenvolvimento de reatores tem merecido uma grande atenção ultimamente, principalmente devido às elevadas entalpias de reação e à grande variedade de produtos, com diferentes pressões de vapor. Os principais reatores propostos e desenvolvidos desde o início dos estudos foram o reator de coluna com bolhas de lama com resfriamento interno (*slurry bubble column reactors with internal cooling tubes*), reator multitubular de leito fixo com resfriamento interno (*multitubular fixed bed reactor with internal cooling*), reator de leito fluidizado circulante com circulação de sólidos (*circulating fluidized bed reactor with circulating solids*) e reatores de leito fluidizado com resfriamento interno (*fluidized bed reactors with internal cooling*) (STEYNBERG E DRY, 2004).

Segundo STEYNBERG E DRY (2004), todos os reatores citados anteriormente são utilizados comercialmente por empresas como por exemplo Sasol, Shell e Exxon. Contudo, de

acordo com STEYNBERG E DRY APUD SIE (2004), os reatores mais utilizados para produção de hidrocarbonetos de maior peso molecular são o reator multitubular de leito fixo com resfriamento interno e o reator de coluna com bolhas de lama com resfriamento interno, já que conduzem a um controle de temperatura mais eficiente. O controle de temperatura do leito reacional é de extrema importância já que, devido à elevada exotermicidade da reação, um controle menos eficiente pode permitir picos de temperatura que conduzem à sinterização do catalisador e sua conseqüente desativação.

Após a produção de uma grande variedade de hidrocarbonetos, segue-se a etapa de beneficiamento dos produtos. De acordo com CHOI *et al.* (1997) processos convencionais de refinarias são utilizados nessa etapa. Dentre eles, podem ser citados o hidrocrackeamento de ceras, hidrotratamento de destilados médios (C₁₅-C₂₅), reforma catalítica, hidrotratamento da nafta, alquilação e hidroisomerização.

A SFT produz hidrocarbonetos de alta qualidade devido à baixa produção de aromáticos. Já a fração de diesel produzida fornece um elevado número de cetanas, resultando em qualidades superiores deste combustível. A Tabela 2.3 lista as faixas de produtos passíveis de serem produzidos durante a SFT.

Tabela 2.3 – Produtos gerados durante a síntese de Fischer-Tropsch e suas respectivas quantidades de carbono na cadeia (adaptado de KROSCHWITZ e HOWE-GRANT, 1996).

Produto	Fração
Gás combustível	C ₁ -C ₂
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	C ₃ -C ₄
Gasolina	C ₅ -C ₁₂
Nafta	C ₈ -C ₁₂
Querosene ou combustível de aviação	C ₁₁ -C ₁₃
Diesel	C ₁₃ -C ₁₇
Cêras	C ₁₉₊

Embora a produção de hidrocarbonetos pela SFT compreenda, em sua maioria, a formação de parafinas lineares e α -olefinas, outros compostos podem ser produzidos. Alguns

processos de beneficiamento (*upgrading process*) podem ser utilizados para a produção de eteno, propeno, alcoóis e cetonas, utilizando os produtos advindos da reação de FT. Em sua maioria, os produtos de FT apresentam melhores propriedades do que aqueles derivados do óleo cru, agregando-lhes um maior valor de mercado.

2.1.3 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF)

A SFT produz uma variedade de produtos com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas a partir da reação do monóxido de carbono (CO) com hidrogênio (H₂).

Em 1930, Flory e Schulz formularam um modelo matemático que predizia a distribuição de massa dos polímeros formados em reações de polimerização homogênea, considerando que o crescimento da cadeia ocorreria por adição de monômeros -CH₂-.

Em 1946, E.F.G. Herington estudou o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos e verificou que a fração de produtos formado na SFT diminuía exponencialmente com o aumento do número de carbonos da cadeia, indicando um comportamento típico de uma polimerização na qual os monômeros C₁ (com um carbono) são adicionados à cadeia. A partir desta época, esse modelo matemático passou a ser utilizado para prever a distribuição de produtos na síntese de Fischer-Tropsch.

Cinco anos mais tarde, dois pesquisadores americanos Robert B. Anderson e Sol Weller aperfeiçoaram o modelo matemático de polimerização para a SFT para os casos de crescimento da cadeia em que ocorria ramificação durante a polimerização. Desde então, o mecanismo de reação que consiste em uma polimerização que leva a uma distribuição de produtos de diferentes pesos moleculares passou a ser denominada por “Distribuição de Anderson-Schulz-Flory” (ASF), sendo o modelo matemático baseado em uma distribuição estatística de produtos formados.

A Equação 2.1 determina uma relação entre a seletividade mássica e o número de carbonos do produto com uma probabilidade de crescimento de cadeia (α), a qual independe de n , porém depende do catalisador e das condições reacionais empregadas (temperatura, pressão e razão $\frac{H_2}{CO}$).

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1}$$

Equação 2.1

Onde:

W_n : Seletividade mássica do produto com n carbonos;

n : Número de átomos de carbono;

α : Probabilidade de crescimento de cadeia.

Segundo a Equação 2.1, uma cadeia de hidrocarbonetos com n átomos de carbono terá uma probabilidade de crescimento definida por α^{n-1} pois depende da formação de cada hidrocarboneto com cadeia menor que n . Já o a potência 2 do termo $(1-\alpha)$ relaciona-se com o fato de que cada hidrocarboneto possui duas terminações potenciais em cada extremo da cadeia.

A Equação 2.1 pode ser representada graficamente conforme a Figura 2.1, onde produtos com cadeias C_9 - C_{11} são contados duas vezes na produção de gasolina e diesel.

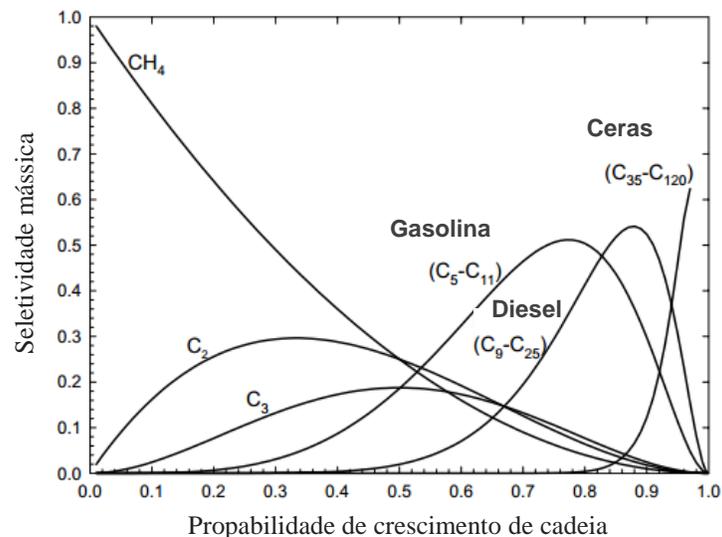


Figura 2.1 – Gráfico de distribuição de produtos de Anderson-Shulz-Flory (adaptado de VESSIA, 2005).

Segundo GLEBOV e KLIGER (1994), a distribuição de ASF descreve a distribuição de produtos conforme a seletividade e o número de carbonos, mas não faz a distinção entre os diferentes tipos de produtos como alcoóis, parafinas ou oxigenados.

2.2 Gás de Síntese

Basicamente, a reação de FT possui monóxido de carbono e hidrogênio molecular como reagentes, mistura gasosa chamada de gás de síntese. Por sua vez, o gás de síntese pode ser produzido por gaseificação de qualquer matéria-prima orgânica como, por exemplo, carvão e biomassa, ou por reforma do gás natural. A Tabela 2.4 apresenta as principais reações para produção do gás de síntese e suas respectivas razões $\frac{H_2}{CO}$ a partir de gás natural.

Tabela 2.4 – Principais reações que ocorrem durante a produção de gás de síntese empregando-se gás natural como matéria-prima (adaptado de STEYNBERG e DRY, 2004).

<i>Principais reações envolvidas na produção de gás de síntese</i>		$\frac{H_2}{CO}$
<i>Reforma a vapor</i>	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	3 : 1
<i>Reforma seca</i>	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	1 : 1
<i>Oxidação parcial</i>	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	2 : 1
<i>Reação de deslocamento gás-água</i>	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	–

Segundo ARMOR (1999), as principais rotas de produção de gás de síntese são a reforma a vapor e a oxidação parcial de combustíveis fósseis, sendo a primeira a mais empregada industrialmente em virtude de não exigir uma planta para fornecimento de oxigênio. Contudo, a reforma a vapor gera uma corrente de produto com razão $\frac{H_2}{CO}$ maior do que a

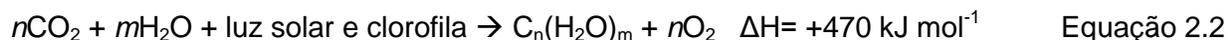
adequada para SFT ($\frac{H_2}{CO} = 2$) e oferece menor temperatura de operação do que a oxidação parcial, gerando menores conversões.

A reação de oxidação parcial oferece uma razão $\frac{H_2}{CO}$ mais próxima da ótima para aplicações na síntese de Fischer-Tropsch, em torno de 2:1. Entretanto, apresenta desvantagens como custo elevado para a produção de O_2 e a utilização de temperaturas elevadas.

Além das reações citadas, outra rota de produção do gás de síntese é a reforma seca do metano. Esta reação tem importantes implicações ambientais, já que seus reagentes (CH_4 e CO_2) contribuem para o efeito estufa, e possui alta seletividade para o CO gerando um gás de síntese com razão $\frac{H_2}{CO} = 1$. Contudo, este valor está abaixo do valor apropriado para aplicação na síntese de FT. Outra desvantagem desta reação é a alta produção de carbono, que leva à desativação do catalisador.

Outra fonte para produção de gás de síntese que tem sido muito estudada ultimamente é a biomassa residual. Segundo KLASS (1998) biomassa é caracterizada como qualquer material de origem vegetal e que seja renovável em um período inferior a 100 anos, o que exclui a maioria dos recursos energéticos utilizados atualmente como, por exemplo, o petróleo, o gás natural, o carvão mineral, xisto betuminoso, dentre outros. Já segundo HIGMAN e VAN DER BURGT (2003), biomassa é caracterizada como sendo qualquer matéria bruta derivada de organismos que estiveram vivos recentemente, excluindo qualquer um dos combustíveis fósseis utilizados atualmente.

A energia da biomassa é constituída basicamente pela energia química associada às ligações entre os átomos de carbono e hidrogênio contidas nessas moléculas orgânicas (Equação 2.2). USHIMA (2006) afirma que essa energia relacionada à matéria orgânica vegetal é advinda da energia solar, através da fotossíntese, que gera compostos funcionais para a planta tais como hemicelulose, lignina, celulose e clorofila.



Dado suas características de sustentabilidade, por ser renovável e menos poluente, a biomassa residual configura-se como uma considerável fonte de energia para o futuro, se corretamente utilizada.

Para ser utilizada como matéria-prima, a biomassa deve passar pelo processo de gaseificação para sua conversão em uma mistura de gases contendo CO, H₂, CO₂, compostos nitrogenados, compostos sulfurados e CH₄, dependendo do tipo de biomassa utilizada devido à existência de compostos contendo nitrogênio e enxofre no gás de síntese advindo da biomassa residual, é necessário um pré-tratamento do gás para que o mesmo possa ser utilizado na SFT já que a sua presença conduz à desativação dos catalisadores de FT. Outra alternativa ao uso da biomassa residual é o desenvolvimento de catalisadores aplicados à SFT mais resistentes à presença de compostos sulfurados, o que poderia eliminar a etapa de pré-tratamento do gás de síntese diminuindo, assim, o custo de produção deste gás.

2.3 Catalisadores empregados na síntese de Fischer-Tropsch

2.3.1 Catalisadores à base de metais

Metais como o ferro, cobalto, níquel, rutênio e cobre são ativos na SFT. Todos eles possuem características próprias que os tornam úteis para aplicações catalíticas. Além desses, novos catalisadores como sulfetos e carbetos têm sido muito estudados e têm apresentado bons resultados.

Por exemplo, o ferro e cobalto são amplamente utilizados como catalisadores na SFT por apresentarem excelentes atividades e elevadas estabilidades. Os catalisadores à base de ferro, quando comparados aos catalisadores de cobalto, possuem uma seletividade maior para produção de olefinas e oxigenados. De acordo com WAN (2008), esses catalisadores quando promovidos com metais como Cu, K, Ru e Zn, aumentam ainda mais a seletividade para produção de olefinas.

Outra característica muito importante é a atividade desses catalisadores na reação de deslocamento gás-água. Esta reação é importante pois fornece moléculas de H₂ ao gás de

síntese. De acordo com BIARDI e BALDI (1999), catalisadores à base de cobalto não devem ser utilizados na SFT que possua uma carga de alimentação com uma razão $\frac{H_2}{CO}$ diferente de 2 devido à sua fraca atividade na reação de deslocamento gás-água. Contudo, catalisadores à base de ferro possuem alta atividade na reação de deslocamento gás-água, favorecendo a sua utilização na SFT quando o gás de síntese possui uma razão $\frac{H_2}{CO}$ mais baixa.

A seletividade, probabilidade de crescimento de cadeia e atividade são fortemente dependentes do catalisador empregado e das condições de reação, notadamente a temperatura e pressão parcial dos reagentes. Segundo HAMELINCK *et al.* (2003), catalisadores à base de cobalto e rutênio apresentam maior constante de crescimento de cadeia (α). Contudo, o rutênio é pouco utilizado comercialmente devido às escassas reservas, o que o torna um material extremamente caro.

Ao estudar a probabilidade de crescimento de cadeia, VESSIA (2005) comprovou que catalisadores de cobalto apresentam uma alta constante de crescimento de cadeia, gerando preferencialmente hidrocarbonetos de alta massa molecular. A Figura 2.2 mostra a porcentagem em massa de produtos em relação ao número de comprimento da cadeia de hidrocarbonetos obtido por VESSIA (2005). Pode-se perceber que catalisadores de cobalto apresentam elevada produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel e cêras.

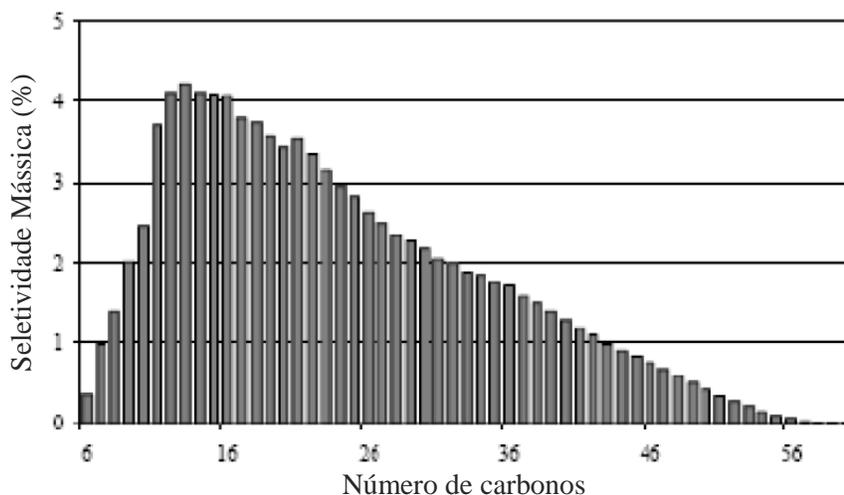


Figura 2.2 – Gráfico de distribuição de produtos obtidos com catalisadores de cobalto (adaptado de VESSIA, 2005).

Utilizando as mesmas condições de reação que as empregadas para catalisadores de Co, VESSIA (2005) estudou catalisadores à base de ferro a fim de comparar o desempenho e a distribuição de produtos. O autor observou que catalisadores à base de ferro apresentaram uma distribuição de produtos diferente da observada para os catalisadores de Co, apresentando uma predominância de cadeias de hidrocarbonetos até a faixa do diesel e com baixa formação de cêras conforme mostrado na Figura 2.3.

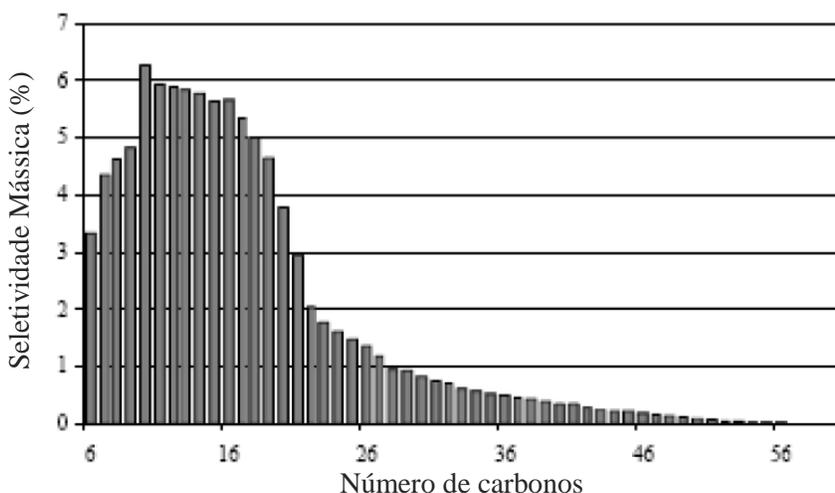


Figura 2.3 – Gráfico de distribuição de produtos obtido com catalisadores de ferro (adaptado de VESSIA, 2005).

Apesar das características apresentadas por catalisadores de Fe e Co serem vantajosas para aplicações na SFT, catalisadores metálicos à base ferro, cobalto, níquel, rutênio e cobre são altamente suscetíveis à desativação. Essa perda de atividade pode estar ligada aos fenômenos de oxidação, incrustação, sinterização e envenenamento.

Catalisadores à base de ferro são altamente suscetíveis à formação de carbono na superfície do catalisador devido ao fato da reação de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) ser muito favorecida nas condições de temperatura empregadas na síntese de FT e na presença desses catalisadores.

Nos últimos anos, um outro catalisador que tem sido muito estudado e utilizado comercialmente é o MoS_2 , principalmente para a produção de alcoóis. Segundo FANG *et al.*

(2009), catalisadores de MoS_2 possuem uma excelente atividade na reação de deslocamento gás-água e, além disso, apresentam um bom desempenho na SFT, em especial na formação de alcoóis, e também uma maior estabilidade quando compostos contendo enxofre estão presentes no gás de síntese.

A companhia DOW Chemicals, juntamente com a Union Carbide, desenvolveu catalisadores chamados *Alkali-doped Molybdenum Sulfide* para produção de alcoóis via SFT. Esses catalisadores operam em temperaturas de 330 °C e pressões que variam de 10-28 MPa, produzindo cerca de 80 % de alcoóis, sendo 50 % composto por metanol. Com a adição de metais alcalinos ao MoS_2 , foi verificado maior produção de alcoóis $\text{C}_2\text{-C}_4$ (FANG *et al.*, 2009).

É importante ressaltar que, com exceção do MoS_2 , quase todos os catalisadores empregados na SFT sofrem desativação quando compostos de enxofre, alcatrão e BTX estão presentes no gás de síntese. Tendo em vista que processos de purificação desse gás, embora viáveis do ponto de vista tecnológico, são dispendiosos, uma alternativa é o desenvolvimento de novos catalisadores que sejam resistentes aos contaminantes.

Recentemente, FU *et al.* (2014) sintetizaram catalisadores à base de Co suportados em carbono ativado (AC), nanotubos de carbono (CNT) e carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) visando estudar o desempenho catalítico de suportes carbonosos na síntese de FT. Os catalisadores 20 % (m/m) Co/AC, 20 % (m/m) Co/NTC e 20 % (m/m) Co/CMK-3 foram testados em uma unidade catalítica à temperatura de 230 °C e pressão de 20 bar, tendo sido verificado que o catalisador 20 % (m/m) Co/NTC apresentou maior conversão de CO (64 %), menor seletividade para produção de CH_4 (10,6 %) e maior produção de hidrocarbonetos C_{5+} (87,3 %) do que os outros dois catalisadores avaliados.

2.4 Carbetos de metais de transição

2.4.1 Características e aplicações gerais

Os carbetos de metais de transição são compostos sintetizados a partir de óxidos metálicos os quais átomos de carbono substituem os átomos de oxigênio no interstício

metálico, conferindo propriedades físicas semelhantes aos materiais cerâmicos como, por exemplo, elevados pontos de fusão, dureza e módulo de elasticidade, e propriedades catalíticas semelhantes aos catalisadores à base de metais nobres.

O aumento da distância metal-metal no interstício metálico devido à inserção do carbono é o que confere as propriedades catalíticas promissoras a esses materiais. Em 1983, A. R. Williams propôs que o aumento da ligação metal-metal resulta em uma contração do orbital d , levando a um maior preenchimento do mesmo (APUD TEIXEIRA DA SILVA, 1994). O aumento das distâncias metal-metal em alguns carbetos de metais de transição, com relação aos respectivos óxidos, pode ser verificado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Distâncias metal-metal em alguns materiais e seus respectivos carbetos (adaptado de OYAMA, 1992).

Material	Ti	V	Nb	Mo	W	Re
Metal	295	262	285	272	274	276
Carbeto	432	416	446	300	290	302

As propriedades catalíticas de carbetos de metais de transição foram descobertas por LEVY e BOUDART (1973) que mostraram que o WC era tão ativo quanto catalisadores à base de metais nobres nas reações de isomerização do 2,2-dimetilpropano a 2-metilbutano. Desde então, diversos pesquisadores têm estudado a síntese e aplicação de carbetos de metais de transição em diferentes reações.

OYAMA (1992) mostrou que carbetos de metais de transição apresentam excelente atividade catalítica em diversas reações de interesse industrial, incluindo reações de hidrogenação. Além disso, apesar de apresentarem atividade similar à de catalisadores à base de metais nobres, apresentam seletividades e cinética distintas.

Em 1997, foi verificado que o Mo_2C e WC são ativos e extremamente estáveis na reforma seca do metano a gás de síntese (YORK *et al.*, 1997). Embora catalisadores à base de níquel sejam utilizados comercialmente para a reforma seca do metano devido à sua grande atividade e baixo custo, sofrem desativação devido à deposição de carbono na superfície do catalisador. Os autores verificaram que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ é ativo na reforma seca, reforma a vapor e

oxidação parcial do metano a gás de síntese, na condições de 8 bar de pressão e temperaturas variando entre 847 e 947 °C. Além disso, o β -Mo₂C mostrou ser estável e não apresentou deposição de carbono na superfície (Figura 2.4).

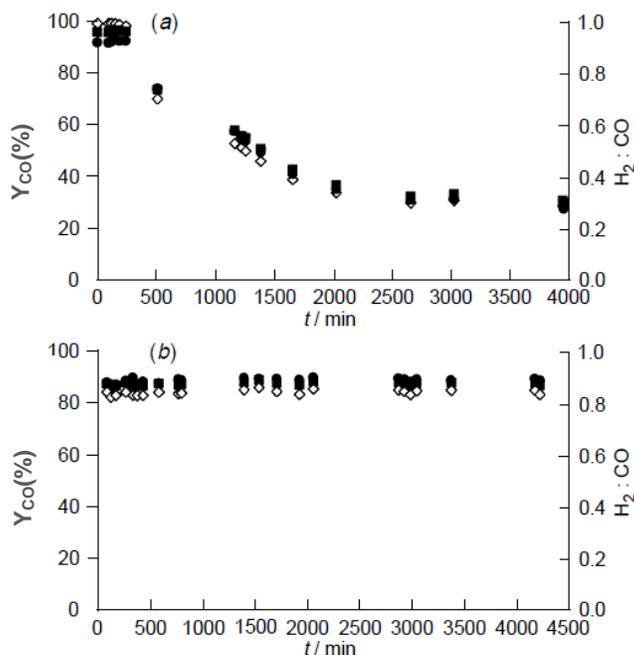


Figura 2.4 – Estabilidade do β -Mo₂C na reforma seca do metano, obtido por YORK *et al.* (1997). (a) a pressão de 1 atm e (b) a pressão de 8,3 atm.

Recentemente, o uso de Mo₂C no hidrotratamento de óleos graxos e óleo de girassol foi estudado por SOUSA (2013), que verificou que o Mo₂C/Al₂O₃ tem grande potencial para o hidrotratamento de óleos de girassol à temperatura de 280 e 360 °C e pressão de 50 bar, tendo em vista sua alta seletividade para hidrocarbonetos C₁₈ e na faixa do diesel. Além disso, SOUSA (2013) concluiu que a estabilidade do Mo₂C/Al₂O₃ é superior àquela apresentada pelos sulfetos no hidrotratamento do óleo de girassol.

2.4.2 Carbetos aplicados à síntese de Fischer-Tropsch

Com relação à SFT, carbeto de molibdênio tem demonstrado grande potencial para a conversão de CO em hidrocarbonetos, principalmente pela estabilidade e seletividade de produtos, além de possuírem desempenho catalítico semelhante ao apresentado por metais nobres. A Tabela 2.6 mostra alguns estudos realizados utilizando carbetos como catalisadores na reação de FT.

Com relação à SFT, carbeto de molibdênio tem demonstrado grande potencial para a conversão de CO em hidrocarbonetos, principalmente pela estabilidade e seletividade de produtos, além de possuírem desempenho catalítico semelhante ao apresentado por metais nobres.

WOO *et al.* (1991) estudaram a performance dos catalisadores mássicos MoS_2 e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ puros e promovidos com K na reação de hidrogenação de CO à temperatura de 300 °C e pressão de 80 bar. Os resultados mostraram que os catalisadores mássicos apresentam elevadas atividades na conversão de CO em hidrocarbonetos. Além disso, o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ mássico apresentou elevada seletividade para metano e hidrocarbonetos leves (96 %), porém uma produção de alcoóis muito baixa (4 %). Foi verificada que a promoção do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ com K apresentou um valor máximo de seletividade para alcoóis (50,5 %) quando um teor de 12 % (m/m) de potássio foi incorporado ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Contudo, a conversão de CO (%) diminuiu abruptamente para 20 % após a promoção do catalisador, conforme pode ser observado na Figura 2.5.

Tabela 2.6 – Estudos realizados empregando carbeto de metais de transição aplicados na síntese de Fischer-Tropsch.

REFERÊNCIA	ANO	CATALISADOR
WOO <i>et al.</i>	1991	K-Mo ₂ C e MoS ₂
ADESINA, A.A. (Review)	1996	Mo ₂ C
GRIBOVAL-CONSTANT <i>et al.</i>	2004	Mo ₂ C promovido por Ru e Co
WHANG <i>et al.</i>	2010	K/Mo ₂ C
VO e ADESINA	2011	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃
VO <i>et al.</i>	2011	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ promovido por K, Na, Co e Ce.
MOHANDAS <i>et al.</i>	2011	Co ₂ C
VO e ADESINA	2011	Mo ₂ C suportado em Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /SiO ₂ /ZrO ₂
LACROIX <i>et al.</i>	2011	Co/SiC
ZHANG <i>et al.</i>	2011	Ni/Mo ₂ C
de la OSA <i>et al.</i>	2012	Co/SiC
de la OSA <i>et al.</i>	2012	Ca-Co/SiC
MEDFORD <i>et al.</i>	2012	Mo ₂ C
VO e ADESINA	2012	K-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃
VO e ADESINA	2012	Ba-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃
AL-MEGREN <i>et al.</i>	2013	K-Co-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ e K-Co-Mo ₂ C/B ₂ O ₃
YIN <i>et al.</i>	2013	Co-Ru-Mo ₂ C/Al ₂ O ₃
VO e ADESINA	2013	Mo ₂ C promovido por Ba, Ca e Mg
LIU <i>et al.</i>	2013	Co/SiC promovido por Ru
WU <i>et al.</i>	2013	Mo ₂ C/nanotubos, Mo ₂ C/C _{ativado} e Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ promovido por K.
YU <i>et al.</i>	2013	Co/SiC

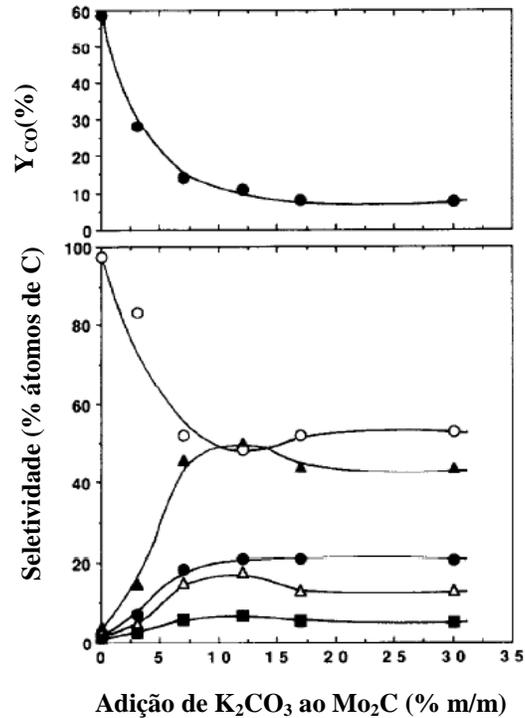


Figura 2.5 – Conversão de CO (%) e seletividade de produtos em função da quantidade de K adicionado ao catalisador β -Mo₂C obtido por WOO *et al.* (1991) à temperatura de 300 °C e pressão de 80 bar.

GRIBOVAL-CONSTANT *et al.* (2004) estudaram a influência da adição de Co e Ru a catalisadores de Mo₂C mássicos, avaliando sua atividade e seletividade na reação de FT. A temperatura de reação foi variada na faixa 200 - 260 °C e a pressão na faixa 20 - 50 bar. Os autores verificaram que em temperaturas inferiores a 220 °C e pressões de 20 e 50 bar, a conversão de CO (%) apresentou-se muito baixa. Contudo, com o aumento da temperatura de reação para 260 °C foi verificado um aumento da conversão de CO (%) de < 1 % para 24 %, com formação majoritária de hidrocarbonetos C₁-C₄. Com a adição de Ru e Co, verificaram um aumento da atividade do catalisador, configurando-se o Co como melhor promotor, tanto pela maior atividade quanto pela maior formação de hidrocarbonetos C₅₊.

Tentando aliar as vantagens do Fe₃C com a estabilidade e seletividade do Mo₂C, WANG *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição de Fe₃C ao catalisador já promovido K/ β -Mo₂C, visando o aumento da produção de alcoóis. Para tanto, as reações ocorreram à temperatura de 340 °C e pressão de 70 bar. Os autores verificaram que o β -Mo₂C mássico

apresentou conversão de CO de 75 % e seletividade para alcoóis de 5,2 %, composto majoritariamente por metanol. Após a adição de K ao β -Mo₂C houve a diminuição da conversão de CO para 51 % e a seletividade para alcoóis aumentou para 34,7 % que consistiam de metanol (39 %) e etanol (61 %).

Após a adição de Fe₃C ao catalisador foi verificado um aumento na conversão de CO, que chegou a um máximo 87 %, valor superior ao verificado para o β -Mo₂C mássico que foi de 75 %. A seletividade para alcoóis aumentou para 41 %, com produção de metanol (21 %) e etanol (79 %). Contudo, foi verificado que a produção de alcoóis no início da reação foi muito pequena, aumentando gradativamente até atingir o máximo de 41 %. Esse tempo necessário para um aumento significativo da produção de alcoóis é chamado de tempo de indução e foi estimado em 96 h para o catalisador Fe/K/ β -Mo₂C.

Estudos mais recentes têm sido realizados no intuito de estudar o efeito do suporte sobre a atividade e seletividade de catalisadores de Mo₂C na SFT. Com este propósito, VO e ADESINA (2011) estudaram o efeito de suportes óxidos semicondutores sobre a performance do Mo₂C na produção de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese. Para tanto, MoO₃ foi impregnado em quatro diferentes óxidos, a saber Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ e SiO₂, e posteriormente carburado. As reações ocorreram a 200 °C e pressão de 1 bar. Ao realizar os testes catalíticos, foi verificado que o catalisador 10 % (m/m) Mo₂C/TiO₂ apresentou melhores resultados para a conversão de CO, seguido dos catalisadores 10 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃, 10 % (m/m) Mo₂C/SiO₂ e 10 % (m/m) Mo₂C/ZrO₂. Contudo, o catalisador contendo 10 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ demonstrou ser mais seletivo para olefinas.

Com o mesmo propósito, WU *et al.* (2013) estudaram tanto a influência do suporte na atividade e seletividade do Mo₂C, quanto a promoção dos mesmos por K, porém com foco na produção de alcoóis. O desempenho catalítico do Mo₂C suportado em carbono ativado, nanotubos de carbono e TiO₂ foi avaliado nas temperaturas de 250 - 350 °C e pressão de 100 bar. Para tanto, foram sintetizados diversos catalisadores contendo 20 % (m/m) Mo₂C e K com diferentes razões molares.

De acordo com os resultados, o catalisador K-20 % Mo₂C/TiO₂ com razão molar $\frac{K}{Mo} = 0,14$ apresentou melhores conversões e seletividade para alcoóis e hidrocarbonetos a 250 °C, com baixa seletividade para metano e metanol. Contudo, o TiO₂ mostrou ser instável durante a etapa de carburação, apresentando uma abrupta diminuição do valor de área específica devido à transição de fase do óxido de maior área (anatase) para o de menor área (rutilo).

Já com relação ao catalisador suportado em AC, WU *et al.* (2013) observaram que o catalisador promovido com uma razão K/Mo igual a 0,21 apresentou maior produção de alcoóis e menor produção de hidrocarbonetos, embora a conversão de CO (%) tenha diminuído com a adição de K como promotor (Figura 2.6).

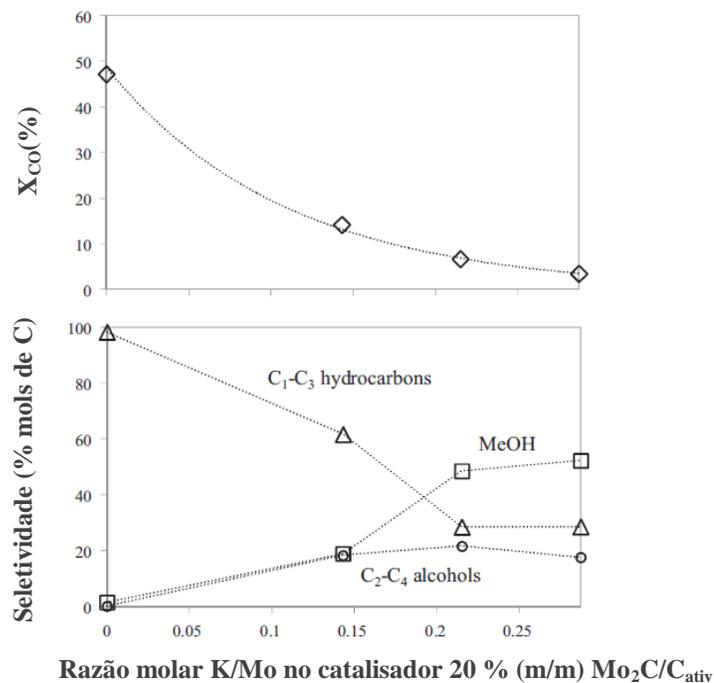


Figura 2.6 – Conversão de CO (%) e seletividade de produtos em função da adição de K, obtido por WU *et al.* (2013), à temperatura de 275 °C e pressão de 100 bar.

Recentemente, VO *et al.* (2012) e VO *et al.* (2013) investigaram a influência da adição de promotores (K, Ba, Ca e Mg) sobre a atividade e seletividade de um catalisador 10 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃. Foram realizados testes catalíticos à temperatura de 200 °C e pressão de 1 bar. Os catalisadores promovidos com 3 % (m/m) Ca - 10 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ e 3 % K - 10 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ apresentaram melhores resultados de conversão de CO, aproximadamente 22 % e 13 % respectivamente. Contudo, aquele promovido com Ba apresentou maior seletividade para hidrocarbonetos C₅₊ (6 %) e menor seletividade para metano (58 %).

2.5 Alumina Recoberta por Carbono

Em meados da década de 70, surgiu a necessidade de desenvolver novos catalisadores e novos métodos para o hidrotratamento de óleos derivados do petróleo e carvão na Europa, para que os mesmos estivessem de acordo com leis ambientais. Nesta época, catalisadores como sulfeto de molibdênio promovidos por sulfeto de cobalto suportados em γ -alumina eram utilizados para esse fim. Alguns pesquisadores estudavam outros tipos de suportes que pudessem substituir a γ -alumina, de modo a aumentar a atividade na remoção de compostos indesejados, principalmente sulfurados.

DUCHET *et al.* (1983) concluíram que o uso de carbono como suporte para Mo conduziu a catalisadores mais ativos na reação de HDS do tiofeno do que aqueles suportados em γ -alumina. Além disso, mostrou que catalisadores de Co e Ni suportados em C também apresentaram maior atividade do que quando suportados em γ -alumina. Contudo, apesar de conduzir a catalisadores mais ativos, o carvão como suporte apresenta algumas desvantagens associadas à transferência de massa e calor, além de não possuir resistência mecânica, o que inviabiliza a sua conformação na forma de pellets para uso industrial.

Com o objetivo de produzir um material que reunisse as vantagens de ambos os materiais, VISSERS *et al.* (1988) sintetizou a Alumina Recoberta por Carbono (ARC). Para tanto, ciclohexeno e eteno foram utilizados como fonte de carbono, com pressões parciais distintas, variando a temperatura e tempo de decomposição dos hidrocarbonetos. Foi verificado que a ARC resultou em um material com as características texturais e mecânicas da γ -alumina e propriedades da superfície do carbono, conferindo ao catalisador suportado na ARC a atividade catalítica semelhante aos catalisadores suportados em carbono. Além disso, foi observado que a atividade catalítica de CoS_2/ARC foi superior àquela verificada para o catalisador $\text{CoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de HDS do tiofeno e que a atividade aumentou conforme aumentou a quantidade de carbono na superfície da γ -alumina.

Alguns estudos posteriores foram realizados a fim de investigar a influência do hidrocarboneto utilizado para deposição do carbono na superfície. Estudos anteriores concluíram que a superfície da γ -alumina não se apresentava uniformemente coberta por carbono, o que poderia influenciar a atividade dos catalisadores estudados. Para tanto, LI *et al.* (2004) sintetizaram a ARC utilizando a técnica da impregnação úmida, adicionando soluções

contendo diferentes quantidades de sacarose à γ -alumina de elevada área específica. Os precursores foram então calcinados a 600 °C por 0,5 h.

Os resultados de área específica e TGA mostraram que as ARC's sintetizadas utilizando razões g sacarose/g γ -alumina menores do que 0,6 apresentaram propriedades texturais semelhantes à γ -alumina. Contudo, foi observado o surgimento de novos tipos de poros nas ARC's sintetizadas quando utilizadas razões maiores do que 0,6. Quanto ao recobrimento da superfície da γ -alumina, foi observado que o diâmetro de poros dos suportes impregnados mais de uma vez com a solução contendo sacarose não variou, indicando o recobrimento uniforme da superfície.

ALVARENGA (2013) estudou a deposição de diferentes teores de carbono na superfície da γ -alumina, utilizando sacarose como fonte de carbono. A sacarose foi incorporada à γ -alumina empregando o método de impregnação ao ponto úmido e variando a temperatura de carbonização entre 400 - 700 °C. Os materiais foram empregados como suporte de MoS_2 e a reação de HDS do tiofeno foi utilizada para avaliar a performance dos catalisadores que foram mais ativos ou aqueles suportados em γ -alumina.

Com relação às propriedades estruturais das ARC's sintetizadas, resultados de fisissorção de N_2 mostraram que houve um aumento da área específica dos suportes, alcançando um máximo para a temperatura de decomposição de 600 °C e quantidade de 0,6 g sacarose/g alumina empregada. Além disso, o volume de macroporos e área específica de microporos aumentou significativamente quando a γ -alumina foi recoberta pelo carbono à temperatura de decomposição de 600 °C e à mesma razão.

Foi verificado um desempenho catalítico muito superior dos catalisadores MoS_2/ARC na reação de HDS do tiofeno, quando comparado com o desempenho de catalisadores $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Apesar de diversos estudos terem sido realizados a respeito da Alumina Recoberta por Carbono e seu uso em diversas reações, principalmente HDT, nenhum estudo foi ainda reportado relacionando o recobrimento da superfície da γ -alumina por carbono sobre a atividade e seletividade de catalisadores aplicados à SFT. Portanto, uso deste novo material reportado como um potencial suporte para catalisadores é inédito na reação de SFT empregando Mo_2C como fase ativa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- Hélio (Air Products);
- Hidrogênio (Air Products);
- Metano (Air Products);
- Argônio (Air Products);
- Dióxido de Carbono (White Martins);
- Nitrogênio (Air Products);
- 0,5 % (v/v) O₂/N₂ (Air Products);
- 30 % (v/v) N₂/N₂ (Air Products);
- Mistura de gás de síntese contendo 64 % (v/v) CO / 32 % (v/v) H₂ / 4 % (v/v) He (Linde);
- Sacarose (Sigma Aldrich);
- γ -alumina (BASF);
- Heptamolibdato de amônio tetra hidratado (Sigma Aldrich);
- KNO₃ (Sigma Aldrich);
- Carvão ativado (Merck);
- Água deionizada.

3.2 Metodologia Experimental

3.2.1 Síntese da Alumina Recoberta por Carbono (ARC)

A ARC empregada como suporte do carbeto de molibdênio foi sintetizada segundo a metodologia proposta por ALVARENGA (2013). Para tanto, 7,5 g de γ -alumina comercial (área específica de 166 m² g⁻¹ e granulometria de -200 mesh Tyler) foi impregnada com uma solução contendo sacarose (4,5 g). A quantidade de sacarose foi calculada de forma a se obter duas monocamadas teóricas de carbono na superfície da γ -alumina após a etapa de carbonização.

A massa apropriada de sacarose, calculada segundo a metodologia descrita no Anexo A, foi dissolvida em água deionizada e adicionada à γ -alumina empregando a metodologia de impregnação ao ponto úmido. Como o volume total da solução a ser impregnada era maior do que o volume de poros da γ -alumina, múltiplas etapas de gotejamento da solução (≈ 15 vezes) e secagem em mufla com fluxo de ar ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h) foram efetuadas.

Ao final da impregnação, foi realizada a secagem final do sistema a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 horas e, em seguida, a amostra foi carbonizada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) por 2 h sob corrente de He ($10\text{ mL min}^{-1}\text{ g}^{-1}$). A temperatura para carbonização da sacarose de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi escolhida em função dos resultados obtidos por ALVARENGA (2013), que mostraram que nesta temperatura foi obtida a ARC com maior área específica.

O esquema resumido da metodologia utilizada para a síntese da ARC é apresentado na Figura 3.1.

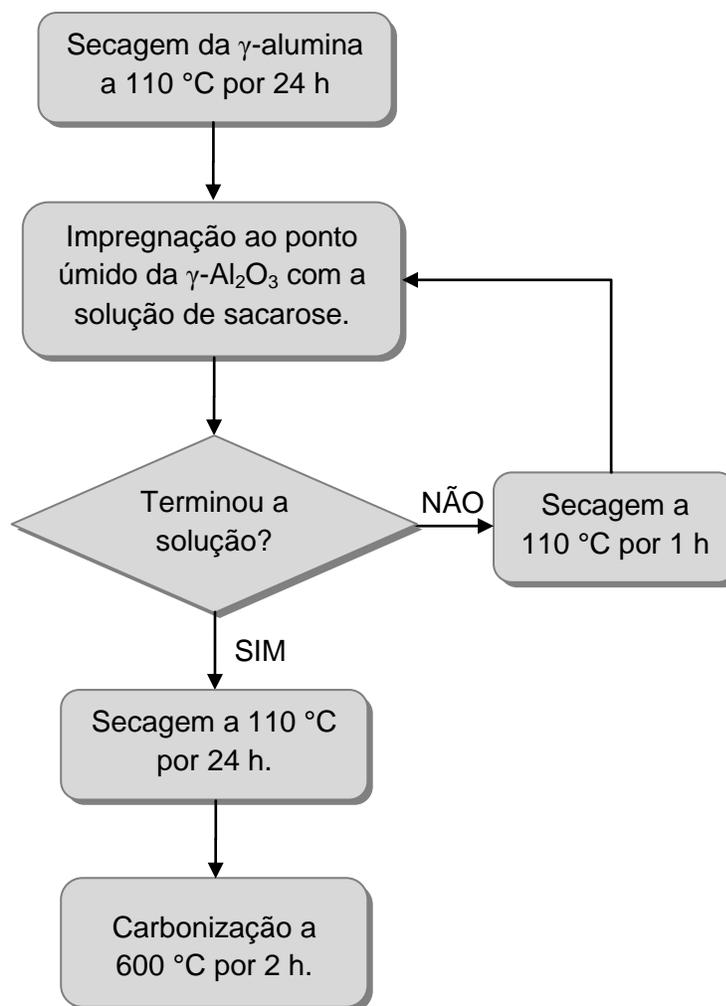


Figura 3.1 – Representação esquemática das etapas envolvidas na preparação da Alumina Recoberta por Carbono.

3.2.2 Síntese da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$

A fim de sintetizar o precursor do carbeto suportado na ARC, foi feita a impregnação ao ponto úmido da ARC empregando uma solução contendo o sal heptamolibdato de amônio tetra hidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Anteriormente à etapa de impregnação, a ARC (9,23 g) foi submetida a secagem em uma mufla a 110 °C por aproximadamente 20 h. A solução de Mo ($165,8 \text{ g L}^{-1}$) foi preparada

por dissolução do sal em água deionizada. A massa do sal de Mo foi calculada de modo que o catalisador final apresentasse uma quantidade de 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$, o que equivale a um teor de 26 % (m/m) MoO_3/ARC .

A metodologia empregada para a síntese do precursor consistiu nas seguintes etapas:

- Gotejamento de aproximadamente 2 mL da solução de Mo à ARC (≈ 10 g);
- Secagem a 110 °C por 1 h;
- Uma vez terminada a solução, a amostra foi submetida à secagem em uma mufla a 110 °C por 20 h;

A Figura 3.2 mostra o esquema de síntese do precursor do carbeto $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$.

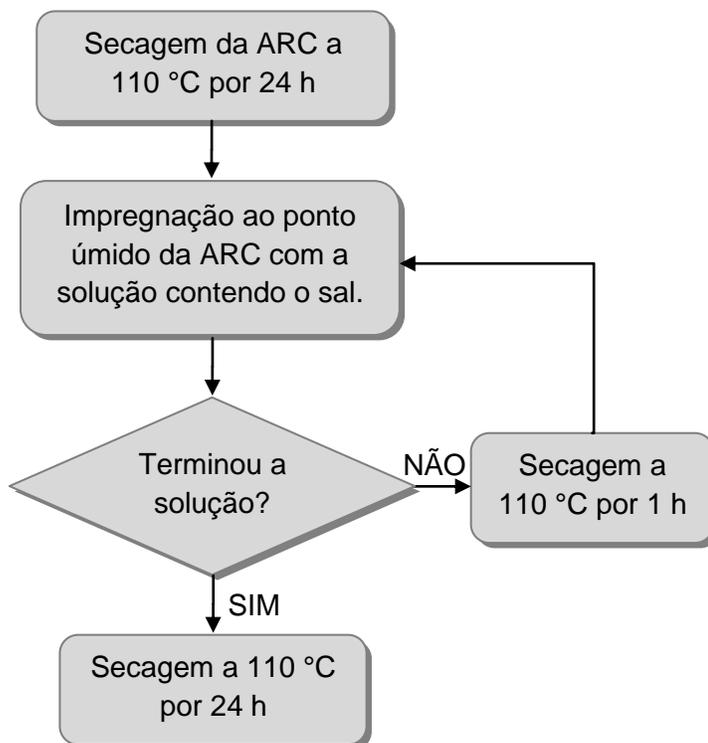


Figura 3.2 – Representação esquemática da síntese da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$.

3.2.3 Síntese do precursor 26 % (m/m) MoO₃/Al₂O₃

Para a síntese do precursor do carbeto suportado em γ -alumina, foi feita a impregnação ao ponto úmido do suporte empregando uma solução contendo o sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado, dissolvido em uma quantidade mínima de água possível. A massa do sal foi calculada a fim de se obter o catalisador com um teor nominal de carbeto de 20 % (m/m), o que equivale a um teor de 26 % (m/m) de MoO₃.

A metodologia empregada para a síntese do precursor consistiu nas seguintes etapas:

- Gotejamento da solução contendo o Mo à γ -alumina;
- Secagens intermediárias a 110 °C por 1 h;
- Uma vez terminada a impregnação, a amostra foi submetida à secagem em uma mufla a 110 °C por 18 h;
- Calcinação em mufla a 500 °C por 5 h (5 °C min⁻¹) com fluxo de ar;

3.2.4 Síntese do precursor 26 % (m/m) MoO₃/C

A fim de sintetizar o precursor 26 % (m/m) MoO₃/C foi feita a impregnação ao ponto úmido do carvão ativado empregando uma solução contendo o sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado, dissolvido em uma quantidade mínima de água possível. A massa do sal foi calculada a fim de se obter o catalisador com um teor nominal de 20 % (m/m) Mo₂C/C, o que equivale a um teor de 26 % (m/m) MoO₃/C.

A metodologia empregada para a síntese do precursor consistiu nas seguintes etapas:

- Gotejamento da solução contendo o Mo ao carvão ativado;
- Secagens intermediárias a 90 °C por 1 h;
- Uma vez terminada a impregnação, a amostra foi submetida à secagem em uma mufla a 90 °C por 18 h;
- Calcinação a 500 °C por 5 h (5 °C min⁻¹) com vazão de 100 mL min⁻¹ de He;

3.2.5 Carburacão à Temperatura Programada (TPC)

Para determinar a temperatura de carburacão a ser empregada na síntese dos catalisadores, os diversos precursores ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e MoO_3/C) foram estudados em uma unidade multipropósito, acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar que armazena continuamente, através de um computador acoplado, as variações dos sinais referentes aos íons de interesse. A representação esquemática da unidade multipropósito é apresentada na Figura 3.3.

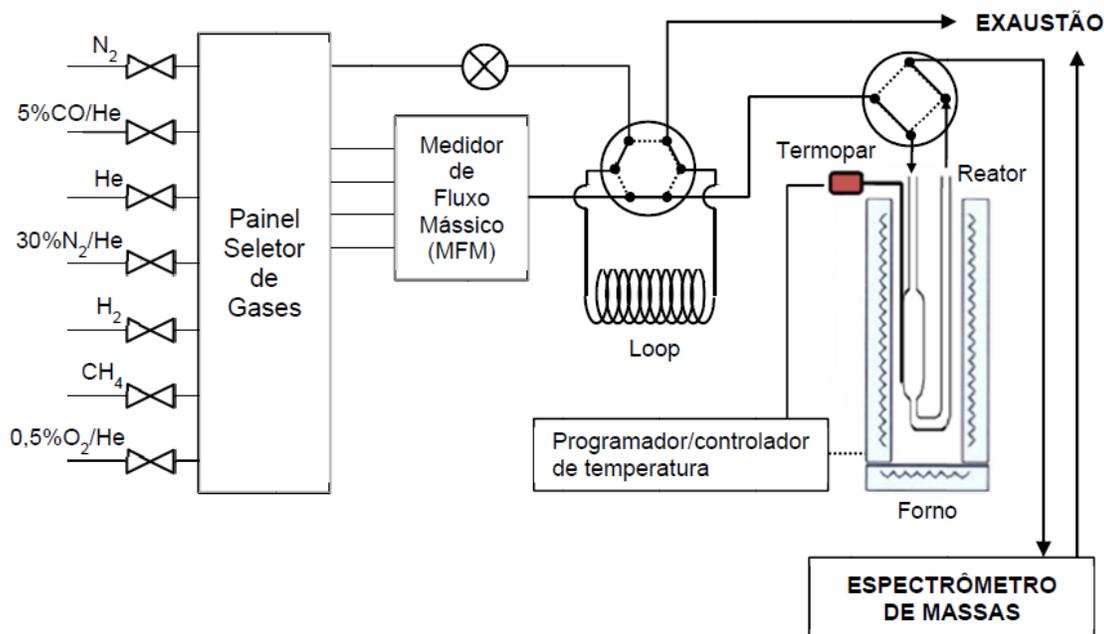


Figura 3.3 – Representação esquemática da Unidade Multipropósito (adaptado de FEITOSA, 2011).

Anteriormente à etapa de carburacão, as amostras (0,3 g) foram pré-tratadas elevando a temperatura até 300 °C (5 °C min^{-1}) sob corrente de He (100 mL min^{-1}), sendo esta temperatura mantida constante por 2h. Ao término do pré-tratamento, o material foi resfriado em atmosfera inerte até a temperatura ambiente. Em seguida, o gás de admissão ao reator foi alterado de He para a mistura de gás carburante de 20 % (v/v) CH_4/He (100 mL min^{-1}) e o

sistema foi mantido nessa configuração até que ocorresse a estabilização dos sinais dos íons no espectrômetro de massas, principalmente o referente à água. Após 12 h, a amostra foi aquecida até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹, sendo os íons correspondentes a H₂ (m/z = 2), CH₄ (m/z = 16), H₂O (m/z = 18), CO (m/z = 28) e CO₂ (m/z = 44) monitorados continuamente de modo a se acompanhar a transformação óxido → carbetto. A partir desse experimento, pôde-se determinar a temperatura do máximo de formação de CO tomada como sendo a temperatura final de carburação.

3.2.6 Carburação dos precursores

A carburação dos precursores foi realizada *in situ*, elevando-se a temperatura de 30 °C até T_{final} °C (2,5 °C min⁻¹), sendo T_{final} a temperatura do máximo de formação de CO determinada de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.5, permanecendo em T_{final} por 2 h. O gás utilizado foi a mistura carburante de 20% (v/v) CH₄/H₂ (100 mL min⁻¹).

3.2.7 Síntese dos catalisadores promovidos por potássio

Após a carburação dos precursores segundo o procedimento descrito na Seção 3.2.6, foi realizada a passivação do carbetto. Para tanto, a temperatura do reator foi diminuída até à temperatura ambiente utilizando He (100 mL min⁻¹). Em seguida, o gás foi alterado para uma mistura de passivação contendo 0,5% (v/v) O₂/He (50 mL min⁻¹) e o carbetto foi passivado por 2 h.

Com o carbetto sintetizado e passivado, foi realizada a adição do sal contendo o metal promotor, empregando-se a metodologia de impregnação ao ponto úmido. Para tal, uma solução de KNO₃ (52,5 g L⁻¹) foi adicionada gota a gota às amostras carburadas em sua forma passivada. Os catalisadores foram promovidos de modo a se ter uma razão $\frac{K}{Mo} = 0,21$ (WU et al. 2013).

Como o volume da solução a ser impregnada era maior do que o volume de poros do material houve a necessidade de promover secagens intermediárias a 90 °C por 2 h. Terminada a solução de impregnação, foi feita uma secagem do catalisador a 90 °C por 20 h.

Após a secagem, foi feita a calcinação do catalisador a 500 °C (5 °C min⁻¹) sob corrente de He (100 mL min⁻¹).

A Figura 3.4 mostra o esquema utilizado para promoção dos carbetos.

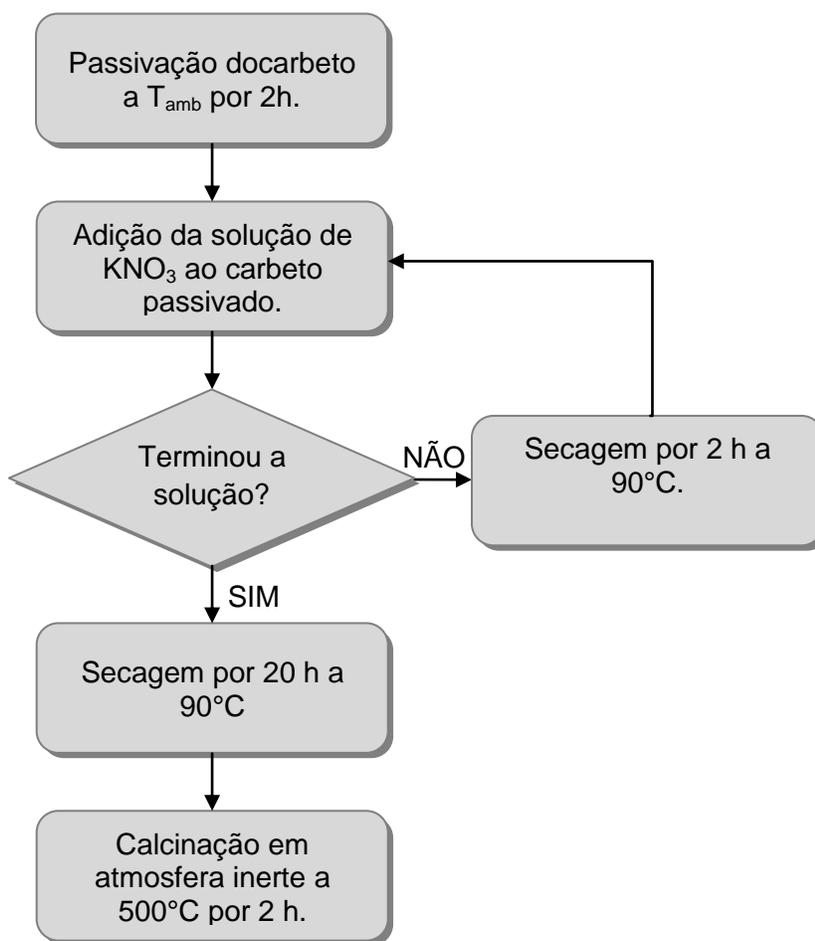


Figura 3.4 – Representação esquemática das etapas de incorporação de K aos catalisadores passivados.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Os suportes, os precursores e os catalisadores foram caracterizados por Difratomia de Raios X (DRX) em um equipamento Rigaku, modelo Miniflex, operado a 30 kV e 15 mA com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e um filtro de Ni. Os difratogramas foram obtidos com uma varredura na faixa de $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, em modo contínuo, com incrementos de $0,05^\circ$ a cada 2 segundos.

É importante ressaltar que as intensidades medidas em ângulos 2θ superiores a 20° foram corrigidas, de acordo com a Equação 3.3.1. Esse procedimento teve que ser realizado em virtude de efeitos geométricos que ocorrem em aparelhos que utilizam fenda móvel, como foi o caso do aparelho utilizado neste trabalho. Sendo assim, as intensidades medidas foram corrigidas utilizando-se a seguinte equação:

$$I_c = I_{\text{medido}} \cdot \frac{\sin\left(\frac{10 \cdot \pi}{180}\right)}{\sin\left(\frac{2 \cdot \theta \cdot \pi}{360}\right)} \quad \text{Equação 3.3.1}$$

Onde:

I_c : Intensidade do sinal corrigido;

I_{medido} : Intensidade do sinal medido;

θ : Ângulo.

O programa JADE 5.0 foi utilizado para identificar as fases cristalinas presentes nos difratogramas das amostras.

3.3.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi realizada na unidade multipróposito representada na Figura 3.4 para verificar a resistência à metanação da ARC, quando na presença de atmosfera redutora (H_2) ou carburante (CH_4/H_2).

Para tal, a ARC foi pré-tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) com uma corrente de He (50 mL min^{-1}). Ao final do pré-tratamento, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente utilizando a mesma corrente de He. Em seguida, o gás de admissão ao reator foi alterado para o gás de interesse (100 mL min^{-1}) e o sistema foi estabilizado por 12 h.

Terminada a etapa de estabilização, a amostra foi aquecida até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) e os gases efluentes do reator foram monitorados continuamente no espectrômetro de massas.

3.3.3 Fisissorção de N_2

A determinação dos valores das áreas específicas dos suportes e carbetos (0,3 g) foi feita empregando-se a fisissorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e utilizando-se a unidade multipropósito empregando o método B.E.T. de 1 ponto. No caso dos suportes, estes foram pré-tratados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) em corrente de He (100 mL min^{-1}) por 2 h de modo a se promover a limpeza da superfície. Já no caso dos carbetos, os mesmos foram sintetizados *in situ* segundo procedimento descrito na Seção 3.2.6.

Terminada a etapa de pré-tratamento ou carburação, o resfriamento do sistema foi realizado em He (100 mL min^{-1}). Após a estabilização, o gás de admissão ao reator foi mudado para uma mistura de 30% (v/v) N_2/He (50 mL min^{-1}) e o sistema foi mantido nessas configurações para estabilização do sinal do íon correspondente ao N_2 ($m/z = 28$) no espectrômetro de massas.

Em seguida, pulsos de N_2 de volume conhecido (2,396 mL) foram injetados de modo a se poder determinar a área dos picos formados por essa quantidade de matéria. Em geral, três pulsos de N_2 eram dados.

Ao término da calibração, a temperatura do reator era diminuída para $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ por imersão do reator em nitrogênio líquido por cerca de 5 minutos. Nesta etapa, ocorria a fisissorção do N_2 na superfície da amostra, sendo observado por um pico negativo do íon $m/z = 28$ no espectrômetro de massas. Após a etapa de adsorção, o recipiente contendo o N_2 líquido era retirado e a temperatura do reator elevada, ocorrendo então a dessorção do N_2 fisissorvido, sendo observado o surgimento de um pico positivo no sinal do íon $m/z = 28$ no espectrômetro de massas. Esta etapa durava em torno de 4 minutos. Esses procedimentos de fisissorção seguidos de dessorção eram repetidos de três a quatro vezes.

A forma típica do registro do íon de massa 28 durante a análise de fisissorção de N_2 é apresentada na Figura 3.5.

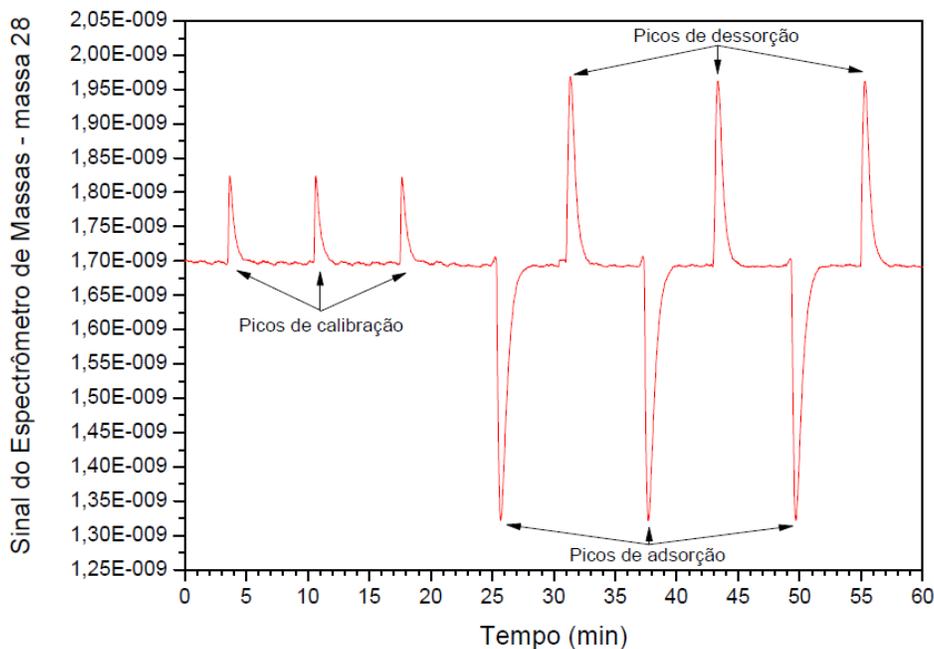


Figura 3.5 – Registro típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante a análise de fisissorção de N_2 (adaptado de FEITOSA, 2011).

A área específica do catalisador foi então determinada utilizando a Equação 3.3.2.

$$S_g \left[\frac{m^2}{g_{cat}} \right] = \frac{A_{des} \cdot V_{cal} \cdot A \cdot N_A}{A_{cal} \cdot m_{cat}} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)$$

Equação 3.3.2

Onde:

A_{cal} : Área média dos picos de calibração;

A_{des} : Área média dos picos de dessorção;

V_{cal} : Número de mols de cada pulso de calibração do loop (98 μ mols);

N_A : Número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$);

A : Área de cobertura de uma molécula de N_2 ;

$\frac{P}{P_0}$: Quantidade de N_2 presente na mistura, que neste caso foi de 0,3;

m_{cat} : Massa do catalisador utilizada em cada análise.

3.3.4 Quimissorção de CO

As medidas de quimissorção de CO *in situ* foram realizadas imediatamente após a etapa de fisissorção de N_2 e tiveram como objetivo quantificar o número de sítios ativos presentes nas amostras carburadas. O método utilizado foi o de pulsos à temperatura ambiente.

Terminada a etapa de dessorção de N_2 , o reator era colocado em *by-pass*, o gás de arraste mudado para He (50 mL min^{-1}) e o gás passando pelo loop era alterado para uma mistura de 20 % (v/v) CO/He (50 mL min^{-1}). Após a estabilização dos sinais dos íons monitorados no espectrômetro de massas, 3 injeções eram realizadas de modo a eliminar o N_2 presente na linha devido à análise anterior.

Feito isso, a válvula do reator era aberta e, após a estabilização dos sinais dos íons no espectrômetro de massas, injeções de 19,6 μ mols de CO eram efetuadas até que as intensidades dos três últimos picos do sinal do íon $m/z = 28$, monitorado no espectrômetro de

massas, fossem iguais, indicando que não mais ocorria a quimissorção de CO. A forma típica do registro do íon $m/z = 28$ durante a análise de quimissorção de CO pode ser vista na Figura 3.6.

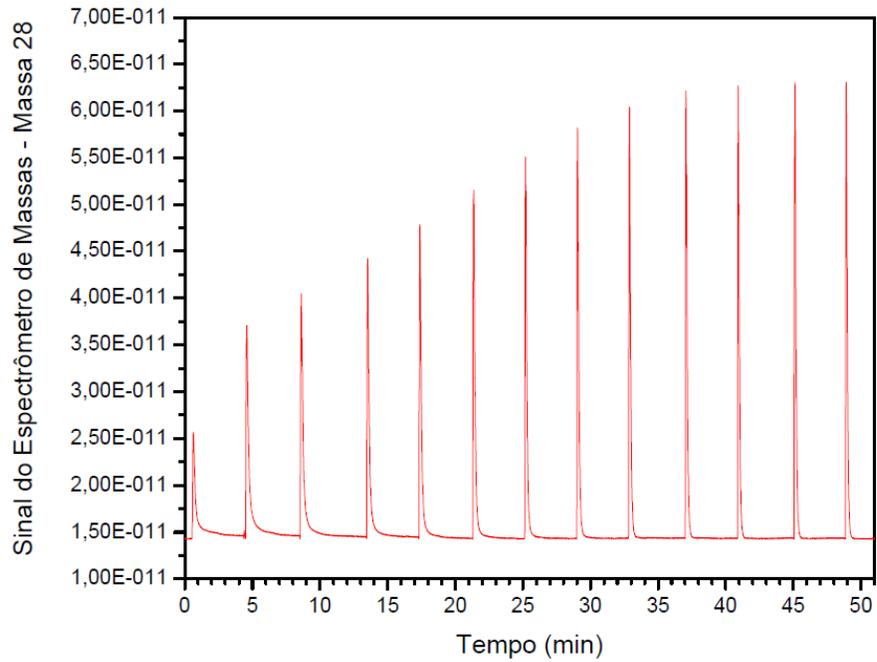


Figura 3.6 – Registro típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante a análise de Quimissorção de CO (adaptado de FEITOSA, 2011).

A quantidade de CO quimissorvida no catalisador foi calculada empregando-se a Equação 3.3.3.

$$CO_{total} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{cat}} \right] = n_{CO} \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{cte}} \right)$$

Equação 3.3.3

Onde:

n_{CO} : Quantidade de matéria em mols de CO contida no loop;

A_i : Área dos pulsos de injeção;

A_{cte} : Área dos três últimos pulsos que não apresentaram quimissorção de CO;

N_{inj} : Total de injeções do loop.

3.3.5 Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD de CO)

Terminada a etapa de quimissorção de CO, a vazão do gás de admissão ao reator era ajustada para 100 mL min^{-1} e o sistema permanecia em estabilização por 1 h. Em seguida, a temperatura era elevada de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($15 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e os gases efluentes do reator eram monitorados continuamente no espectrômetro de massas, permitindo assim, obter-se o perfil de dessorção do CO.

3.4 Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de bancada empregando-se uma temperatura de $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão de 10 atm e vazão de 30 mL min^{-1} . A unidade consiste de um reator de iconel, um banho termostático, dois fornos resistivos, controladores/programadores de temperatura, termopar para monitorar a temperatura do reator, linhas e válvulas. Possui um cromatógrafo acoplado em linha e um computador para aquisição e análise de dados. A representação esquemática da unidade catalítica pode ser vista na Figura 3.7.

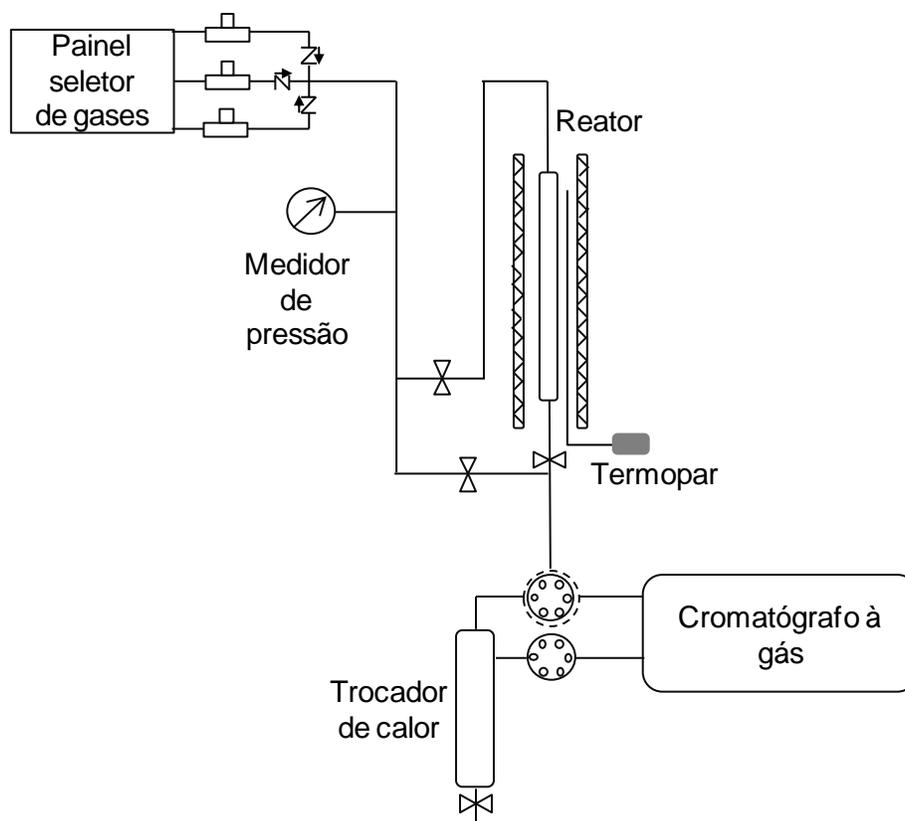


Figura 3.7 – Representação esquemática da unidade experimental onde foram conduzidos os testes de avaliação catalítica na síntese de Fischer-Tropsch.

O cromatógrafo a gás utilizado (Shimadzu GC-17A) possui detectores de ionização de chama FID e de condutividade térmica (TCD) em paralelo e está acoplado à linha de saída do reator, o que permite tanto a análise dos produtos da reação quanto dos reagentes. O gás de arraste utilizado tanto para o FID quanto para o TCD foi o hidrogênio, com vazões de 2 mL min^{-1} e $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente. A temperatura do injetor do FID foi mantida a $270 \text{ }^\circ\text{C}$ e as temperaturas dos detectores FID e TCD foram mantidas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $270 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Para a análise dos produtos de reação, foi empregada uma coluna CP-Sil 5 CB e, para a análise dos reagentes, uma coluna peneira molecular 5A.

As injeções de cada amostra no TCD levaram aproximadamente 5 minutos. Para injeção do amostrador (loop) foi utilizada uma válvula de seis vias, pela qual passava a corrente proveniente do reator. Já a injeção e análise no detector FID durava aproximadamente 55 minutos ou até que não fosse verificada a saída de produtos no cromatógrafo.

O reator foi preparado inserindo a amostra a ser testada (0,3 g) juntamente com o carborundum (65 mesh). A fim de que o carborundum não fosse misturado com a amostra, lã de quartzo foi utilizada para separar o leito catalítico.

Antes de dar início ao teste catalítico, as amostras dos precursores foram carburadas segundo o procedimento descrito na Seção 3.2.6. No caso do teste catalítico com o precursor 26 % (m/m) MoO₃/ARC, a amostra foi pré-tratada termicamente elevando a temperatura até 300 °C por 2 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, em argônio (100 mL min⁻¹). Ao término dos procedimentos, as amostras foram resfriadas até a temperatura de 180 °C sob corrente de H₂ (80 mL min⁻¹) no caso da carburação ou argônio (100 mL min⁻¹) no caso do pré-tratamento.

Após as etapas de carburação ou de pré-tratamento térmico, o reator era colocado em *by-pass* e o gás era alterado para a mistura contendo 64 % (v/v) CO / 32 % (v/v) H₂ / 4 % (v/v) He. A fim de determinar a relação das áreas iniciais $\frac{He}{CO}$ para o cálculo da conversão de CO (%), a carga foi injetada no cromatógrafo 10 vezes.

Depois do teste da carga, a pressão do sistema era ajustada para 10 atm e, em seguida, a vazão era ajustada para 30 mL min⁻¹. Após o ajuste da pressão e vazão, a temperatura era aumentada de forma controlada até 250 °C (5 °C min⁻¹) e o instante em que a temperatura atingia 250 °C foi considerado como o início da reação (t = 0). A pressão, vazão e temperatura de reação foram mantidos constantes ao longo do teste catalítico.

Para análise dos produtos, foi empregada a programação de temperatura apresentada na Figura 3.8.

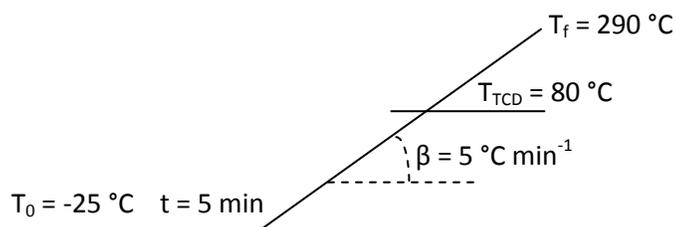


Figura 3.8 – Programação de temperatura utilizada na análise de FID e TCD, simultaneamente.

Já a análise de TCD foi realizada a temperatura de 80 °C. A programação de temperatura do TCD está demonstrada na Figura 3.9.

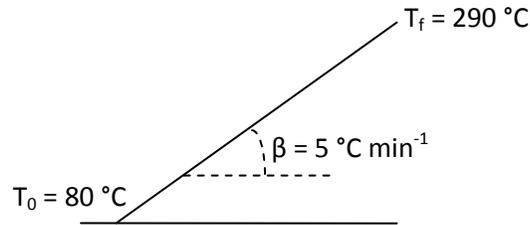


Figura 3.9 – Programação de temperatura utilizada na análise de TCD.

Os resultados de conversão de CO (%) foram calculados em termos da razão CO/He , calculada inicialmente no teste da carga e ao longo da reação. As Equações 3.3.4, 3.3.5 e 3.3.6 foram utilizadas para os cálculos de Conversão de CO (X_{CO}).

$$\left(\frac{CO}{He}\right)_0 = \frac{y_{CO_{carga}}}{y_{He_{carga}}} \quad \text{Equação 3.3.4}$$

$$\left(\frac{CO}{He}\right)_n = \frac{\frac{(A_{CO})_n}{f_{CO}}}{\frac{(A_{He})_n}{f_{He}}} \quad \text{Equação 3.3.5}$$

$$X_{CO} = 100 \times \left(1 - \frac{\left(\frac{CO}{He}\right)_n}{\left(\frac{CO}{He}\right)_0} \right) \quad \text{Equação 3.3.6}$$

Onde:

$y_{CO_{carga}}$ e $y_{He_{carga}}$: Fração molar de CO e He presentes no gás de síntese, desconsiderando a existência de He na mistura;

A_{CO} e A_{He} : Áreas dos picos referentes aos compostos CO e He medidos no cromatógrafo;

f_{CO} e f_{He} : Fatores de resposta para o CO e He;

n : n -ésima injeção no TCD.

A taxa de reação ($-r_A$) e TOF foram calculados empregando as Equações 3.3.7 e 3.3.8, considerando pressão constante e uma reação heterogênea de primeira ordem.

$$(-r_A) = -\frac{F_{CO}}{M_{cat}} \times \ln(1 - X_{CO}) \times (1 - X_{CO}) \quad \text{Equação 3.3.7}$$

$$TOF = \frac{(-r_A)}{CO_{TOTAL}} \quad \text{Equação 3.3.8}$$

Onde:

F_{CO} : Vazão molar de CO presente no gás de síntese;

M_{cat} : Massa de catalisador presente no reator;

X_{CO} : Conversão de CO;

CO_{TOTAL} : Valor de quimissorção de CO obtido para cada catalisador.

Já para o cálculo de distribuição de produtos (S_i), as Equações 3.3.9 e 3.3.10 foram utilizadas.

$$\% m_i = \frac{\left(\frac{A_i}{f_i}\right)}{\sum_i \left(\frac{A_i}{f_i}\right)} \quad \text{Equação 3.3.9}$$

$$S_i = \frac{100 \times \left(\frac{\% m_i \times i}{MM_i}\right)}{\sum_i \frac{\% m_i \times i}{MM_i}} \quad \text{Equação 3.3.10}$$

Onde:

i : Número de átomos de carbono presentes no produto analisado;

A_i : Áreas referentes aos produtos com i átomos de carbono;

f_i : fator de resposta dos produtos analisados;

MM_i : Massa molar do alceno com i átomos de carbono ou dos alcoóis produzidos.

3.5 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory

O cálculo da constante de crescimento de cadeia obtida para os catalisadores estudados foi realizado segundo a Equação 3.3.11.

$$A \leq \frac{(W_i \times i \times (1 - \alpha_i)^2 \times \alpha_i^{i-1})}{W_i} \quad \text{Equação 3.3.11}$$

Onde:

i : Número de carbonos;

W_n : Seletividade mássica do produto;

α : Constante de crescimento de cadeia.

Para cada produto com i carbonos, foi calculado um α_i correspondente de modo a se obter um valor para a função A menor ou igual à tolerância (1×10^{-04}). O α obtido para cada catalisador foi calculado como a média dos α_i de cada produto obtido em 24 h de reação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do suporte

4.1.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Conforme descrito na Seção 3.2.1, a ARC foi sintetizada por carbonização de sacarose previamente incorporada à γ -alumina comercial. Anteriormente à etapa de decomposição, as amostras foram caracterizadas por DRX e a Figura 4.1 apresenta o difratograma amostra sacarose/ γ -alumina antes da carbonização e o compara aos difratogramas da sacarose e da γ -alumina.

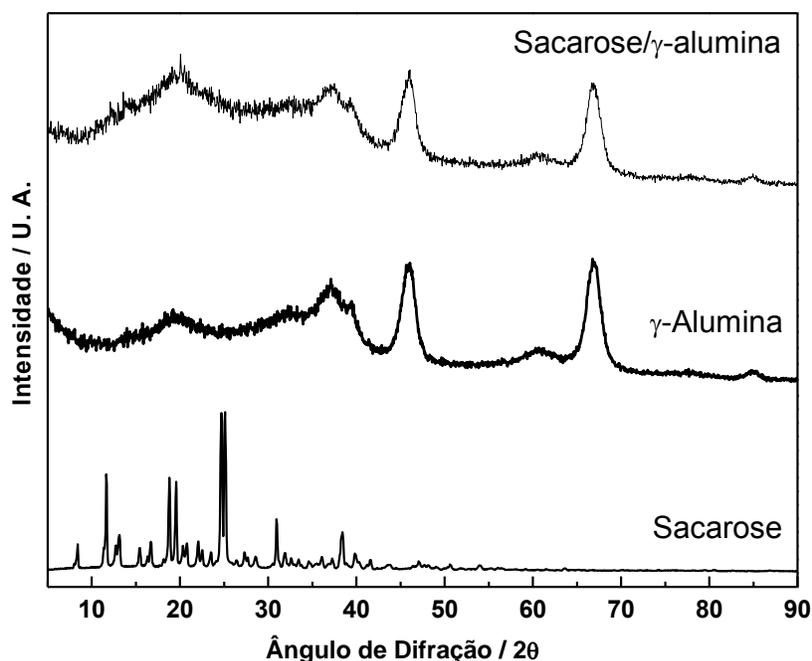


Figura 4.1 – Difratogramas de raios X das amostras de sacarose, da γ -alumina e da amostra sacarose/ γ -alumina após as etapas de impregnação e secagem.

O difratograma da sacarose apresenta picos bem definidos e finos, característicos de sua estrutura cristalina elevada. Já na amostra sacarose/ γ -alumina, os picos relativos à sacarose não foram observados indicando que após a etapa de impregnação o açúcar ou se encontra altamente dispersa na superfície da γ -alumina ou numa forma amorfa, já que somente os picos do suporte foram observados.

Após a etapa de carbonização da amostra sacarose/ γ -alumina, a ARC sintetizada foi caracterizada por DRX. A Figura 4.2 mostra o difratograma da amostra da ARC, da sacarose e da γ -alumina onde se pode perceber que a estrutura da γ -alumina não foi afetada pela alta temperatura empregada na etapa de carbonização. Além disso, no difratograma da ARC não se observaram outras difrações que não as atribuídas à γ -alumina, o que indica que as espécies de carbono formadas por decomposição da sacarose ou se encontram altamente dispersas ou são amorfas.

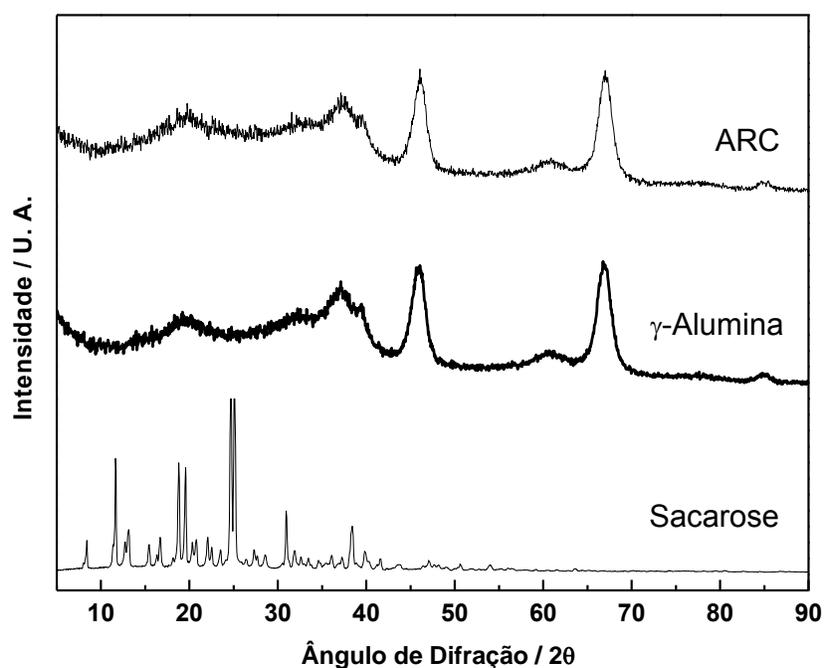


Figura 4.2 – Difratogramas de raios X da sacarose, da γ -alumina e da ARC.

4.1.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A fim de verificar a estabilidade e resistência à metanação a elevadas temperaturas em atmosfera redutora, a ARC foi submetida à TPR. A Figura 4.3 apresenta os perfis de formação de CO_2 , CO e CH_4 observados durante a TPR com H_2 puro da ARC onde se pode observar que o aquecimento até à temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ conduziu à formação de CO_2 , CO e CH_4 em faixas de temperatura distintas.

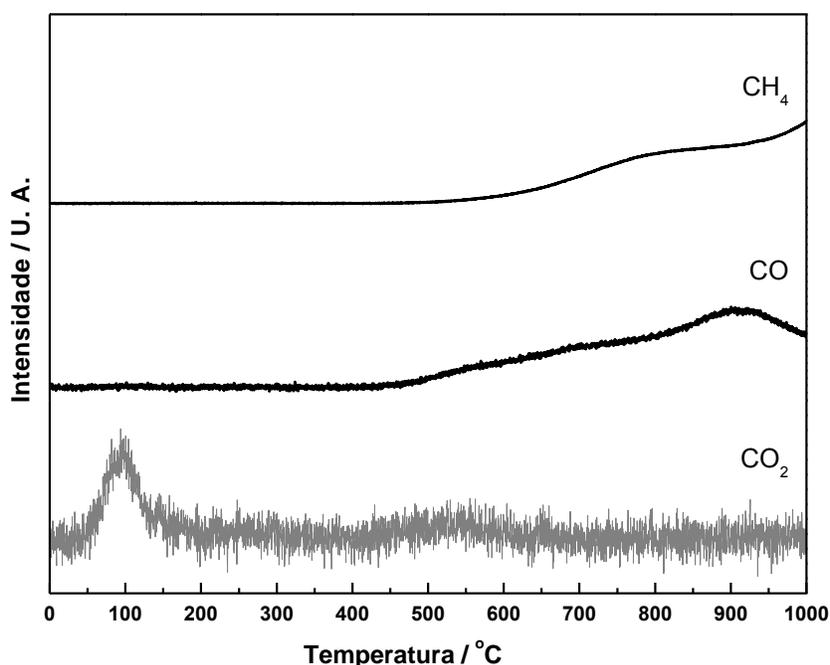


Figura 4.3 – Perfil de formação de CO_2 , CO e CH_4 durante a o TPR da ARC.

Com relação ao CO_2 , um pico de baixa intensidade pode ser observado na faixa temperatura entre $50 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ e pode estar associado, como reportado por FIGUEIREDO e PEREIRA (2010), à decomposição de grupos funcionais presentes na superfície do carbono. Segundo esses autores, ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas superficiais sofrem decomposição térmica formando CO_2 nas faixas de temperatura entre $100 - 450\text{ }^\circ\text{C}$, $360 - 610\text{ }^\circ\text{C}$ e $590 - 800\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente (Figura 4.4). Portanto, de acordo com o proposto por FIGUEIREDO e PEREIRA (2010) o pico pouco intenso entre $50 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ de formação de CO_2

durante o TPR da ARC pode estar associado à decomposição de ácidos carboxílicos presentes em baixa concentração na sua superfície e muito provavelmente formados durante a decomposição da sacarose.

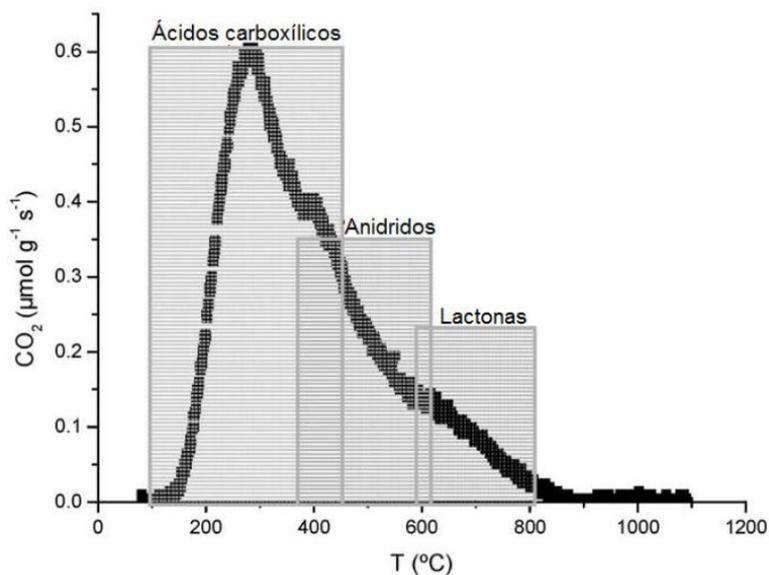


Figura 4.4 – Perfil de formação de CO₂ resultante da decomposição de diferentes grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carbono (adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

Na Figura 4.3, observa-se a evolução de CO em temperaturas superiores a 500 °C, apresentando um máximo em torno de 900 °C. De acordo com FIGUEIREDO e PEREIRA (2010), a formação de CO pode estar associada à decomposição de anidridos, fenóis, carbonilas e quinonas presentes na superfície do carbono, conforme mostrado na Figura 4.5.

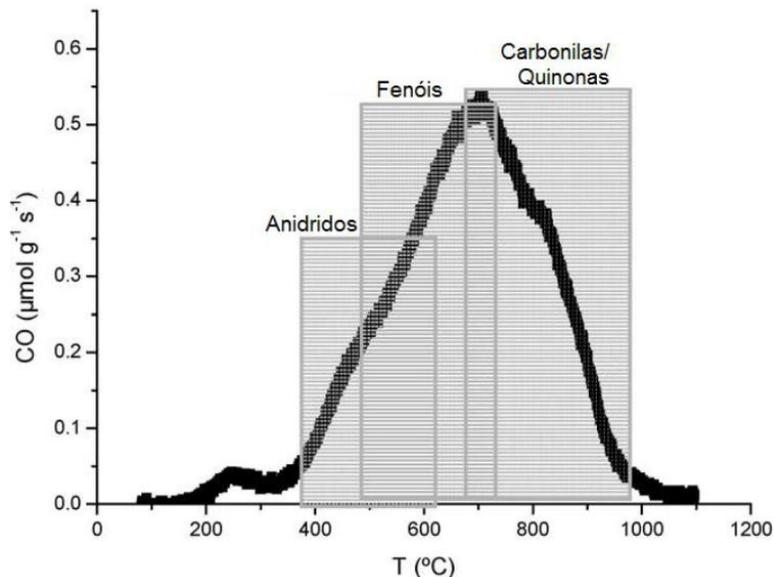


Figura 4.5 – Perfil de formação de CO resultante da decomposição de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carbono (adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

De acordo com a Figura 4.5, anidridos decompõem-se liberando CO na faixa de temperatura entre 380 - 610 °C. Já fenóis e carbonilas/quinonas decompõem-se liberando CO na faixa de temperatura entre 490 - 720 °C e 680 - 980 °C, respectivamente. Assim, os resultados obtidos no TPR da ARC, sugerem que a evolução de CO observada na Figura 4.3 provavelmente está associada à decomposição de anidridos, fenóis e carbonilas/quinonas presentes na superfície da ARC, o que indica que a carbonização da sacarose nas condições empregadas não conduziu à formação de espécies de carbono 100 % puras mas, antes sim, a espécies carbonosas funcionalizadas.

Além da formação de CO₂ e CO, observa-se na Figura 4.3 que a partir de 550 °C há um aumento de intensidade do íon m/z = 16 (CH₄). Esse aumento indica que o carbono da ARC está sendo hidrogenado a CH₄, indicando que esse suporte é resistente à metanação a temperaturas abaixo de 500 °C. Assim, não é de se esperar que haja a metanação do suporte e sua consequente destruição durante a reação, já que esta foi conduzida a 250 °C.

4.1.3 Aquecimento à temperatura programada em atmosfera carburante

Como visto na seção anterior, parte do carbono da ARC é hidrogenado a metano em temperaturas superiores a 500 °C. Como as temperaturas de carburação empregadas na síntese de carbetos encontram-se acima de 600 °C, os resultados obtidos na seção anterior poderiam levar a supor que durante a síntese do catalisador 20% (m/m) Mo₂C/ARC por TPC poderia ocorrer a destruição do suporte. Entretanto, desde que a carburação é efetuada sob corrente de 20 % (v/v) CH₄/H₂, estudou-se a resistência da ARC à metanação quando submetida a aquecimento nessa atmosfera.

A Figura 4.6 mostra os perfis de formação de CO, CO₂ e CH₄ durante o aquecimento da ARC em atmosfera carburante.

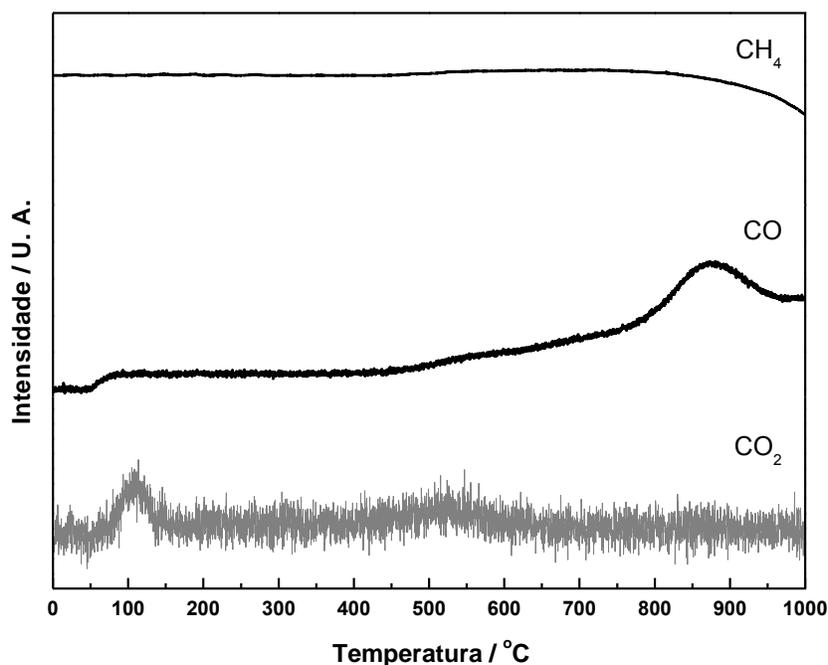


Figura 4.6 – Perfis de formação de CO₂, CO e CH₄ durante o aquecimento da ARC em atmosfera carburante.

De acordo com a Figura 4.6, o mesmo perfil de formação de CO_2 foi observado no aquecimento da ARC, tanto em atmosfera carburante como em atmosfera redutora. Esse resultado indica que a natureza da atmosfera empregada no aquecimento (redutora ou carburante) não causou nenhuma influência sobre a decomposição dos compostos oxigenados que conduzem à formação de CO_2 (ácidos carboxílicos).

Contudo, a formação de CH_4 foi extremamente afetada com a atmosfera carburante e, como pode ser observado na Figura 4.6, o registro do íon de massa $m/z = 16$ manteve-se constante ao longo do TPR, sendo consumido acima da temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente devido à decomposição do CH_4 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$). Este resultado permite concluir que o carbono da ARC é estável em atmosfera carburante.

4.2 Caracterização da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$

4.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Após a síntese da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$ a mesma foi caracterizada por DRX e a Figura 4.7 apresenta o difratograma obtido e, para fins de comparação, os difratogramas da ARC empregada como suporte e do sal $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizado na síntese foram incluídos.

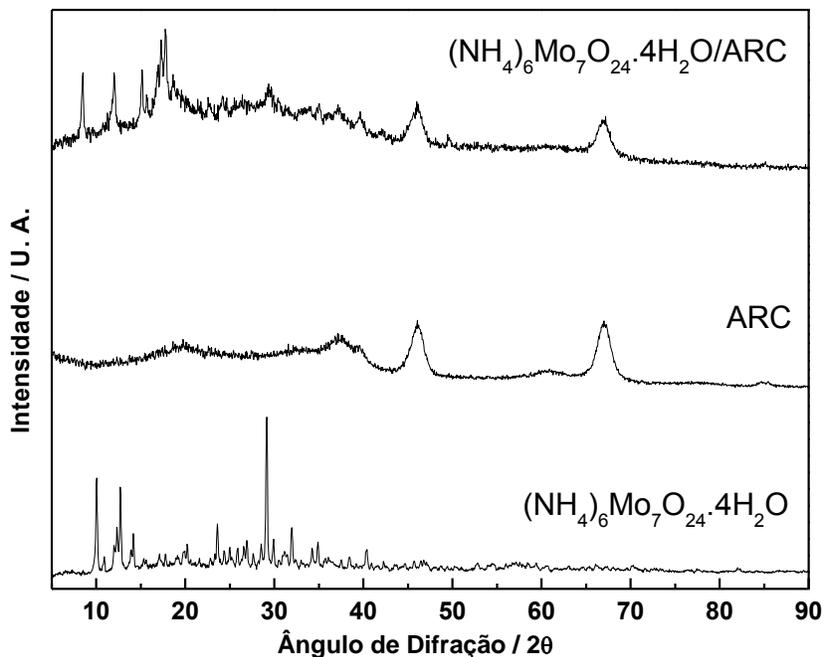


Figura 4.7 – Difratogramas de raios X do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, da ARC e da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$.

Na Figura 4.7 é possível observar claramente que o difratograma da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$ apresenta as difrações características do sal localizadas na faixa 10 – 40°, indicando que o mesmo se depositou sobre a ARC sob a forma de grandes partículas cristalinas.

4.2.2 Carburacão à Temperatura Programada (TPC)

Conforme detalhado no capítulo anterior, o catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ foi obtido por carburacão da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$. Como essa amostra não foi calcinada após as etapas de impregnação e secagem, a mesma foi submetida a um pré-tratamento térmico com He, anteriormente à etapa de carburacão.

4.2.2.1 Carburaco da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$ submetida a pr-tratamento trmico prvio

De modo a determinar a temperatura de carburaco da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$ a tcnica de TPC foi empregada e, anteriormente  etapa de carburaco, realizou-se um pr-tratamento trmico sob corrente de He para promover a decomposio do sal heptamolibdato de amnio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7 \text{MoO}_3 + 6\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$). O pr-tratamento consistiu em elevar a temperatura do reator onde a amostra foi previamente depositada at 300 °C a taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, empregando uma corrente de He (100 mL min⁻¹). Uma vez alcanada a temperatura desejada, a mesma foi mantida constante por 2 h.

A Figura 4.8 apresenta os perfis de formao de H₂O e CO obtidos durante o TPC at 1000 °C da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$, empregando-se uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹ e uma vazo de uma mistura 20 % (v/v) CH₄/H₂ de 100 mL min⁻¹.

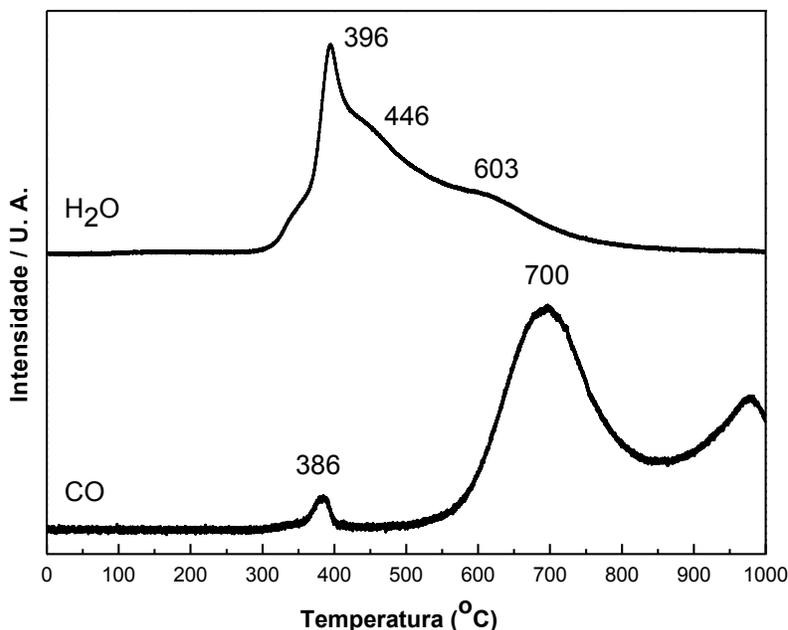


Figura 4.8 – Perfis de formao de H₂O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$ submetida a pr-tratamento trmico.

Observa-se na Figura 4.8 que o perfil de formação de H₂O apresente um pico muito bem definido em 396 °C e de dois ombros localizados em 446 °C e 603 °C, respectivamente.

Segundo SOUSA (2013), os picos de formação de H₂O situados entre as temperaturas de 352 – 361 °C e 403 – 409 °C representam a redução do Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺ nas amostras MoO₃/Al₂O₃. Sendo assim, o primeiro e o segundo picos observados na Figura 4.8 provavelmente estão associados à transformação do MoO₃ → MoO₂ (SOUSA, 2013). Com relação ao terceiro pico de formação de H₂O, este está relacionado à redução subsequente do MoO₂ levando, dependendo da temperatura de redução, à formação de óxidos de molibdênio do tipo MoO_x (x < 2) ou até mesmo de molibdênio metálico.

É importante ressaltar que o segundo ombro de formação de H₂O está associado ao início da formação do um pico do íon 28 (CO), indicando que acima de 550 °C há a ocorrência simultânea de redução e carburação, com o pico de formação de CO apresentando um máximo na temperatura de 700 °C. Sabe-se da literatura (DA SILVA *et al.*, 1996), que a manutenção da carburação na temperatura do máximo de formação de CO por um tempo conveniente, leva à formação do carvão. Assim, em função dos resultados reportados na Figura 4.8, a temperatura de 700 °C e um tempo de 2 h foram escolhidos como sendo a condição de síntese do catalisador 20% (m/m) Mo₂C/ARC.

Após a temperatura de 850 °C ocorre a formação de um terceiro pico de CO, com máximo em 975 °C, conforme observado na Figura 4.8. Poderia ser suporte que este pico de formação de CO estivesse associado ou a uma decomposição do suporte ou a uma segunda etapa de carburação. Como esse pico de formação de CO não pode estar associado a etapas de carburação adicionais, então o mesmo só pode estar associado à reação de acoplamento do metano que ocorre nessa faixa de temperatura. Com efeito, GOMES *et al.* (2004) observaram a existência de um segundo pico de formação de CO durante a carburação de MoO₃/MCM-41 e o atribuíram à formação de eteno (2CH₄ → C₂H₄ + 2H₂), já que esse composto também apresenta um fragmento com razão m/z = 28, o mesmo do CO. Como durante o aquecimento da ARC em atmosfera carburante (Figura 4.6) foi observada a evolução de CO a partir de 500 °C devido à decomposição de grupamentos superficiais, então é possível que o sinal de CO observado na Figura 4.8 em temperaturas superiores a 850 °C seja uma combinação dos dois fenômenos, decomposição e formação de eteno.

O material carburado a 1000 °C foi caracterizado por DRX, sendo o difratograma obtido apresentado na Figura 4.9. Para fins de comparação, os difratogramas do suporte e do precursor foram incluídos.

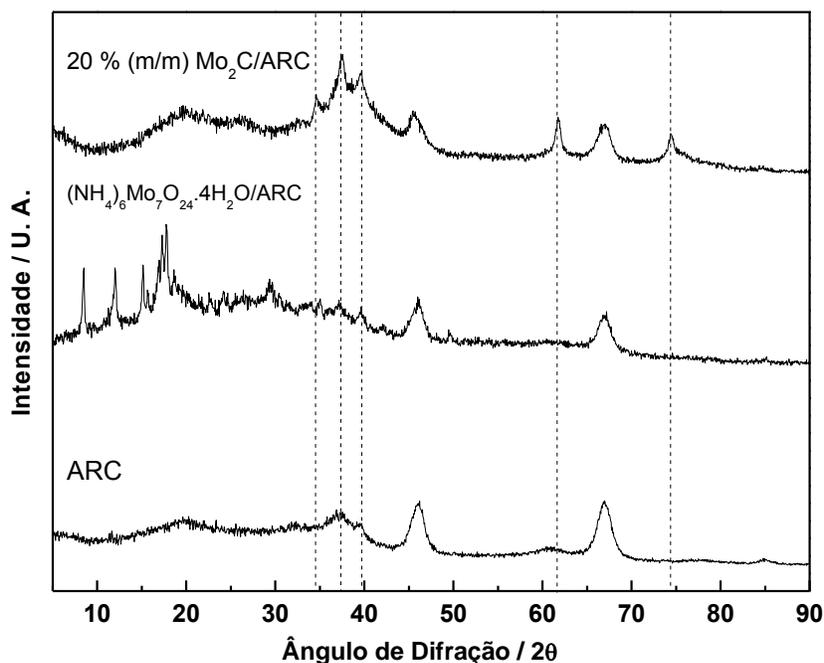


Figura 4.9 – Difratogramas de Raios X do suporte ARC, da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$ e do catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ após o TPC até 1000 °C.

Na Figura 4.9 é possível observar claramente que a amostra carburada a 1000 °C apresenta picos de difração característicos do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e localizados em 34,6°, 37,5°, 40°, 62° e 74,4°, indicando que houve a formação da fase carbídica.

4.2.2.2 Carburção da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$

De modo a verificar a influência do pré-tratamento térmico sobre a carburção da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$, outro experimento de TPC foi realizado utilizando as

mesmas condições que as reportadas na etapa anterior, porém sem realizar o pré-tratamento da amostra com He a 300 °C.

A Figura 4.10 apresenta os perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC da amostra (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O/ARC.

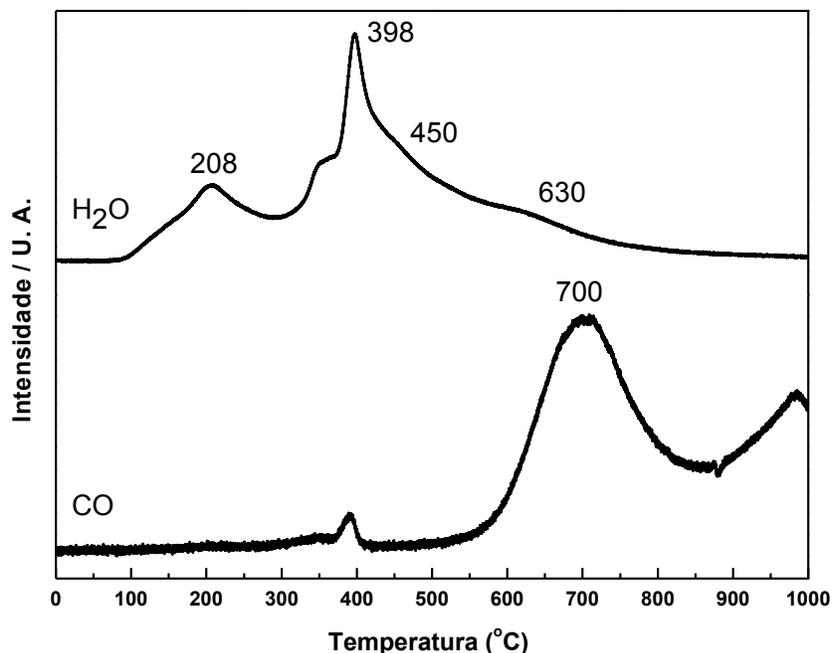


Figura 4.10 – Perfis de formação de H₂O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC da amostra (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O/ARC, sem realizar o pré-tratamento térmico.

Da análise da Figura 4.10 e da sua comparação com a Figura 4.8 percebe-se, de imediato, que a realização ou não do pré-tratamento da amostra (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O/ARC não afetou a etapa de carburação, já que os perfis de formação de CO são idênticos em ambas as figuras. O mesmo pode ser afirmado para os perfis de formação de H₂O em temperaturas superiores a 300 °C. Entretanto, os perfis de formação de H₂O obtidos durante o TPC da amostra (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O/ARC são diferentes em temperaturas abaixo de 300 °C, já que enquanto a amostra submetida a pré-tratamento com He a 300 °C não apresentou picos de H₂O na faixa de 25 – 300 °C, a amostra que não foi submetida a pré-tratamento apresentou um pico de formação de H₂O com máximo localizado a 208 °C. Este pico de formação de H₂O

localizado entre 100 – 300 °C corresponde à decomposição térmica do heptamolibdato de amônio que leva à formação de MoO_3 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 7\text{MoO}_3 + 6\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$).

4.2.2.3 Carburação da amostra 26 % (m/m) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

A determinação da temperatura de carburação da amostra 26 % (m/m) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ também foi efetuada empregando-se a metodologia de TPC. Anteriormente à etapa de carburação, a amostra (~ 0,3 g) foi pré-tratada a 300 °C / 2 h com uma corrente de He (100 mL min^{-1}) de modo a eliminar todos os compostos fisissorvidos na sua superfície (H_2O , CO_2 , etc).

A Figura 4.11 apresenta os perfis de formação de H_2O e CO obtidos durante o TPC da amostra 26 % (m/m) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ até 1000 °C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min^{-1} e uma vazão de 100 mL min^{-1} da mistura 20 % (v/v) CH_4/H_2 .

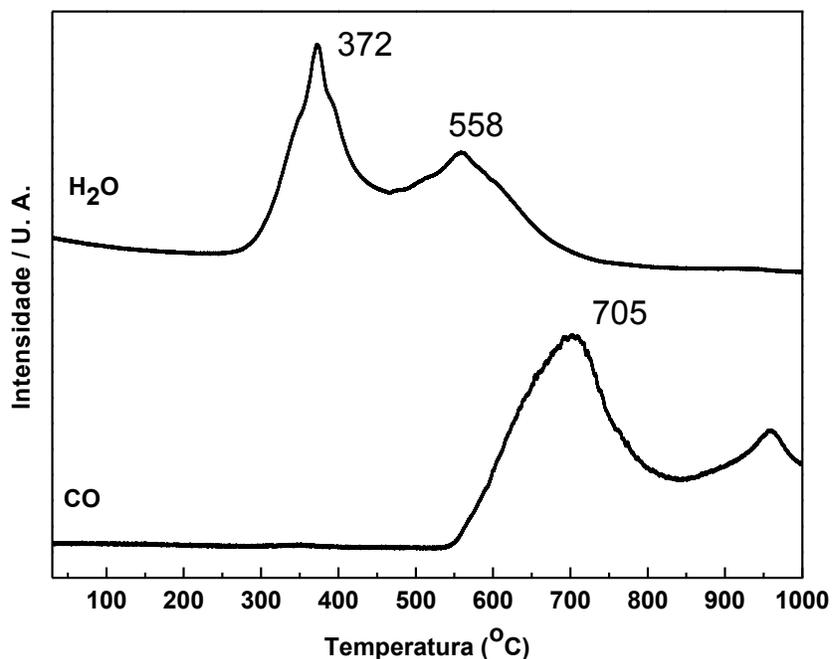


Figura 4.11 – Perfis de formação de H_2O ($m/z = 18$) e CO ($m/z = 28$) durante o TPC da amostra 26 % (m/m) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Da Figura 4.11 observa-se que o perfil de formação de H₂O apresenta um primeiro pico de formação de H₂O bem definido e com máximo em 372 °C relacionado à redução do Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴. Após esse há presença de mais outro pico de formação de H₂O com máximo localizado em 558 °C e que ocorre de forma simultânea à formação de CO. A ocorrência simultânea de H₂O e CO está relacionada a reações de redução e carburação que leva à formação de β-Mo₂C.

Apesar do máximo de formação de CO ter sido à temperatura de 705 °C, SOUSA (2013) verificou que o β-Mo₂C suportado em γ-alumina apresenta uma maior atividade catalítica quando carburado a 650 °C por 2 h. Por esta razão, a condição recomendada por SOUSA (2013) foi utilizada nesta dissertação para sintetizar o β-Mo₂C/Al₂O₃.

4.2.2.4 Carburação da amostra 26 % (m/m) MoO₃/C

A temperatura de carburação da amostra 26 % (m/m) MoO₃/C também foi determinada empregando a técnica de TPC. Anteriormente à etapa de carburação a amostra (~ 0,3 g) foi pré-tratada termicamente a 300 °C / 2 h com uma corrente de He (100 mL min⁻¹) de modo a eliminar todos os compostos fisissorvidos na sua superfície.

A Figura 4.12 apresenta os perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC da amostra 26 % (m/m) MoO₃/C até 1000 °C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹ e uma vazão de 100 mL min⁻¹ da mistura 20 % (v/v) CH₄/H₂. Observa-se que o perfil de formação de H₂O apresenta um primeiro pico de formação de H₂O bem definido com máximo em 382 °C relacionado à primeira redução do Mo (Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴). Após esse pico, verifica-se outro pico de formação de H₂O com máximo localizado em 602 °C e que ocorre de forma simultânea à formação de CO, com máximo localizado a temperatura de 661 °C, relacionados às reações de redução e carburação do Mo, respectivamente. Em função do pico de formação de CO, a temperatura de 650 °C foi escolhida como a T_{final} de carburação da amostra.

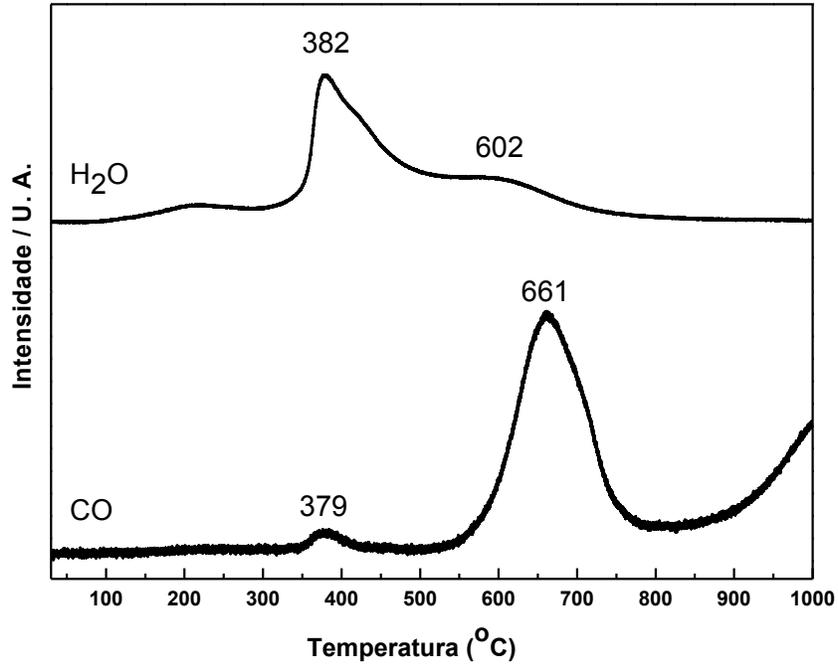


Figura 4.12 – Perfis de formação de H₂O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC da amostra 26 % (m/m) MoO₃/C.

4.2.3 Fisissorção de N₂

A determinação dos valores de área específica das diversas amostras empregadas nesta dissertação foi realizada *in situ* imediatamente após a etapa de carburação, empregando a metodologia descrita na Seção 3.3.3, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores de área específica (S_g) das amostras estudadas nesta dissertação. Para fins de comparação, os valores das áreas específicas dos suportes empregados foram incluídos.

Amostra	S_g ($m^2 g_{cat}^{-1}$)
γ -alumina	166
Carbono	687
ARC	200
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 650 °C por 2h	155
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C por 0h	164
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C por 1h	150
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C por 2h	161

20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ carburado a 650 °C por 2h	146

20 % (m/m) Mo ₂ C/C carburado a 650 °C por 2h	386

A ARC apresentou um valor de área específica superior ao da γ -alumina comercial utilizada para sua síntese, o que está, segundo ALVARENGA (2013), associado ao surgimento de uma nova estrutura porosa na ARC devido à formação de microporos no carbono.

Da Tabela 4.1, pode-se observar que a área específica do catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburado a 700 °C por 2 h é de 161 m²/g_{cat}. Considerando que a área específica teórica de um catalisador suportado ($S_{g\text{teórico}}$) pode ser estimada como uma relação linear entre as áreas específicas do suporte e da fase ativa, a Equação 4.1 pode ser utilizada para seu cálculo.

$$S_{g\text{teórico}} = \%(massa)_{\text{suporte}} \times S_{g\text{suporte}} + \%(massa)_{\text{faseativa}} \times S_{g\text{faseativa}} \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo assim, como as amostras Mo₂C suportadas em ARC são constituídas de 80 % (m/m) de ARC (200 m² g_{cat}⁻¹) e 20 % (m/m) de β-Mo₂C (94 m² g_{cat}⁻¹), as mesmas deveriam apresentar valores de área específica de aproximadamente 179 m² g_{cat}⁻¹, valor um pouco superior ao reportado na Tabela 4.1 para os catalisadores suportados em ARC. Estes resultados indicam que a incorporação de molibdênio à ARC conduziu a um entupimento e/ou bloqueio parcial dos poros do suporte. De um modo geral, não houve modificação significativa dos valores de área específica dos carbetos suportados em ARC quando carburados em diferentes temperaturas e tempos.

O catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ apresentou um valor de área específica de 146 m² g_{cat}⁻¹, o qual está coerente com o valor teórico calculado de 142 m² g_{cat}⁻¹, considerando que o mesmo é constituído de 80 % (m/m) γ-Al₂O₃ (154 m² g_{cat}⁻¹) e 20 % (m/m) β-Mo₂C (94 m² g_{cat}⁻¹).

Já para o catalisador contendo 20 % (m/m) Mo₂C/C, foi observado um valor de área específica muito superior aos valores encontrados para os outros catalisadores utilizados nesta dissertação, fato este associado ao alto valor de área específica do carbono utilizado como suporte. Entretanto, o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/C apresentou um valor de área específica muito menor do que o teórico (568 m² g_{cat}⁻¹), indicando que pode ter ocorrido o bloqueio e/ou entupimento dos poros do suporte durante a impregnação do sal de molibdênio.

4.2.4 Difração de Raios X (DRX)

De modo a se determinar se houve a formação ou não de β-Mo₂C com as condições de carburação empregadas, as diversas amostras na forma passivada foram analisadas por DRX, sendo os resultados apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14. É importante resaltar que pelo fato de carbetos de metais de transição serem pirofóricos, as amostras sintetizadas tiveram que ser passivadas antes de serem expostas à atmosfera.

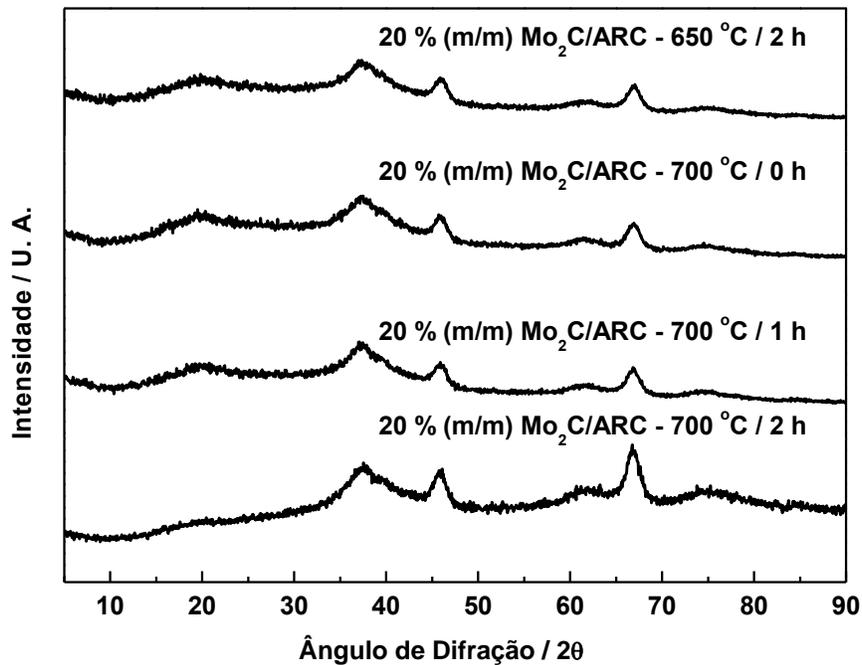


Figura 4.13 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$, carburados a 650 °C / 2 h, a 700 °C / 0 h, a 700 °C / 1 h e a 700 °C / 2 h.

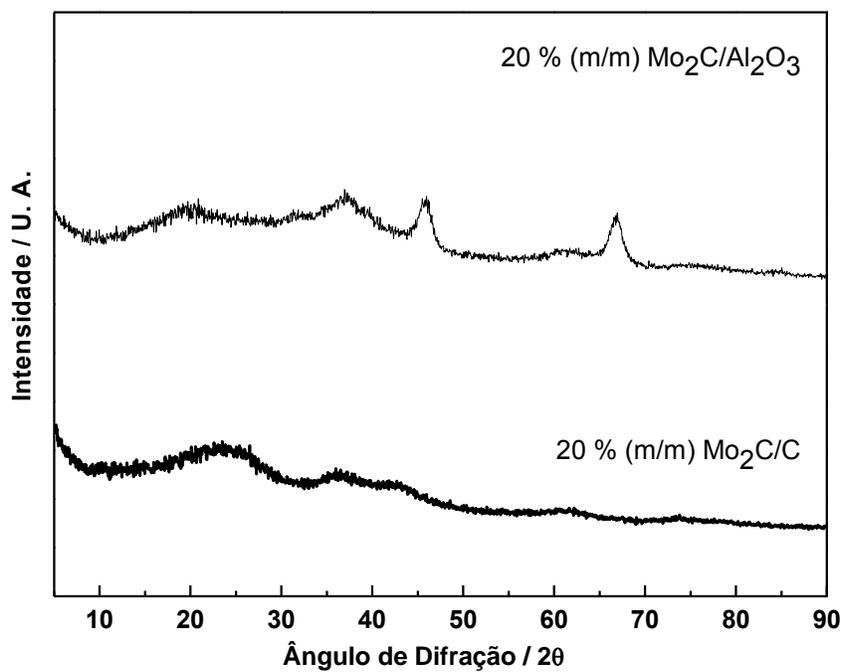


Figura 4.14 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ carburados a 650 °C / 2 h.

Nas Figuras 4.13 e 4.14 não é possível observar nenhum dos picos de difração característicos do β -Mo₂C em nenhuma das amostras sintetizadas, mas apenas os picos de difração referentes aos suportes utilizados. Estes resultados indicam que o β -Mo₂C ou se encontra altamente disperso na superfície dos suportes e com tamanho de cristalito inferior ao do limite de detecção do aparelho, ou na forma amorfa. Entretanto, pode-se afirmar que a formação da fase carbídica ocorreu em todas as amostras carburadas, nas diversas condições empregadas, já que se observou a formação de CO durante o TPC.

4.2.5 Quimissorção de CO

Imediatamente após a caracterização dos materiais pela técnica de fisissorção de N₂, as mesmas foram submetidas à análise de quimissorção de CO para quantificar os sítios ativos presentes nos materiais, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.2

Tabela 4.2 – Valores de quimissorção de CO ($\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$) das amostras carburadas.

Amostra	CO _{total} ($\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$)
ARC	0
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 650 °C por 2h	48
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C por 0h	34
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C por 1h	70
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C por 2h	82
20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ carburado a 650 °C por 2h	120
20 % (m/m) Mo ₂ C/C carburado a 650 °C por 2h	201

A Tabela 4.2 mostra que o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburado a 650 °C / 2 h quimissorveu 48 μmols/g_{cat}, valor inferior ao obtido para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃, que foi de 120 μmols/g_{cat}. Essa diferença na quantidade de CO quimissorvido está associada às diferenças texturais dos suportes que provavelmente conduziram a catalisadores com dispersões distintas.

O baixo valor de quimissorção da amostra 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburada a 650 °C / 2 h provavelmente está associado a um baixo grau de carburação já que os perfis de carburação, apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, mostram que a formação de CO (portanto a carburação) é pequena nessa temperatura. Com efeito, verifica-se que o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburado a 700 °C / 2 h apresentou um valor de quimissorção de CO superior ao carburado a 650 °C / 2 h, comprovando assim que a temperatura mais alta de carburação é mais efetiva na formação da fase carbídica.

Com relação aos catalisadores 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburados a 700 °C por 0, 1 e 2 h, verifica-se que o aumento do tempo de permanência na temperatura de carburação conduziu a valores de quimissorção de CO mais elevados, fato este que está relacionado ao aumento do grau de carburação do molibdênio.

É importante ressaltar que embora a amostra 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburada a 650 °C / 2 h tenha apresentado um valor de quimissorção superior ao da amostra 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburada a 700 °C / 0 h, o tempo de carburação na T_{final} foi superior na amostra de menor temperatura, o que levou à formação de uma maior quantidade de sítios ativos.

4.2.6 Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD de CO)

Com o objetivo de verificar a natureza e força dos sítios ativos das diversas amostras, imediatamente após a etapa de quimissorção de CO realizou-se o TPD. Durante a dessorção, o sinal do íon m/z = 28 foi monitorado continuamente no espectrômetro de massas e os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 4.15 e 4.16.

A Figura 4.15 mostra os resultados de TPD de CO para as amostras suportadas em ARC carburadas em diferentes temperaturas e por tempos distintos.

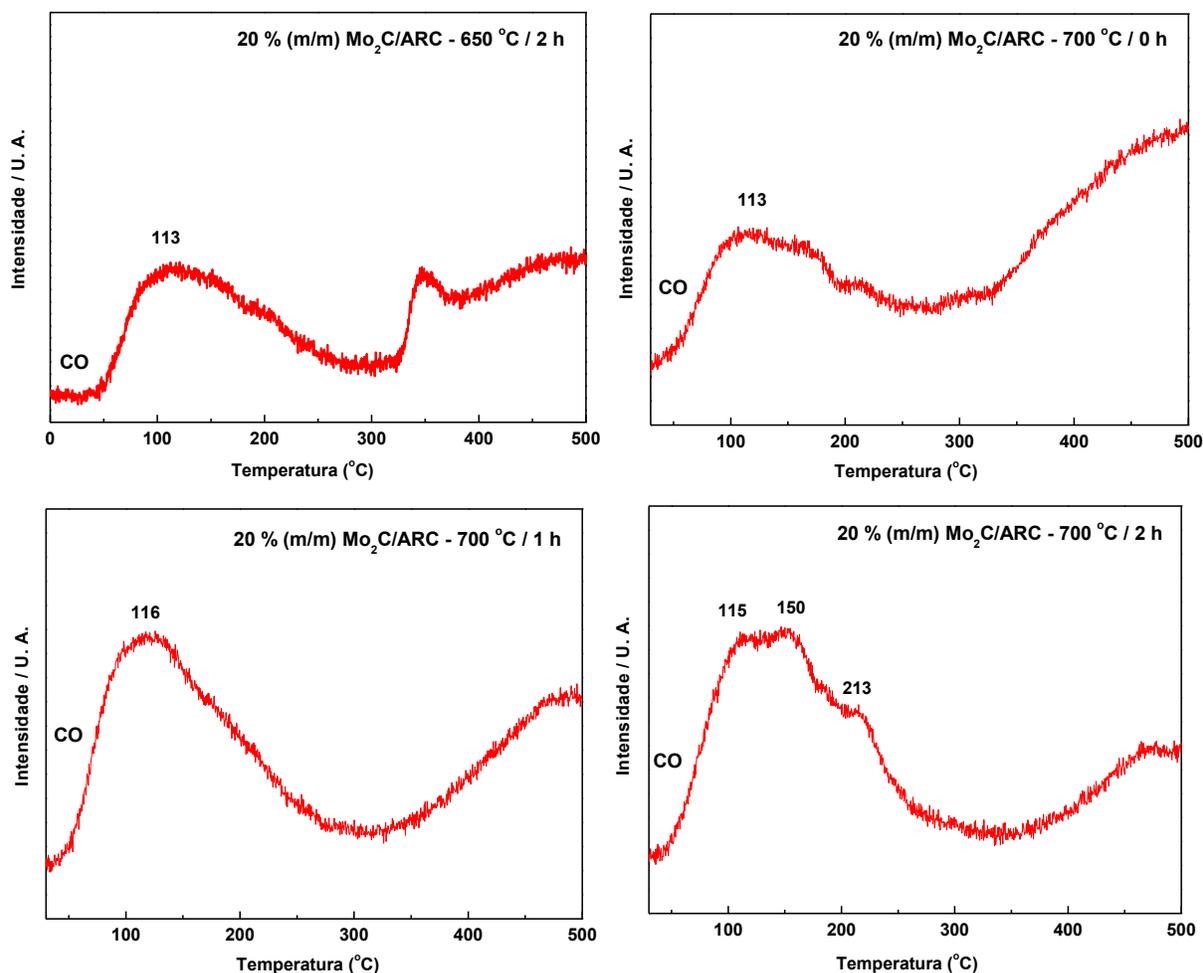


Figura 4.15 – Perfil de dessorção de CO durante o TPD de CO dos catalisadores 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburados a 650 °C por 2 h, 700 °C por 0 h, 1 h e 2 h.

Todas as amostras Mo₂C/ARC sintetizadas em condições distintas apresentaram perfis de dessorção de CO com máximos localizados entre 50 – 250 °C, mais especificamente entre 113 – 150 °C.

As amostras sintetizadas a 650 °C / 2 h e a 700 °C / 0 h apresentaram picos de dessorção com máximo na mesma temperatura (113 °C), indicando que a natureza e força dos sítios ativos nessas duas amostras é semelhante.

É importante observar que as amostras carburadas a 700 °C / 0 h e a 700 °C / 1 h apresentaram perfis de dessorção muito semelhantes, apresentando apenas um aumento de

intensidade com o aumento do tempo de carburação, o que está de acordo com os valores de quimissorção de CO.

Já o perfil de dessorção da amostra carburada 700 °C / 2 h apresentou-se muito diferente dos observados para outras amostras, com a existência de três picos de máximo de dessorção muito bem definidos e localizados em 115, 150 e 213 °C, indicando que o aumento do tempo de carburação levou não só a uma maior formação de β -Mo₂C, mas também à formação de sítios de natureza distinta.

A Figura 4.16 apresenta os perfis de dessorção de CO obtidos para os catalisadores contendo 20 % (m/m) Mo₂C/C e 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃, onde se pode observar que o perfil de dessorção de CO obtido para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ apresentou dois picos de dessorção máxima de CO situados em 101 e 153 °C. Esse perfil de dessorção de CO é diferente do obtido para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburado a 700 °C / 2h (Figura 4.14) e, além disso, não foi verificada a formação de um terceiro pico de dessorção de CO.

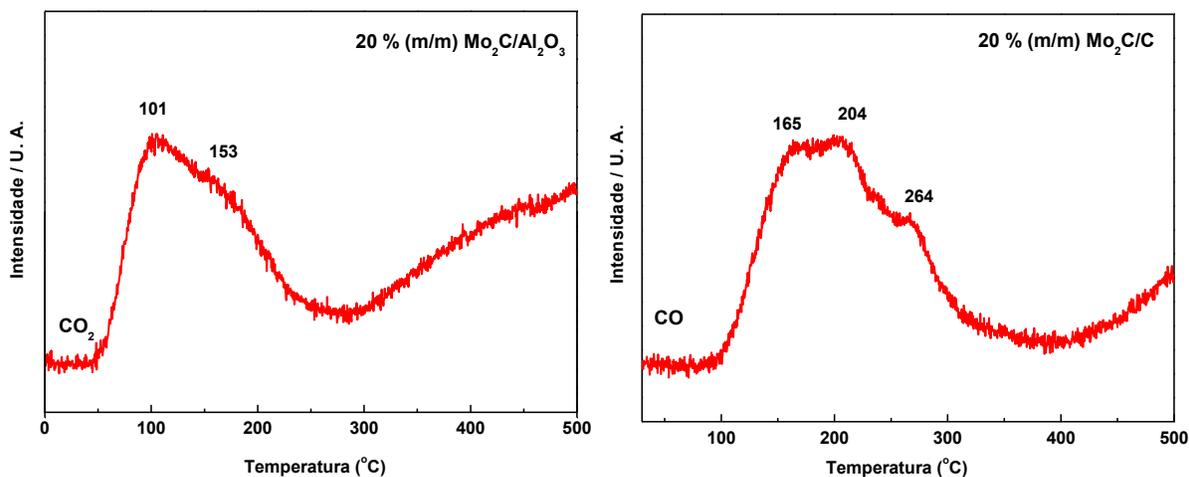


Figura 4.16 – Perfis de dessorção de CO durante o TPD de CO dos catalisadores contendo 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ e 20 % (m/m) Mo₂C/C carburados a 650 °C / 2h.

Pode-se perceber que o perfil de dessorção de CO obtido para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/C carburado a 650 °C / 2 h também foi semelhante ao perfil observado para

o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburado a 700 °C / 2 h (Figura 4.14), porém os picos de dessorção estão situados em temperaturas mais elevadas.

4.3 Avaliação catalítica

4.3.1 Avaliação catalítica empregando a amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC

A Figura 4.17 apresenta a conversão de CO em função do tempo de reação para o teste catalítico empregando a amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC, que teve como objetivo verificar se essa amostra apresentava atividade significativa para a reação.

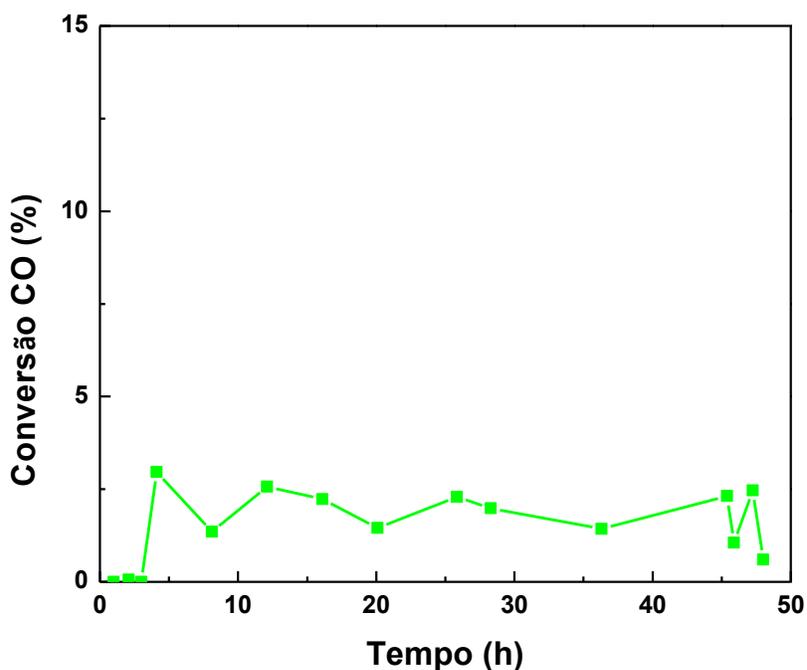


Figura 4.17 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h) para a amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC (P = 10 atm e T = 250 °C).

Como pode ser visto na Figura 4.17, a amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC foi ativa na SFT apresentando valores de conversão de CO (%) baixos, na faixa de 2,5 %, sendo relativamente estável ao longo do teste catalítico.

A Figura 4.18 apresenta a distribuição de produtos obtida para a amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC para os tempos de reação de 24 h e 48 h e os valores de conversão de CO estão apresentados na legenda da figura. Ao invés de se apresentar a porcentagem de cada um dos produtos de reação optou-se por agrupá-los em famílias. Assim, a faixa de leves compreende os produtos entre C₂ – C₄, a faixa da gasolina os produtos entre C₅ – C₁₂ e, a faixa de diesel os produtos entre C₁₃ – C₁₈.

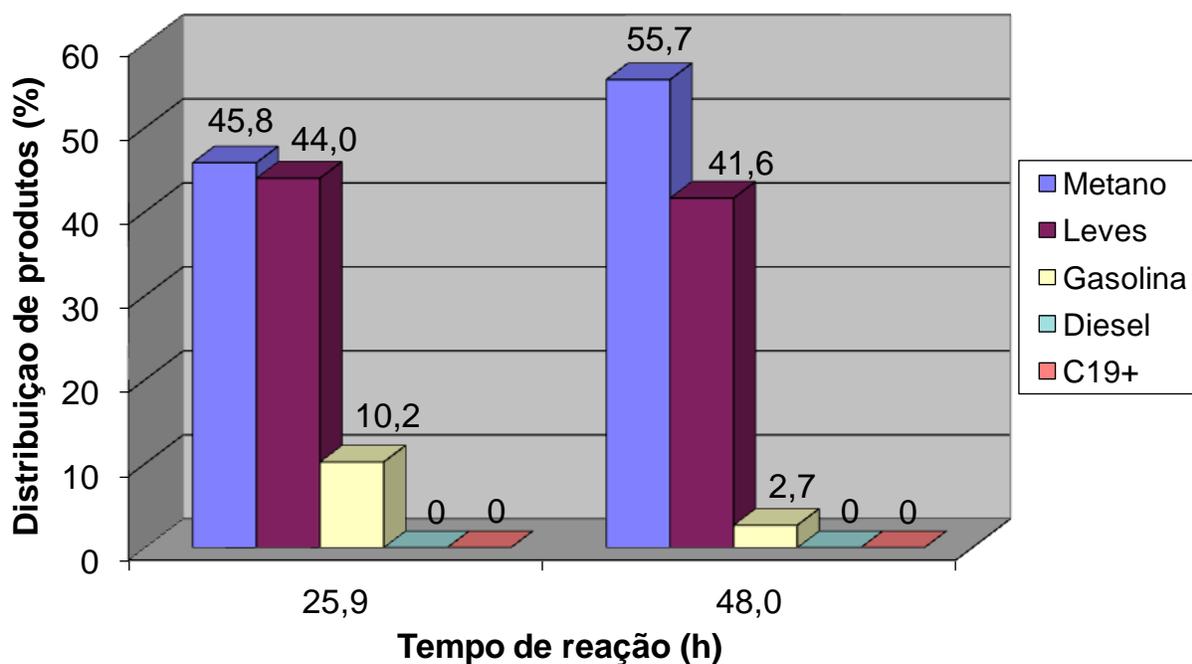


Figura 4.18 – Distribuição de produtos para a amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC em 25,9 h ($X_{CO} = 2,3$ %) e 48 h ($X_{CO} = 0,6$ %) durante a SFT a 10 atm e 250 °C.

Pode-se observar que a produção de metano e hidrocarbonetos leves é majoritária ao longo de toda a reação utilizando a amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC. Cerca de 10 % dos produtos é constituído de gasolina (C₅-C₉) após 24 h de reação. Contudo, a produção de gasolina diminuiu ao longo da reação apresentando um valor de aproximadamente 2,7 % em

48 h de reação, sendo constituída apenas por C₅. Além disso, não foi observada a produção de compostos de maior peso molecular como diesel, compostos C₁₉₊, alcoóis ou éteres.

É importante ressaltar que foi realizado um teste em branco sem catalisador empregando as mesmas condições de reação, tendo sido obtidos valores de conversão de CO de 2,3 %, porém não foram observados outros produtos de reação que não o metano. Assim, apesar dos baixos valores de conversão obtidos, os produtos observados no teste que empregou 26 % MoO₃/ARC estão indubitavelmente associados à amostra e não a efeitos térmicos.

4.3.2 Avaliação catalítica empregando a amostra 20 % (m/m) Mo₂C/C

A Figura 4.19 apresenta a conversão de CO em função do tempo de reação para o teste catalítico realizado com o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/C.

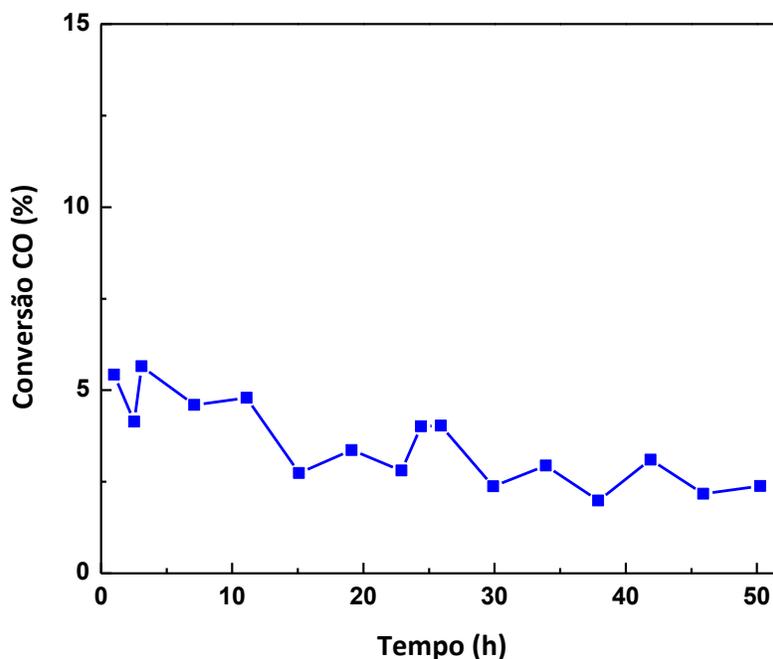


Figura 4.19 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h) para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/C (P = 10 atm e T = 250 °C).

Pode-se perceber na Figura 4.19 que o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/C apresentou atividade na reação de FT e com uma conversão de CO (%) em torno de 4,9 % nas primeiras 11 h reação. Após esse tempo, a conversão de CO (%) diminuiu gradativamente, até atingir valores de aproximadamente 2,4 % após 50 h de reação, indicando que o catalisador sofreu desativação.

WU *et al.* (2013) reportaram um valor de conversão de CO na SFT maior do que 45 % para um catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/C. Contudo, esses autores realizaram os testes catalíticos a 275 °C e 100 atm, condições reacionais muito diferentes das empregadas nesta dissertação.

A conversão de CO e a distribuição dos produtos obtida com o catalisador estudado nesta seção são apresentados na Figura 4.20.

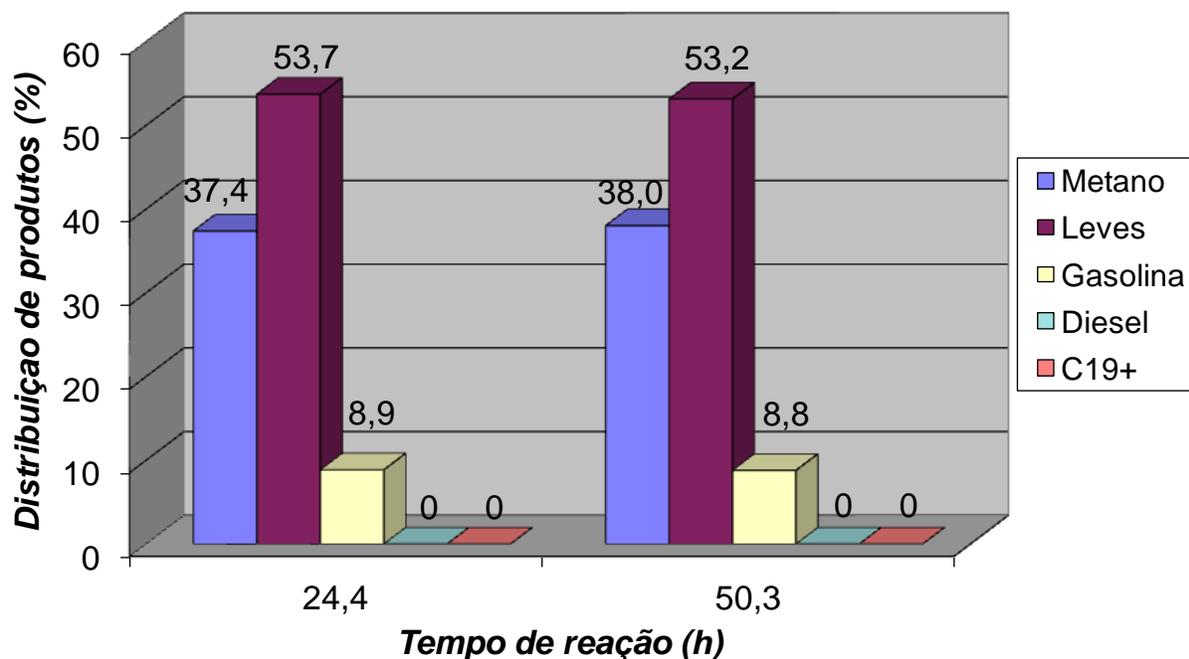


Figura 4.20 – Distribuição de produtos o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/C em 24,4 h ($X_{CO} = 4,0$ %) e 50,3 h ($X_{CO} = 2,4$ %) durante a SFT a 10 atm e 250°C.

A distribuição de produtos manteve-se praticamente constante ao longo de 50 h de reação para o catalisador 20 % Mo₂C/C, tendo sido observada uma elevada produção de

metano e hidrocarbonetos leves e cerca de 9 % gasolina, constituída por compostos C₅ - C₁₁. Apesar de reportado por WU *et al.* (2013), a produção de álcoois ou outros compostos oxigenados não foi observada para este catalisador, fato que pode estar relacionado às condições de reação mais brandas utilizadas nesta dissertação. Além disso, também não foi observada a produção de compostos de elevado peso molecular.

4.3.3 Avaliação catalítica empregando a amostra 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃

A Figura 4.21 apresenta os resultados de conversão de CO (%) ao longo do tempo de reação obtidos para a SFT empregando o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃.

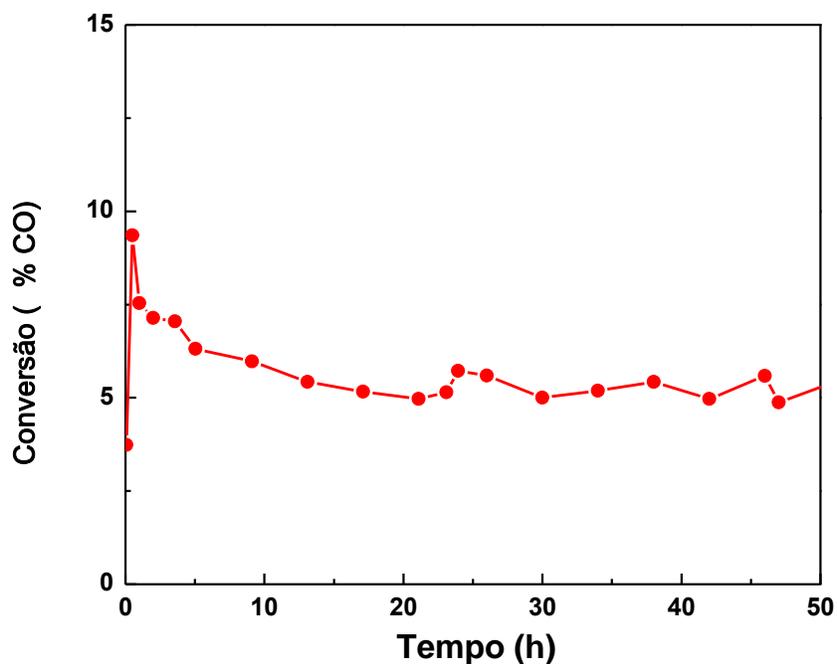


Figura 4.21 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h), para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ (P = 10 atm e T = 250 °C).

O carbeto de molibdênio suportado em γ -alumina mostrou-se ativo nas condições de reação empregadas, apresentando valores de conversão superiores àqueles obtidos tanto para

o catalisador suportado em carbono quanto para a amostra na forma óxido. Os valores de conversão obtidos nessa dissertação estão de acordo com os obtidos por VO e ADESINA (2011) que estudaram o catalisador Mo_2C suportado em Al_2O_3 a 200 °C e 1 bar.

Ao contrário do observado para o catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, a conversão de CO manteve-se relativamente constante ao longo do tempo de reação, mostrando que o catalisador suportado em γ -alumina é estável por pelo menos 52 h de reação.

A Figura 4.22 apresenta a distribuição de produtos obtida para o catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nos tempos de reação de 32,9 h e 52,0 h.

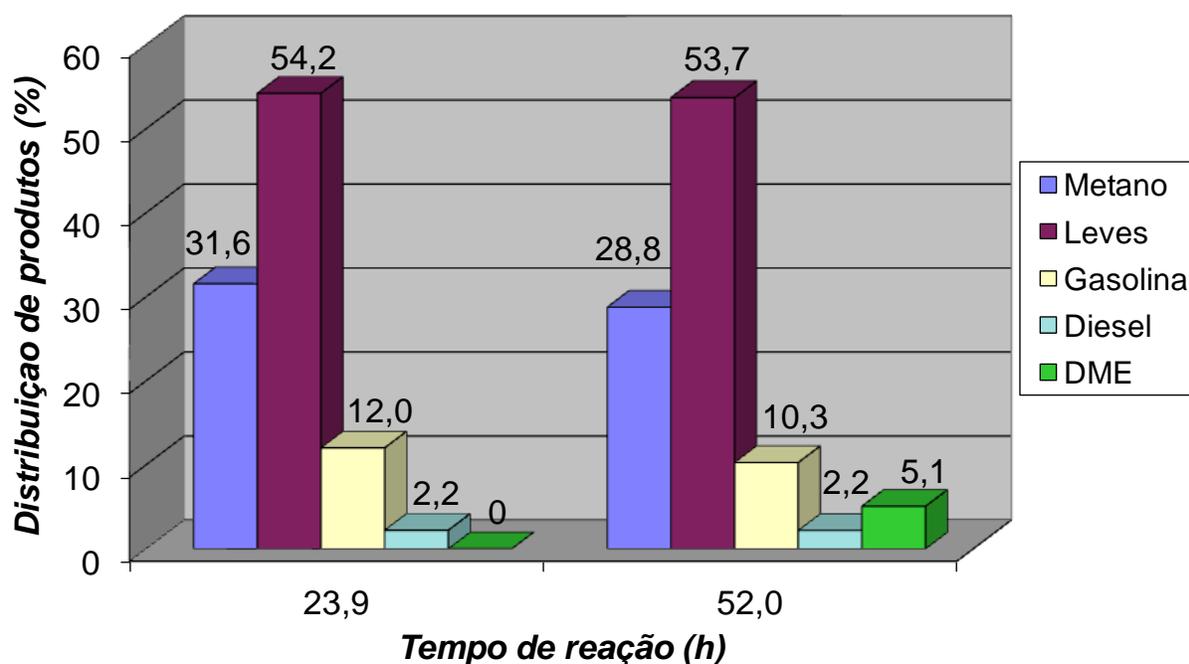


Figura 4.22 – Distribuição de produtos o catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em 23,9 h ($X_{\text{CO}} = 5,7\%$) e 52,0 h ($X_{\text{CO}} = 4,5\%$) durante a SFT a 10 atm e 250°C.

A distribuição de produtos obtida para o catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou elevada produção de metano e hidrocarbonetos leves ao longo de 52 h de reação e uma produção de gasolina de cerca de 12 % em 24 h de reação, diminuindo para 10 % após 52 h de reação. Além disso, foi verificada a produção de compostos na faixa do diesel de 2,2 % ao longo das 52 h de reação.

É interessante notar que em tempos de reação superiores a 50 h foi verificada uma produção de DME de cerca de 5 %, o que não foi relatado por nenhum dos estudos citados nessa dissertação. Além disso, a produção de metano (31,6 %) em 24 h apresentou-se muito menor do que a reportada por VO *et al.* (2013) que foi superior a 60 %.

4.3.4 Avaliação catalítica empregando a amostra 20 % (m/m) Mo₂C/ARC

A Figura 4.23 apresenta os resultados de conversão de CO (%) em função do tempo de reação obtidos com o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC carburada a 700 °C / 2 h na SFT. Para fins de comparação são incluídos os valores de conversão da amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC.

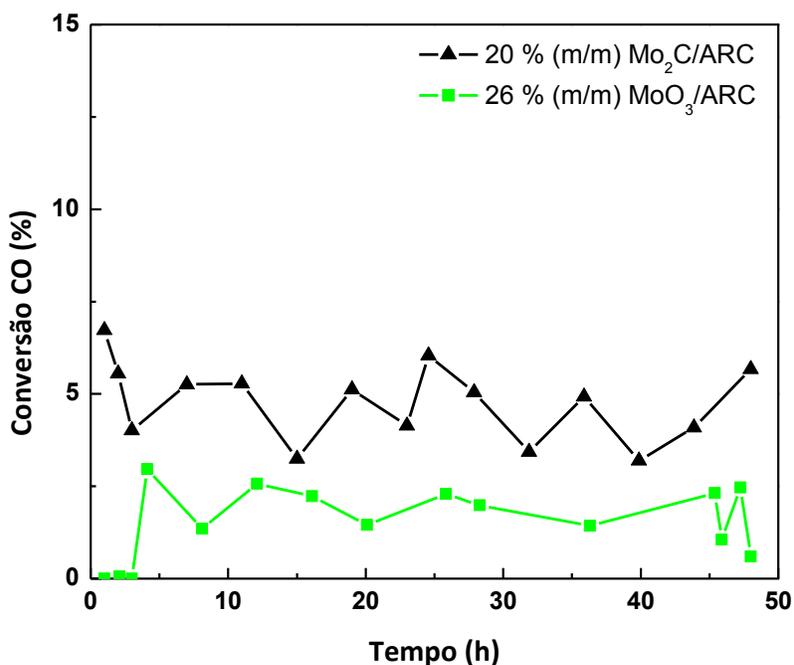


Figura 4.23 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h), para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC (▲) (P = 10 atm e T = 250 °C). Para fins de comparação, os valores obtidos para a amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC (■) foram incluídos.

Fica claro da Figura 4.23 que o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC apresentou um desempenho na SFT superior ao da amostra 26 % (m/m) MoO₃/ARC, mantendo-se estável durante todo o tempo de reação estudado.

A distribuição de produtos obtida para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC é apresentada na Figura 4.24. De acordo com os dados obtidos, pode-se verificar que o Mo₂C suportado na ARC produziu uma grande quantidade de metano e hidrocarbonetos leves, de forma semelhante às demais amostras avaliadas. A produção de gasolina diminuiu ao longo da reação, de 8,6 % em 24 h de reação para 6,1 % em 48 h. Adicionalmente, foi observada produção de DME com o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC superior à verificada para o carbeto suportado em γ -alumina.

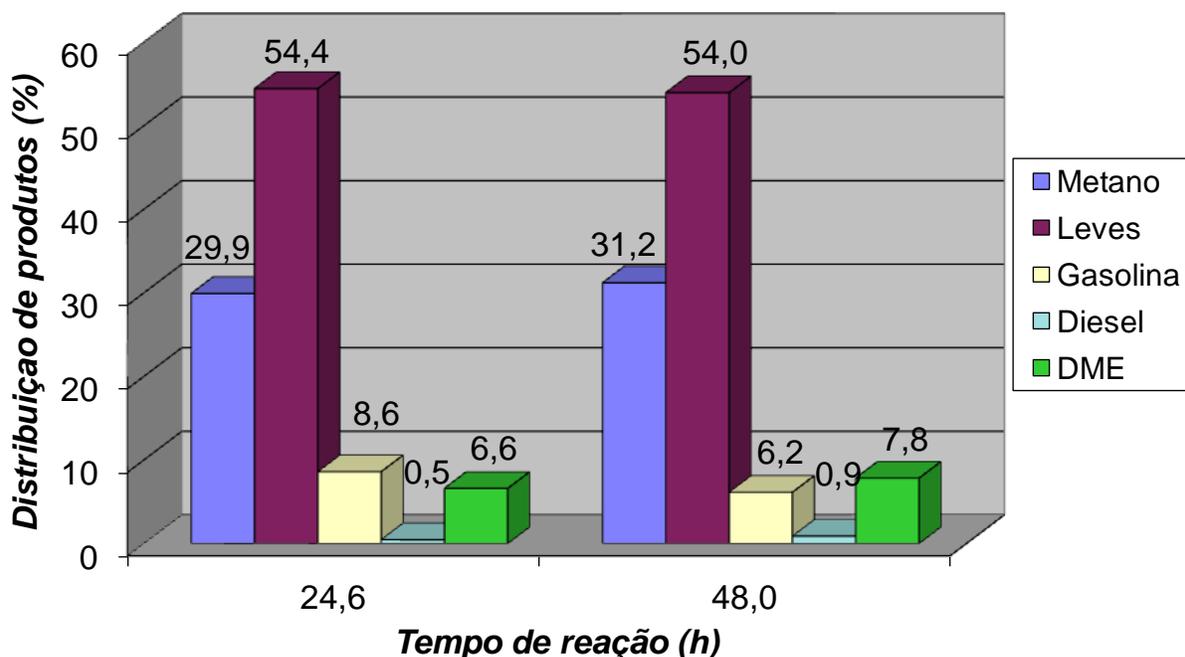


Figura 4.24 – Distribuição de produtos o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC em 24,6 h ($X_{CO} = 6,0$ %) e 48,0 h ($X_{CO} = 5,7$ %) durante a SFT a 10 atm e 250°C.

4.3.5 Comparação entre o desempenho dos catalisadores

A Figura 4.25 apresenta as conversões de CO obtidas para o Mo₂C suportado nos três suportes avaliados nesta dissertação.

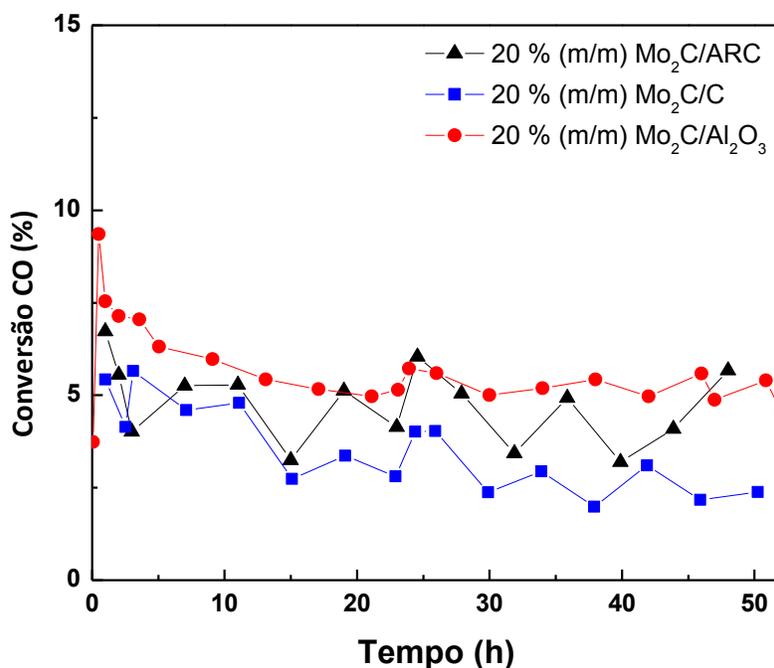


Figura 4.25 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h) para os catalisadores 20 % (m/m) Mo₂C/ARC (▲), 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ (●) e 20 % (m/m) Mo₂C/C (■) na síntese de FT (P = 10 atm e T = 250 °C).

Conforme pode ser verificado, os catalisadores apresentaram valores de conversão inferiores a 10 %, indicando que condições diferenciais de operação foram empregadas. O catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ apresentou os maiores valores de conversão e mostrou-se mais estável ao longo da reação, o que está de acordo com os valores obtidos de quimissorção de CO mais elevados obtidos para esse catalisador em relação ao 20 % (m/m) Mo₂C/ARC.

O catalisador 20 % Mo₂C/C foi o único que, apresentou desativação ao longo das 50 h de reação, enquanto que os outros catalisadores não apresentaram reduções significativas nos

valores de conversão. Embora este catalisador tenha apresentado um valor de quimissorção de CO mais elevado do que os outros dois catalisadores testados, os baixos valores de conversão de CO obtidos estão de acordo com o perfil de dessorção CO obtido na Seção 4.2.6, onde foi visto que as moléculas dos reagentes estariam mais fortemente ligadas aos sítios ativos nas condições reacionais empregadas. Assim, apesar de apresentar um maior valor de quimissorção o que indica um maior número de sítios ativos, os resultados de TPD sugerem que parte desses sítios não participam da reação já que o CO neles adsorvido não dessorveria na temperatura de reação. Deste modo, explicam-se os menores valores de conversão obtidos.

Além disso, WU *et al.* (2013) verificaram que o β -Mo₂C suportado em carbono sofreu desativação na síntese de FT a 250 °C e 100 bar. Os autores associaram a queda na conversão de CO à deposição de carbono na superfície do catalisador afirmando que o mesmo efeito é verificado com o catalisador mássico (β -Mo₂C). Apesar da especulação, a hipótese levantada pelos autores não foi comprovada experimentalmente.

A fim de comparar a distribuição de produtos, os dados utilizados devem ser obtidos em condição de isoconversão. Tendo em vista que em 24 h de reação todos os catalisadores apresentaram valores de conversão de CO muito próximos, a comparação entre os produtos obtidos pode ser realizada para os três catalisadores, sendo os resultados apresentados na Figura 4.26.

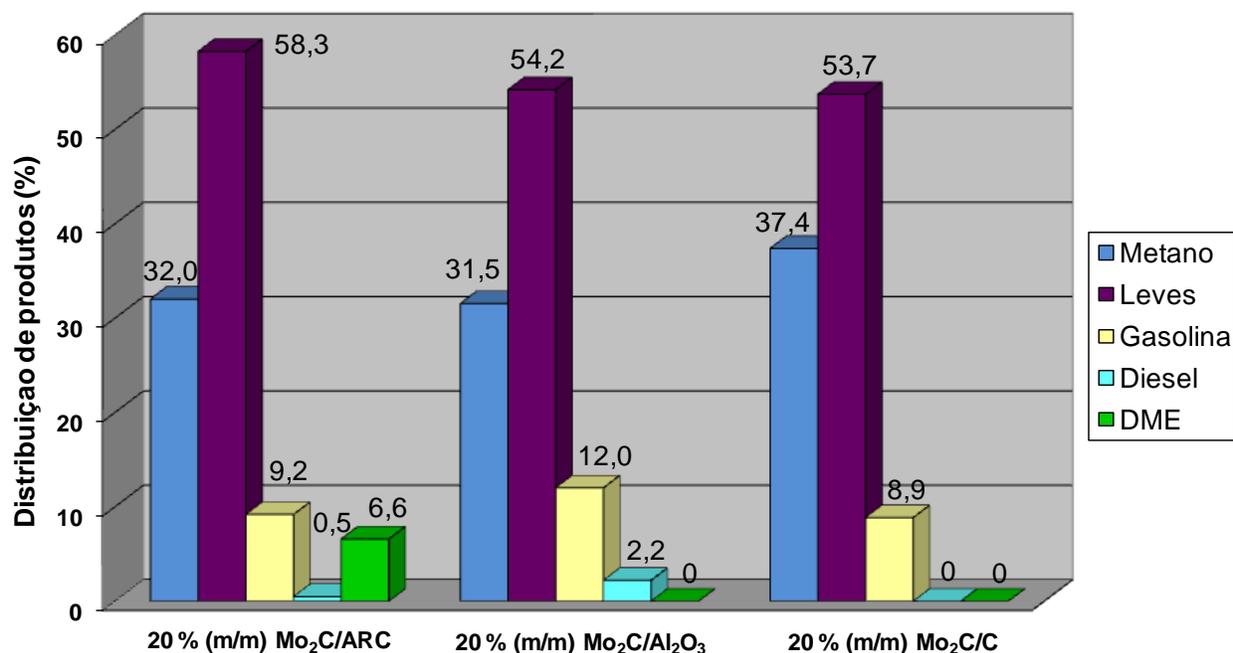


Figura 4.26 – Distribuição de produtos para os catalisadores 20 % (m/m) Mo₂C/ARC, 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ e 20 % (m/m) Mo₂C/C em 24 h de reação na SFT (P = 10 atm e T = 250°C).

Como pode ser observado, o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC foi o único que produziu DME em 24 h de reação e apresentou maior produção de hidrocarbonetos leves (C₂ - C₄), o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ apresentou maior produção de gasolina e diesel e o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/C apresentou a maior produção de metano.

É importante ressaltar que nenhum dos estudos citados nessa dissertação reporta a produção de DME para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃.

Tendo em vista que as condições de reação empregadas foram idênticas em todos os testes catalíticos, a diferença entre os resultados obtidos para cada catalisador está provavelmente associados às interações entre o Mo₂C e aos diferentes suportes.

4.3.6 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF)

A probabilidade de crescimento de cadeia (α) foi calculada empregando a distribuição de produtos obtida em 24 h de reação, já que neste tempo todos os catalisadores apresentaram valores de conversão próximos. A Tabela 4.3 apresenta os valores da probabilidade de crescimento de cadeia calculados.

Tabela 4.3 – Probabilidade de crescimento de cadeia (α) obtida para os catalisadores 20 % (m/m) Mo₂C/ARC, 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ e 20 % (m/m) Mo₂C/C em 24 h de reação (P = 10 atm e T = 250 °C).

Amostra	α
20 % (m/m) Mo ₂ C/C carburado a 650 °C / 2 h	0,51
20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ carburado a 650 °C / 2 h	0,53
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C / 2 h	0,49

Da Tabela 4.3 observa-se que os valores de probabilidade de crescimento de cadeia obtidos para os catalisadores testados nessa dissertação foram praticamente iguais.

Apesar disso, que na Seção 4.3.5 foi verificado que o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ apresentou maior produção de gasolina (C₅-C₁₁), diesel (C₁₂-C₁₈) e compostos C₁₉₊ do que o β -Mo₂C suportado tanto em carbono quanto na ARC. Já o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC foi o único catalisador que produziu DME em 24 h de reação e não apresentou produção de diesel ou compostos de maior peso molecular.

4.4 Caracterização dos catalisadores promovidos

Tendo em vista que o desempenho dos catalisadores 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ e 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi ligeiramente superior ao desempenho do catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ que apresentou desativação, os mesmos foram selecionados para a investigar o efeito da adição de potássio sobre as suas propriedades físicas, químicas e texturais.

4.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A fim de avaliar se a adição de K conduzia a alguma modificação das estruturas cristalinas, as diferentes amostras foram caracterizados por difratometria de raios X. A Figura 4.27 apresenta os difratogramas das amostras K-26 % (m/m) MoO_3/ARC e K-26 % (m/m) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para fins de comparação, os difratogramas das amostras 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ e 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram incluídos.

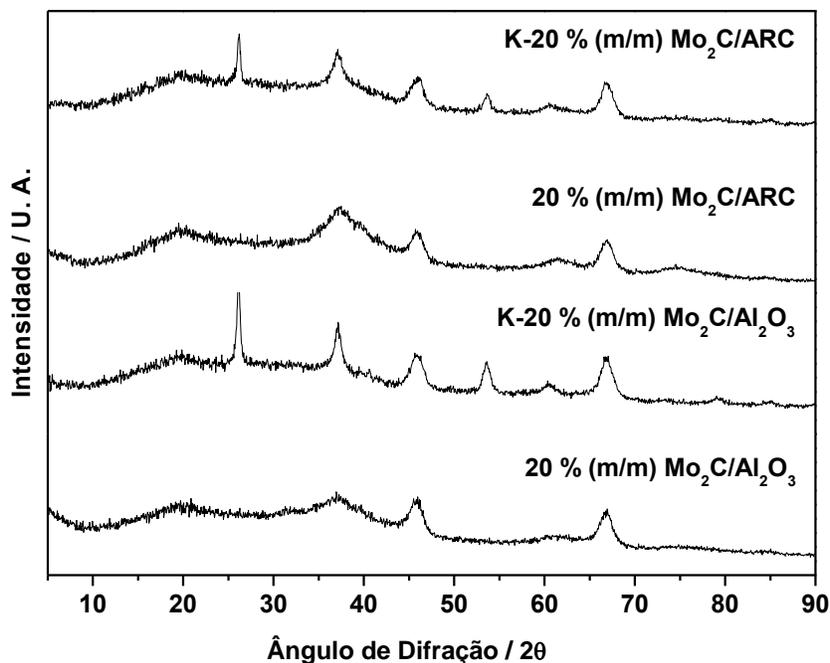
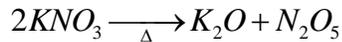


Figura 4.27 – Difratomogramas de raios X das amostras 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ e K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$.

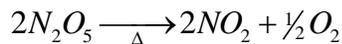
O difratograma da amostra 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta picos bem definidos característicos da estrutura γ -alumina. Após a promoção com K, foram observados os picos relativos ao óxido MoO_2 localizados em 26° e 54° mas não os picos referentes ao sal contendo o K, possivelmente devido ao baixo teor adicionado (1 % (m/m) K_2O)

O mesmo ocorreu com a amostra 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$. O difratograma da amostra 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ pode ser observado na Figura 4.27 e apresenta apenas a estrutura γ -alumina. Após a promoção do catalisador com K, podem ser observados os picos relativos ao óxido MoO_2 .

A presença de MoO_2 observada nos difratogramas dos dois catalisadores promovidos pode ser explicada considerando que a sua formação pode ter ocorrido durante a etapa de calcinação em inerte efetivada para promover a decomposição do sal contendo o K. De fato, a decomposição do sal utilizado como fonte de K ocorre segundo as Equações 4.2 e 4.3.



Equação 4.2



Equação 4.3

Pela Equação 4.3 pode-se perceber que a decomposição do N_2O_5 produz O_2 , que na temperatura de calcinação empregada pode ter levado à oxidação do β - Mo_2C e formação do MoO_2 , conforme identificado no DRX (Figura 4.27).

4.4.2 Carburação das amostras promovidas

Após a adição de K às amostras 20 % (m/m) Mo_2C/ARC e 20 % (m/m) Mo_2C/Al_2O_3 nas formas passivadas foi feito um TPC para determinar suas temperaturas de recarburação. Anteriormente ao TPC as amostras foram submetidas a um pré-tratamento que consistiu em elevar a temperatura até 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 2 h e utilizando uma vazão de 100 mL min^{-1} de He. A etapa de pré-tratamento com He teve por objetivo remover os gases adsorvidos nas amostras e os gases presentes nas linhas da unidade experimental e que poderiam interferir ou mascarar os resultados.

A Figura 4.28 apresenta os perfis de formação de H_2O e CO observados durante a recarburação do catalisador K-20 % (m/m) Mo_2C/ARC .

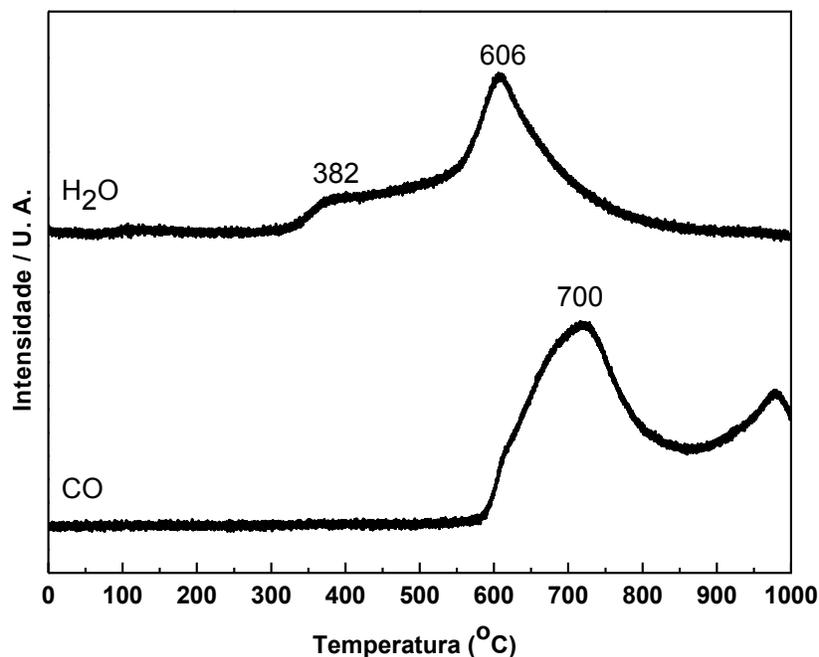


Figura 4.28 – Perfis de formação de H₂O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante a recarburização do catalisador passivado K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC.

Da Figura 4.28 pode-se observar que o perfil de formação de H₂O apresenta a formação de um ombro em 382 °C associado à redução de espécies Moⁿ⁺ (n > 4) superficiais que se formaram durante a etapa de passivação. O segundo pico de formação de H₂O, verificado na Figura 4.28, está localizado em 606 °C e ocorre de forma simultânea à formação de CO estando relacionados às etapas de redução e carburação do MoO₂, respectivamente. O pico de formação de CO apresentou um máximo a 700 °C, representando a etapa de formação do carbetto, permitindo concluir que a temperatura de carburação não foi alterada com a adição do promotor (K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC).

A Figura 4.29 mostra os perfis de formação de H₂O e CO observados durante a recarburização da amostra K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ e, como no caso anterior, também se observa que o perfil de formação de H₂O apresenta a formação de um ombro em 391 °C associado à redução de espécies superficiais Moⁿ⁺ (n > 4) formadas durante as etapas de secagem e decomposição do sal de potássio. O segundo pico de formação de H₂O com máximo localizado em 654 °C está relacionado à redução e carburação simultâneas do MoO₂, já que foi verificada a formação de um pico do íon 28 (CO) com máximo a 664 °C.

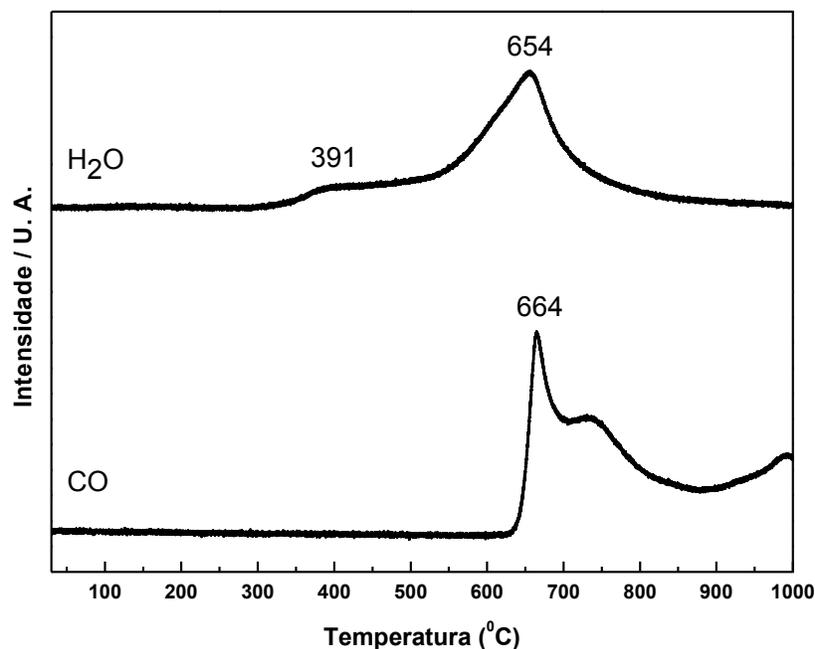


Figura 4.29 – Perfis de formação de H₂O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante a recarburização do catalisador passivado K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃.

Esses resultados permitem concluir que a adição do promotor nos catalisadores não alterou as temperaturas de carburização, sendo de 700 °C para o catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC e de 650 °C para o catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃.

4.4.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 4.30 apresenta os difratogramas das amostras K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC e K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ recarburadas até 1000 °C e é possível observar claramente os picos de difração referentes ao β-Mo₂C localizados em 34,6°, 37,5°, 40°, 62° e 74,4°.

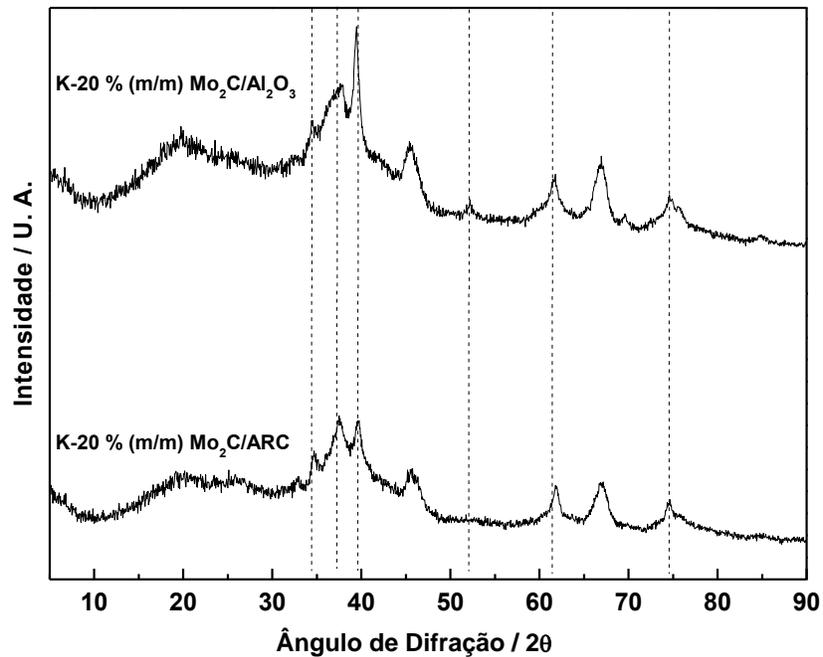


Figura 4.30 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores promovidos K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ e K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após o TPC até 1000 °C.

4.4.4 Fisissorção de N_2

A Tabela 4.4 mostra os valores de área específica obtidos para os catalisadores promovidos e submetidos a recarburação. Para fins de comparação, os valores de área específica dos catalisadores antes da promoção foram incluídos.

Tabela 4.4 – Valores de área específica (S_g) dos catalisadores promovidos por K. Para fins de comparação, os valores referentes aos catalisadores não promovidos foram incluídos.

Amostra	S_g ($m^2 g_{cat}^{-1}$)
20 % (m/m) Mo_2C/ARC carburado a 700°C por 2h	161
K-20 % (m/m) Mo_2C/ARC recarburado a 700°C por 2h	108
20 % (m/m) Mo_2C/Al_2O_3 carburado a 650°C por 2h	146
K-20 % (m/m) Mo_2C/Al_2O_3 recarburado a 650°C por 2h	137

Da Tabela 4.4 pode-se verificar que os catalisadores promovidos apresentaram valores de área específica menores após as etapas de adição de K e recarburção. Considerando que a promoção levou à formação de catalisadores contendo cerca de 1 % (m/m) de K_2O , seria esperado que ocorresse uma pequena diminuição dos valores de área específica dos mesmos. Contudo, a redução da área específica mostrou-se mais acentuada, indicando que pode ter ocorrido o entupimento e/ou bloqueio dos poros durante a etapa de impregnação do potássio.

4.4.5 Difractometria de Raios X (DRX)

Foram realizadas análises de DRX dos catalisadores promovidos e recarburados a 650 °C / 2 h e a 700 °C / 2 h e os resultados podem ser vistos na Figura 4.31.

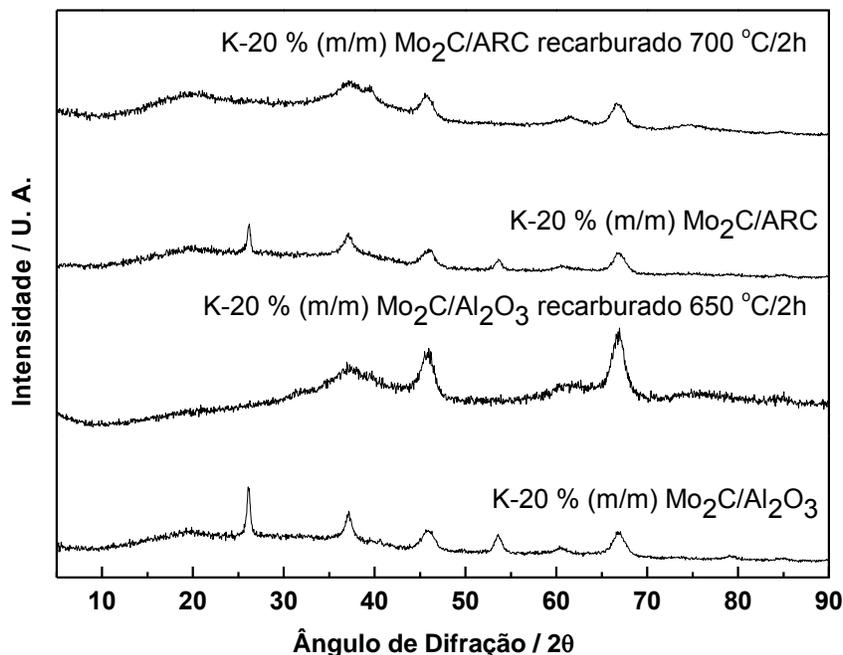


Figura 4.31 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC recarburado a 700 °C / 2 h e K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ recarburado a 650 °C / 2 h. Para fins de comparação, os difratogramas das amostras 20 % (m/m) Mo₂C/ARC e 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ foram incluídos.

Na Figura 4.31 não é possível observar nenhum dos picos de difração referentes ao β -Mo₂C em nenhuma das amostras recarburadas a 650 °C / 2 h (Al₂O₃) e 700 °C / 2 h (ARC), indicando que o β -Mo₂C ou se encontra altamente disperso na superfície dos suportes e com tamanho de cristalito inferior ao do limite de detecção do aparelho ou na forma amorfa. Da mesma forma que com os catalisadores não promovidos, é possível afirmar que a formação do β -Mo₂C ocorreu já que se observou a formação de CO durante o TPC (Seção 4.4.2).

4.4.6 Quimissorção de CO

Logo após a etapa de fisissorção de N₂, as amostras promovidas foram submetidas à análise de quimissorção de CO sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores de quimissorção de CO ($\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$) das amostras de catalisadores promovidos. Para fins de comparação, os valores obtidos para as amostras não promovidas foram incluídos.

Amostra	CO_{total} ($\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$)
20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ carburado a 700°C por 2h	82
K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ carburado a 700°C por 2h	44
20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ carburado a 650°C por 2h	120
K-20% (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ carburado a 650°C por 2h	45

Da análise dos dados da Tabela 4.5 observa-se que houve uma diminuição no valor de quimissorção das amostras promovidas em relação às de partida, indicando uma redução do número de sítios ativos de 46 % para o catalisador K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ e de 63 % para o catalisador K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em relação às amostras promovidas.

A razão para a diminuição do número de sítios ativos após a adição do potássio pode estar associada à localização do K_2O na superfície do catalisador já que o mesmo pode ter sido incorporado segundo uma das três possibilidades representadas esquematicamente na Figura 4.32.

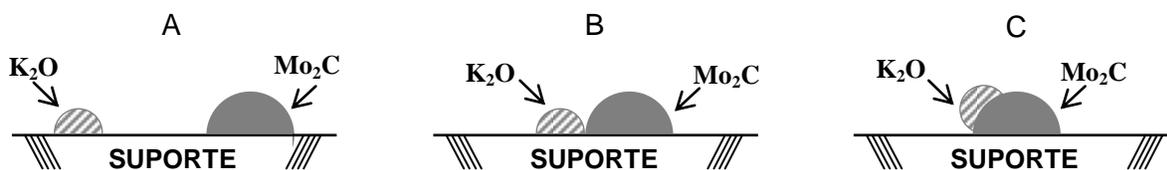


Figura 4.32 – Representação da localização do potássio na superfície dos catalisadores passivados e recarburados: longe das partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (A), na proximidade das partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (B) ou sobre as partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (C).

As partículas de potássio podem se depositar na superfície do catalisador afastadas das partículas de β - Mo_2C (A), próximas às partículas de carvão mas sem recobri-lo (B) ou exatamente em cima do carvão, recobrindo-o parcial ou totalmente, dependendo do tamanho das partículas (C). Enquanto que nos dois primeiros casos seria esperado que o valor de quimissorção de CO não sofresse alterações significativas, no último caso poderia haver uma diminuição dos valores.

De acordo com os resultados da Tabela 4.5 observa-se que ocorreram diminuições de 46 % e 63 % nos valores de quimissorção de CO dos catalisadores K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ e K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Portanto, esses resultados sugerem que pode ter ocorrido um recobrimento e/ou bloqueio dos sítios ativos pelas partículas de potássio.

4.4.7 Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD de CO)

Após as etapas de fisissorção de N_2 e quimissorção de CO, o TPD de CO dos catalisadores promovidos com potássio foi realizado, sendo os resultados obtidos apresentados nas Figuras 4.33 e 4.34.

Verifica-se na Figura 4.33 que o perfil de dessorção da amostra K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ é muito diferente do obtido para a amostra sem o promotor e apresentando um máximo de dessorção CO a 101 °C, enquanto que na amostra não promovida esse pico estava localizado a 115 °C. No entanto, quando se comparam os perfis de dessorção de CO das amostras K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ e 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$, a característica mais marcante é aquela associada à supressão dos picos localizados em 150 °C e 213 °C na amostra não promovida. Considerando como verdadeira a hipótese levantada de que as partículas de potássio se depositam preferencialmente sobre as partículas de β - Mo_2C , então pode-se supor que a deposição do potássio ocorre preferencialmente sobre os sítios relacionados à dessorção de CO a 150 °C e 213 °C, os mais fortes. Se essa hipótese for verdadeira, então os valores de conversão de CO das amostras promovidas e não promovidas deveriam ser semelhantes.

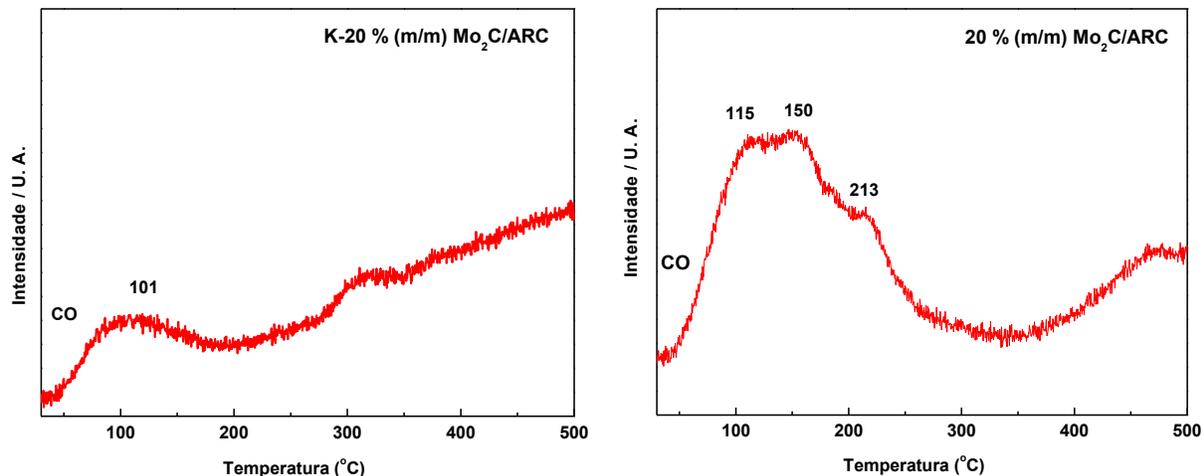


Figura 4.33 – Perfil de dessorção de CO durante o TPD de CO do catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC. Para fins de comparação, o perfil do catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/ARC foi incluído.

Um efeito semelhante é observado para as amostras suportadas em Al₂O₃, K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ e 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃, conforme verificado na Figura 4.34. Neste caso, a adição do potássio não só conduziu a uma diminuição da intensidade do pico de dessorção, mas também a um deslocamento da temperatura máxima de dessorção de CO de 101 °C para 75 °C. Este resultado indica que a incorporação de potássio além de conduzir a um recobrimento e/ou bloqueio dos sítios ativos do β-Mo₂C, verificado pela diminuição nos valores de quimissorção de CO, também provocou uma alteração na sua natureza.

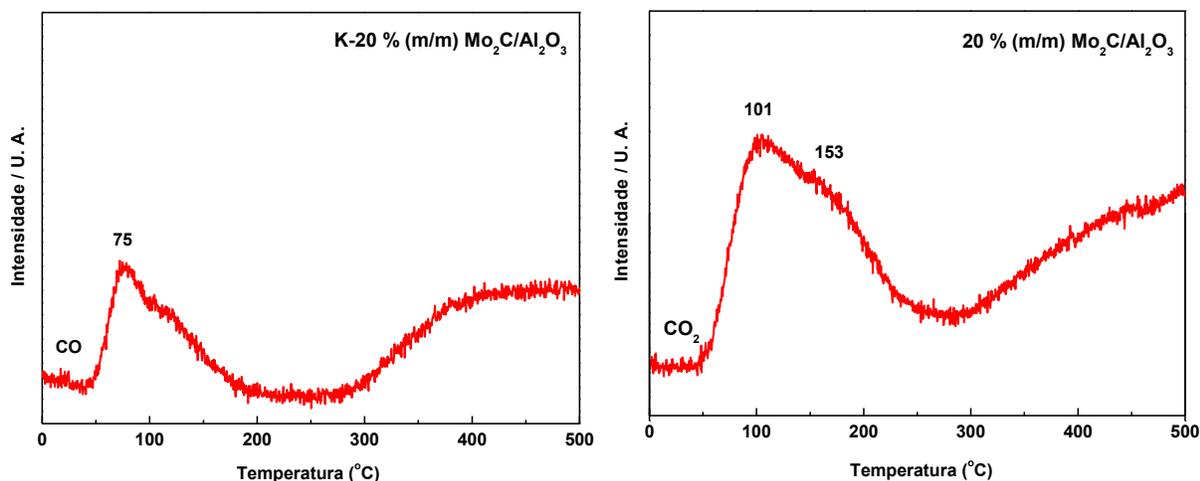


Figura 4.34 – Perfis de dessorção de CO durante o TPD de CO do catalisador K-20 % Mo₂C/Al₂O₃. Para fins de comparação, o perfil do catalisador 20 % Mo₂C/Al₂O₃ foi incluído.

A melhor maneira de se comprovar a hipótese de recobrimento e/ou bloqueio das partículas de β -Mo₂C pelas partículas de potássio seria estudar os catalisadores empregando a espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), de modo a avaliar a concentração atômica superficial de β -Mo₂C e potássio nas amostras. Infelizmente, não foi possível caracterizar as amostras empregando essa técnica a qual permitiria não só determinar a concentração elementar superficial (confirmando ou não o recobrimento do β -Mo₂C) mas também a modificação da natureza dos sites (verificado pelas modificações na energia de ligação do Mo).

4.8 Avaliação catalítica

4.8.1 Avaliação catalítica empregando a amostra K-20% (m/m) Mo₂C/Al₂O₃

A Figura 4.35 apresenta os resultados de conversão de CO (%) em função do tempo de reação, obtidos para a SFT utilizando o catalisador promovido K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃.

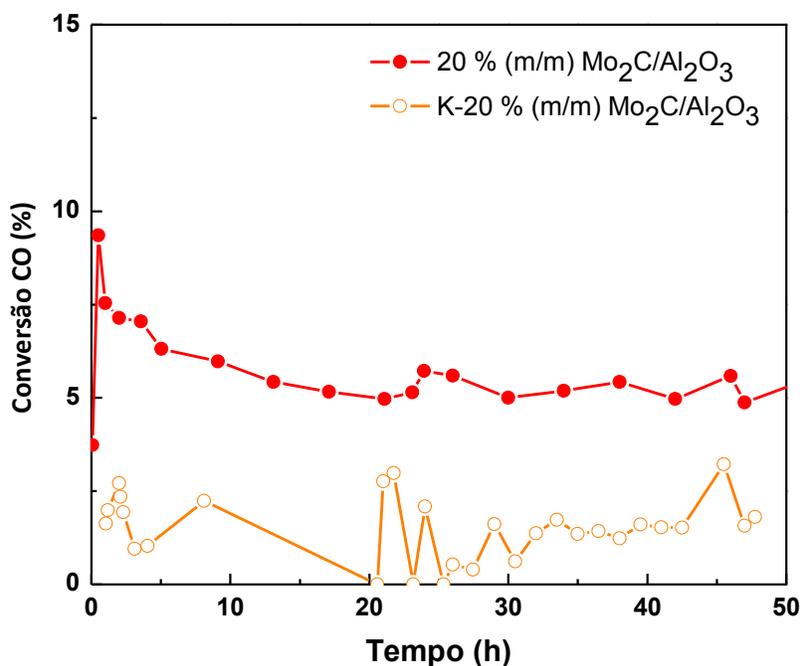


Figura 4.35 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h), para o catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ (○) (P = 10 atm e T = 250 °C). Para fins de comparação, os dados obtidos para o catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ (●) foram adicionados.

A promoção do catalisador 20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ com K, levou a uma diminuição da conversão de CO em relação ao catalisador não promovido, ficando próximo do limite de sensibilidade do equipamento.

De fato, os baixos valores de quimissorção de CO obtidos para o catalisador promovido K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ na seção 4.4.6 corroboram os resultados verificados para a baixa atividade deste catalisador. Adicionalmente, estes resultados estão de acordo com o reportado por WU *et al.* (2013), que mostraram que a promoção de catalisadores a base de carbetos promovidos por K conduziu a uma diminuição da atividade na reação de FT.

A Figura 4.36 e apresenta a distribuição de produtos obtida para o catalisador promovido K-20 % (mm) Mo₂C/Al₂O₃.

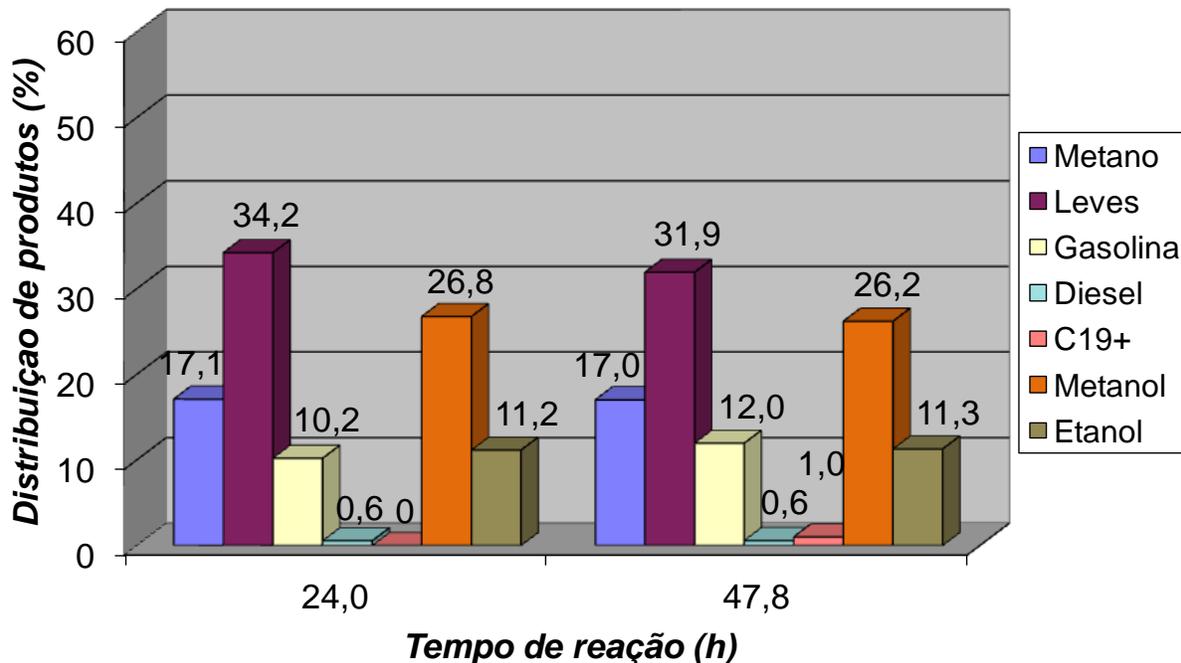


Figura 4.36 – Distribuição de produtos o catalisador K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em 24,0 h ($X_{\text{CO}} = 2,1$ %) e 47,8 h ($X_{\text{CO}} = 1,8$ %) durante a síntese de FT a 10 atm e 250°C.

Apesar da diferença entre as conversões de CO obtidas para os catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e K-20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a promoção do catalisador levou à formação de alcoóis, o que antes da adição do promotor não ocorria, mas não levou à formação de DME, estando de acordo com o grande deslocamento do máximo de dessorção de CO e a modificação na natureza dos sítios ativos observados anteriormente. Além disso, esses resultados estão de acordo com o reportado por WU *et al.* (2013) que verificaram o aumento da produção de alcoóis após a adição do promotor e a diminuição da produção de hidrocarbonetos.

Com o objetivo de avaliar a real atividade dos sítios ativos do catalisador a taxa de reação ($-r_A$) e o TOF em 24 e 48 h de reação foram calculados e podem ser vistos na Tabela 4.6. Apesar de ter sido observada uma queda nos valores da taxa de reação com a promoção do catalisador, o TOF do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ suportado em Al_2O_3 não variou após a promoção com potássio, o que pode indicar que a incorporação do promotor pode de ter causado um efeito de impedimento estérico, conduzindo a uma diminuição conversão, mas não um efeito eletrônico entre a fase ativa e o K_2O .

Tabela 4.6 – Valores de taxa de reação ($-r_A$) e TOF em 24 h e 48 h de reação do catalisador promovido K-20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para fins de comparação, os valores obtidos para a amostra não promovida 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram incluídos.

Amostra	$-r_A$ ($\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$)		TOF (min^{-1})	
	24 h	48 h	24 h	48 h
20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$8,06 \times 10^{-5}$	$6,45 \times 10^{-5}$	0,67	0,54
K - 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$2,97 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-5}$	0,66	0,57

4.8.2 Avaliação catalítica empregando a amostra K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$

A Figura 4.37 apresenta os resultados de conversão de CO ao longo do tempo de reação, obtidos para o catalisador promovido K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ na SFT.

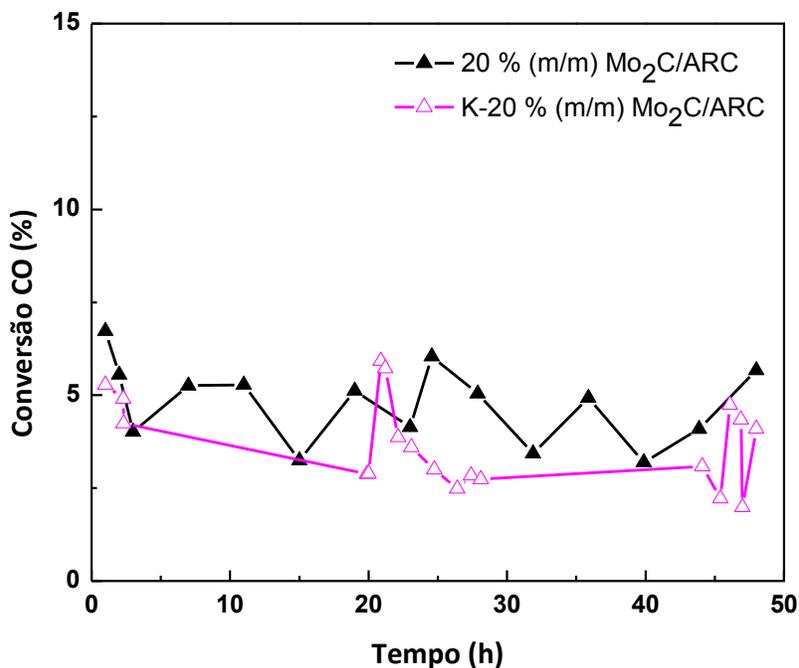


Figura 4.37 – Conversão de CO (%) em função do tempo de reação (h), para o catalisador K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ (Δ) ($P = 10$ atm e $T = 250$ °C). Para fins de comparação, os dados obtidos para o catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ (\blacktriangle) foram adicionados.

Pode-se verificar que após a adição do promotor ao carvão suportado na ARC houve uma ligeira diminuição da atividade do catalisador. Essa diminuição foi menor do que a verificada para o carvão suportado na γ -alumina. Esse resultado está de acordo com os resultados de quimissorção de CO reportados na Seção 4.4.6 que sugerem que os sítios ativos do catalisador suportado na ARC podem ter sido menos recobertos e/ou bloqueados pelas partículas de potássio já que, de fato, a ARC possui um valor de área específica superior ao da γ -alumina utilizada para sua síntese e, dessa maneira, parte do potássio pode ter sido depositado na ARC.

A distribuição de produtos obtida utilizando o catalisador K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ é apresentada na Figura 4.38, onde se verifica que o catalisador promovido K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ produziu menor quantidade de metano e hidrocarbonetos leves quando comparado com o catalisador não promovido 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$. A produção de gasolina aumentou com a adição do promotor, atingindo valores equivalentes ao catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que apresentou a maior produção de gasolina dentre todos os catalisadores testados.

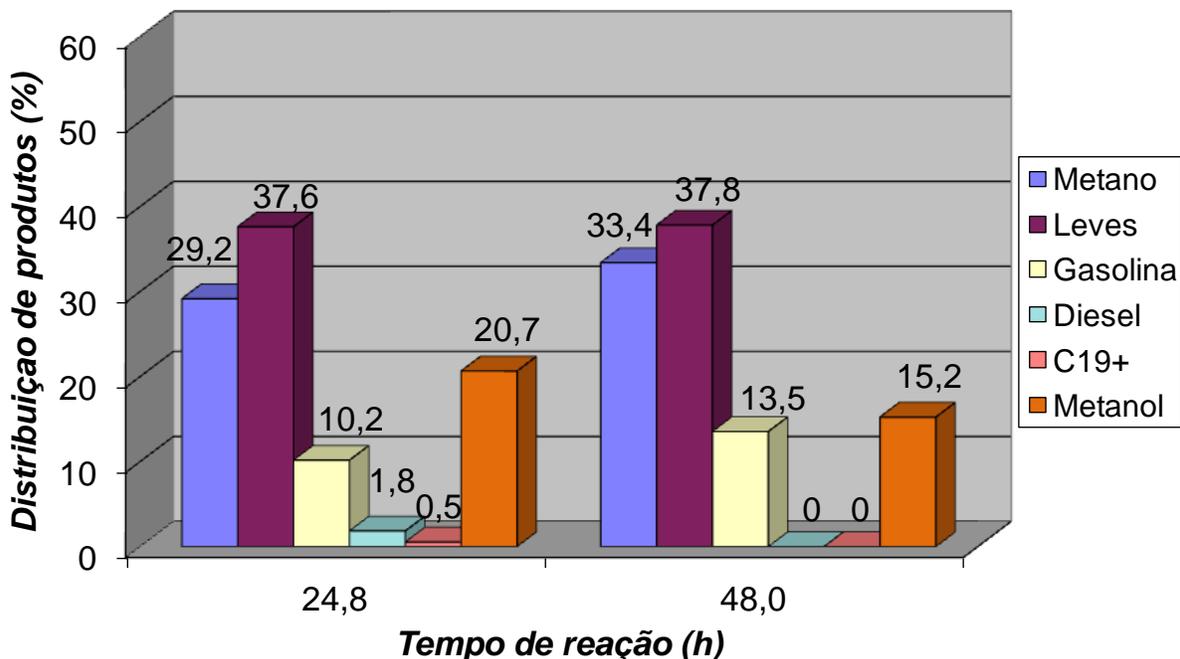


Figura 4.38 – Distribuição de produtos para o catalisador K-20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ em 24,8 h ($X_{\text{CO}} = 3,6\%$) e 48,0 h ($X_{\text{CO}} = 4,1\%$) durante a SFT a 10 atm e 250°C.

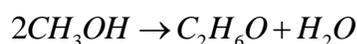
Além disso, apesar de não ter sido verificada a produção de DME, metanol foi produzido ao longo das 48 h de reação.

A taxa de reação ($-r_A$) e o TOF em 24 e 48 h de reação foram calculados e podem ser vistos na Tabela 4.7. Assim como observado para o β -Mo₂C/Al₂O₃, verificou-se uma diminuição do valor da taxa de reação com a promoção do catalisador. Entretanto, o TOF em 24 h de reação do K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC não variou após a incorporação do potássio, o que sugere que além do efeito geométrico (bloqueio dos sítios ativos) provavelmente não ocorreu nenhum efeito eletrônico entre o β -Mo₂C e o K₂O.

Tabela 4.7 – Valores de taxa de reação ($-r_A$) e TOF em 24 h e 48 h de reação do catalisador promovido K-20 % Mo₂C/ARC. Para fins de comparação, os valores obtidos para a amostra não promovida 20 % Mo₂C/ARC foram incluídos.

Amostra	$-r_A$ (mol min ⁻¹ g ⁻¹)		TOF (min ⁻¹)	
	24 h	48 h	24 h	48 h
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC	8,49x10 ⁻⁵	7,98x10 ⁻⁵	1,03	0,97
K - 20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC	4,29x10 ⁻⁵	5,82x10 ⁻⁵	0,98	1,32

De fato, o DME é produzido a partir da reação de CH₃OH em sítios ácidos de acordo com a Equação 4.4.



Equação 4.4

Portanto, uma hipótese possível é a de que parte do K₂O incorporado ao β -Mo₂C/ARC pode ter neutralizado os sítios ácidos presentes na superfície.

4.8.3 Distribuição de Anderson-Schulz-Flory

A probabilidade de crescimento de cadeia (α) dos catalisadores promovidos foi calculada segundo a distribuição de produtos obtida em 24 h de reação e pode vista na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Probabilidade de crescimento de cadeia (α) obtida para cada catalisador promovido em 24 h de reação ($P = 10$ atm e $T = 250$ °C). Para fins de comparação, os valores obtidos para os catalisadores não promovidos foram incluídos.

Amostra	α
K-20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ carburado a 650 °C / 2 h	0,43
20 % (m/m) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ carburado a 650 °C / 2 h	0,53
K-20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C / 2 h	0,49
20 % (m/m) Mo ₂ C/ARC carburado a 700 °C / 2 h	0,49

De uma maneira geral, os valores da probabilidade de crescimento de cadeia mantiveram-se praticamente constantes após a promoção dos catalisadores considerando os erros experimentais. Contudo, vale a pena destacar que o valor da probabilidade de crescimento de cadeia obtido para o catalisador passivado K-20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃ mostrou-se levemente inferior tanto ao calculado para o catalisador antes da promoção (20 % (m/m) Mo₂C/Al₂O₃) quanto ao calculado para o K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC devido à elevada produção de metanol e etanol.

Apesar de não ter sido observada a produção de DME para o catalisador K-20 % (m/m) Mo₂C/ARC, o valor da probabilidade de crescimento de cadeia não foi alterado após a promoção do mesmo pois foi observada a produção de metanol.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos e apresentados no Capítulo 4 desta dissertação, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- O pré-tratamento térmico para decomposição do sal contendo o Mo na amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$ não interfere na T_{final} de formação do catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$. Os resultados de TPC da amostra $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{ARC}$ (Seções 4.2.2.1 e 4.2.2.2) mostraram que os perfis de formação de H_2O obtidos são idênticos tanto no caso em que o pré-tratamento térmico da amostra foi realizado quanto no caso em que não foi;
- O suporte influencia o desempenho catalítico do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ na SFT a 250 °C e 10 atm, visto que as diferentes interações entre a fase ativa e o suporte levaram à distribuições de produtos distintas. Embora os valores de conversão de CO obtidos nos testes catalíticos sejam muito similares para os três catalisadores, os produtos obtidos em isoconversão (24 h) foram diferentes para as três amostras testadas: enquanto que a amostra 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ARC}$ apresentou maior produção de leves e DME, a amostra 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produziu mais gasolina e diesel e a amostra 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ produziu mais metano (indesejável na SFT);
- A promoção com potássio influencia o desempenho dos catalisadores quando aplicados na SFT a 250 °C e 10 atm, alterando a natureza dos sítios ativos dos catalisadores suportados em ARC e γ -alumina. Esse efeito resultou na formação de alcoóis, o que antes da promoção não ocorria.

Tendo em vista os resultados obtidos nessa dissertação e a necessidade de desenvolver novos catalisadores para produção de combustíveis ou produtos de interesse industrial, para trabalhos futuros sugere-se:

- Empregar outras fases ativas como, por exemplo, carbeto de tungstênio ou vanádio, cobalto e ferro suportados em ARC para avaliar a influência do suporte no desempenho catalítico dos catalisadores;
- Caracterizar os catalisadores promovidos utilizados nessa dissertação por espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e TPD de NH_3 de modo a avaliar a inserção das partículas de potássio na superfície do catalisador, comprovando a hipótese de recobrimento e/ou bloqueio dos sítios ativos e a neutralização dos sítios ácidos;
- Variar o teor de K_2O na promoção dos catalisadores à base $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ de modo a avaliar a influência na performance dos mesmos;
- Utilizar outros metais alcalinos na promoção do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ como, por exemplo, Ba, Ca e Mg, de modo a avaliar a influência desses metais na performance das amostras.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADESINA, A. A., 1996, "Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs", **Applied Catalysis A: General**, v. 138, pp. 345-367.
- AL-MEGREN, H., XIAO, T., ALKINAMY, M., *et al.*, 2013, "High alcohol synthesis (HAS) from syngas over supported molybdenum carbide catalysts", **Applied Petrochemical Research**, n. 3, pp. 71-77.
- ALVARENGA, C. M., 2013, *Alumina Recoberta com Carbono como Suporte de Catalisadores em reações de HDS*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ARMOR, J. N., 1999, "The multiple roles for catalysis in the production of H₂", **Applied Catalysis A**, v. 176, pp. 159-176.
- BIARDI, G., BALDI, G., 1999, "Three-phase catalytic reactors", **Catalysis Today**, v. 52, pp. 223-234.
- CHOI, G.N., KRAMER, S. J., TAM, S. T., *et al.*, 1997, *Design/ economics of a once-through natural gas based Fischer-Tropsch plant with power co-production, in Coal liquefaction and solid fuels*. Pittsburgh.
- DA SILVA, V. T., SCHMAL, M., OYAMA, S. T., 1996, "Niobium Carbide Synthesis from Niobium Oxide: Study of the Synthesis Conditions, Kinetics, and Solid-State Transformation Mechanism", **Journal of Solid State Chemistry**, v. 123, n.1, pp. 168-182.
- DE LA OSA, A. R., DE LUCAS, A., DÍAZ-MAROTO, J., *et al.*, 2012, "FTS fuels production over different Co/SiC catalysts", **Catalysis Today**, v. 187, pp. 173-182.
- DE LA OSA, A. R., DE LUCAS, A., SÁNCHEZ-SILVA, L., *et al.*, 2012, "Performing the Best composition of supported Co/SiC catalyst for selective FTS diesel production", **Fuel**, v. 95, pp. 587-598. (2 artigos) Ref Bibliográfica p 21

- DETWILER (2013), Forbes. Disponível em: <http://www.forbes.com/sites/peterdetwiler/2013/01/17/gas-to-liquids-plants-no-longer-exclusive-to-larger-players/>. Acesso em: 06 de fevereiro de 2014.
- DUCHET, J. C., VAN OERS, E. M., de BEER, V. H. J., *et al.*, 1983, "Carbon-supported sulfide catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 80, pp. 386-402.
- FANG, K., LI, D., LIN, M., *et al.*, 2009, "A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas", **Catalysis Today**, v. 147, pp. 133-138.
- FEITOSA, L. F., 2011, *Síntese e Avaliação Catalítica de Carbeto de Tungstênio (W₂C) para a Reação de HDS*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FIGUEIREDO, J. L. & PEREIRA, M. F. R., 2010, "The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons", **Catalysis Today**, v. 150, pp. 2-7.
- FU, T., JIANG, Y., LV, J., *et al.*, 2013, "Effect of carbon support on Fischer-Tropsch synthesis activity and product distribution over Co-based catalysts", **Fuel Processing Technology**, v. 110, pp. 141-149.
- GLEBOV, L. S., GLIGER, G. A., 1994, "The molecular weight distribution of the products of the Fischer-Tropsch synthesis", **Russian Chemical Reviews**, v. 63, n. 2, pp. 185-195.
- GOMES, A. L., NUNES, M. H. O., DA SILVA, V. T., *et al.*, 2004, "Thiophene hydrodesulfurization using β -Mo₂C/MCM-41 as catalyst", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, n. 2, pp. 2432-2440.
- GRIBOVAL-CONSTANT, A., GIRAUDON, J.-M., LECLERCQ, G., *et al.*, 2004, "Catalytic behavior of cobalt or ruthenium supported molybdenum carbide catalysts for FT reaction", **Applied Catalysis A: General**, v. 260, pp. 35-45.
- HIGMAN, C., VAN DER BURGT, M., 2003, *Gasification*. Massachusetts, Elsevier.
- HAMELINCK, C. N., *et al.*, 2003, *Production of FT transportation fuels from biomass; Technical options, process analysis and optimization and development potential*, Utrecht University, Netherlands.
- KROSCWITZ, I., HOWE-GRANT, M., KIRK-OTHMER, 1996, *Encyclopedia of chemical technology*. 4th ed. New York, Wiley & Sons.

- KLASS, D.L., 1998, *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. 1st ed. San Diego, Academic Press.
- LACROIX, M., DREIBINE, L., TYMOWSKI, B., *et al.*, 2011, "Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer-Tropsch synthesis catalyst", **Applied Catalysis A: General**, v. 397, pp. 62-72.
- LEVY, R. B., BOUDART, M., 1973, "Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis", **Science**, v. 181, pp. 547-549.
- LIN, L., LIN, W., WANG, P., *et al.*, 2004, "Uniform Carbon-covered Alumina Synthesized by Pyrolysis of Sucrose/ γ -Al₂O₃", **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 10, pp. 1179-1181.
- LI, L., WEI, L., PEI, W., *et al.*, 2004, "Uniform Carbon-covered Alumina Synthesized by Pyrolysis of Sucrose / γ -Al₂O₃", **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 20, pp. 1179-1181.
- LIN, L., LIN, W., ZHU, X. Y., *et al.*, 2005, "Uniformly Carbon-Covered Alumina and Its Surface Characteristics", **Langmuir**, v. 21, pp. 5040-5046.
- LIU, Y., EDOUARD, D., NGUYEN, L. D., *et al.*, 2013, "High performance structured platelet milli-reactor filled with supported cobalt open cell SiC foam catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis", **Chemical Engineering Journal**, v. 222, pp. 265-273.
- MEDFORD, A. J., VOJVODIC, A., STUDDT, F., *et al.*, 2012, "Elementary steps of syngas reactions on Mo₂C(001): Adsorption thermochemistry and bond dissociation", **Journal of Catalysis**, v. 290, pp. 108-117.
- MOHANDAS, J. C., GNANAMANI, M. K., JACOBS, G., *et al.*, 2011, "Fischer-Tropsch Synthesis: Characterization and Reaction Testing of Cobalt Carbide", **American Chemical Society: Catalysis**, v. 11, n. 1, pp. 1581-1588.
- OPEP, Annual Statistical Bulletin 2013. Disponível em: <
http://www.opec.org/opec_web/flipbook/ASB2013/ASB2013.html>. Acesso em: 05 de janeiro de 2014.
- OYAMA, S. T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", **Catalysis Today**, v. 15, pp. 179-200.

- OYAMA, S. T., 1996, "Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides". In: Oyama S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, chapter 1, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.
- SHARANDA, L. F., BABICH, I. V., PLYUTO, Y. V., 2010, "Chemical Design of Carbon-coated Al₂O₃ Nanoparticles", **Chemistry, Physics and Technology of Surface**, v. 3, n. 1, pp. 326-332.
- STEYNBERG, A. P., DRY, M. E., 2004, *Fischer-Tropsch Technology*. Amsterdam, Elsevier.
- SNEL, R., 1986, *The hydrogenation of carbon monoxide to alkenes: A critical review of theoretical consideration and process*. Pretoria.
- SOUSA, L. A., 2013, *Hidrotratamento de óleo de girassol e ácidos graxos empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- USHIMA, A.H., 2006, *Biomassa-Geração de gás de síntese*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo.
- VESSIA, O., 2005, *Biofuels from lignocellulosic material – In the Norwegian context 2010 – Technology, Potential and Costs*, Norwegian University of Science and Technology – NTCU, Trondheim, Norway.
- VISSERS, J. P. R., MERCX, F. P. M., BOUWENS, S. M. A. M., *et al.*, 1988, "Carbon Covered Alumina as a Support for Sulfide Catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 114, pp. 291-302.
- VO, D.-V., ADESINA, A. A., 2011, "Fischer-Tropsch synthesis over alumina-supported molybdenum carbide catalyst", **Applied Catalysis A: General**, v. 399, pp. 221-232.
- VO, D.-V., NGUYEN, T.-H., KENNEDY, E. M., *et al.*, 2011, "Fischer-Tropsch synthesis: Effect of promoter type on alumina-supported Mo carbide catalyst", **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, pp. 450-459.

- VO, D.-V., ADESINA, A. A., 2011, "Kinetics of the carbothermal synthesis of Mo carbide catalyst supported on various semiconductor oxides", **Fuel Processing Technology**, v. 92, pp. 1249-1260.
- VO, D.-V., ARCOTUMAPATHY, V., ABDULLAH, B., *et al.*, 2012, "Evaluation of Ba-promoted Mo carbide catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 7, pp. 1358-1363.
- VO, D.-V., ADESINA, A. A., 2012, "A potassium-promoted Mo carbide catalyst system for hydrocarbon synthesis", **Catalysis, Science and Technology**, v. 2, pp. 2066-2076.
- VO, D.-V., ADESINA, A. A., 2013, "Non-linear ASF product distribution over alkaline-earth promoted molybdenum carbide catalyst for hydrocarbon synthesis", **Catalysis Today**, v. 214, pp. 42-49.
- ZHANG, A., ZHU, A., CHEN, B., *et al.*, 2011, "In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane", **Catalysis Communications**, v. 12, pp. 803-807.
- WAN, H., WU, B., ZHANG, C., *et al.*, "Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis", **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 283, pp. 33-39, 2008.
- WANG, N., FANG, K., JIANG, D., *et al.*, 2010, "Iron carbide promoted K/ β -Mo₂C for higher alcohols synthesis", **Catalysis Today**, v. 158, pp. 241-245.
- WOO, H. C., PARK, K. Y., KIM, Y. G., *et al.*, 1991, "Mixed alcohol synthesis from carbon monoxide and dihydrogen over potassium-promoted molybdenum carbide catalysts" **Applied Catalysis**, v. 75, pp. 267-280.
- WU, Q., CHRISTENSEN, J. M., CHIARELLO, G. L., *et al.*, 2013, "Supported molybdenum carbide for higher alcohol synthesis from syngas", **Catalysis Today**, v. 215, pp. 162-168.
- YIN, K., SHOU, H., FERRARI, D., *et al.*, 2013, "Influence of Cobalt on Rubidium-Promoted Alumina-Supported Molybdenum Carbide Catalyst for Higher Alcohol Synthesis from syngas", **Topics in Catalysis**, v. 56, pp. 1740-1751.

YORK, A. P. E., CLARIDGE, J. B., BRUNGS, A. J., *et al.*, 1997, "Molybdenum and tungsten carbide as catalysts for the conversion of methane to synthesis gas using stoichiometric feedstocks", **Chemical Communications**, v. 1, pp. 39-40.

YU, L., LIU, X., FANG, Y., *et al.*, 2013, "Highly active Co/SiC catalyst with controllable dispersion and reductibility for Fischer-Tropsch synthesis", **Fuel**, v. 112, pp. 483-488.

ANEXO A

Cálculo teórico para a formação de duas monocamadas na superfície da λ -alumina

A massa de sacarose empregada para formação de duas monocamadas na superfície da λ -alumina foi calculada considerando o raio de um átomo de carbono ($r_c = 9,1 \times 10^{-11}$ m). A área ocupada por um átomo de carbono pode ser calculada segundo a Equação A.1.

$$A_c = \pi \times r_c^2 \quad \text{Equação A.1}$$

Para formar uma monocamada teórica composta por átomos de carbono na superfície da λ -alumina ($S_g = 166 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é necessária uma quantidade de átomos calculada de acordo com a Equação A.2.

$$Q_c = \frac{S_g}{A_c} \quad \text{Equação A.2}$$

Portanto, a massa de sacarose utilizada para sintetizar a ARC com duas monocamadas teóricas de carbono pode ser calculada de acordo com a Equação A.3.

$$m\left(\frac{\text{g}_{sac}}{\text{g}_{alumina}}\right) = 2 \times \frac{MM_{sac}}{6,02 \times 10^{23} \times 12} \times Q_c \quad \text{Equação A.3}$$

ANEXO B

Fatores de resposta dos produtos analisados

Produto	Fator	Produto	Fator
Metano	0,97	C20	1
C2	1,02	C21	1
C3	0,93	C22	1
C4	1,09	C23	1
C5	1,01	C24	1
C6	1,03	C25	1
C7	1	C26	1
C8	0,97	Metanol	0,23
C9	0,98	Etanol	0,46
C10	0,98	Propanol	0,6
C11	1	Butanol	0,66
C12	1		
C13	1		
C14	1		
C15	1		
C16	1		
C17	1		
C18	1		
C19	1		