

# CATALISADORES BIMETÁLICOS PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Carlos Darlan Duarte de Souza

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

---

Dr<sup>a</sup>. Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, D.Sc.

---

Dr. Henrique Soares Cerqueira, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Lídia Chaloub Dieguez, D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Deborah Vargas César, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2007

SOUZA, CARLOS DARLAN DUARTE DE

Catalisadores Bimetálicos para Síntese de  
Fischer-Tropsch [Rio de Janeiro] 2007.

XII, 123 p. 29,7cm (COPPE/UFRJ, D. Sc.,  
Engenharia Química, 2007).

Tese - Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

- 1- Síntese de Fischer-Tropsch,
- 2- Caracterizações de catalisadores,
- 3- Catalisadores de cobalto.

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

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

## CATALISADORES BIMETÁLICOS PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Carlos Darlan Duarte de Souza

Outubro/2007

Orientador: Martin Schmal

Programa: Engenharia Química

Este trabalho teve como objetivo o estudo dos catalisadores de  $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$  e sistemas bimetálicos  $\text{Co-Pd/Nb}_2\text{O}_5$ , que foram preparados por impregnação seca, caracterizados e avaliados para síntese de Fischer-Tropsch.

Os testes da hidrogenação de  $\text{CO}$  *in situ* na análise de Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho (DRIFTS) são discutidos em conjunto com técnicas complementares de caracterização Difração de raios-X (DRX) e Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e investigar a taxa  $\text{H}_2/\text{CO}$  e o efeito da pressão total sobre a atividade e a seletividade do catalisador  $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$  em reações sob diferentes pressões (4-40 atm). A maior seletividade para hidrocarbonetos na faixa do diesel foi obtida sob pressão de reação de 20 atm.

Neste estudo, investigamos o desempenho dos sistemas bimetálicos  $\text{Co-Pd/Nb}_2\text{O}_5$  na reação de hidrogenação do  $\text{CO}$ , buscando explicar o efeito de um segundo metal sobre a seletividade, em comparação com os catalisadores  $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$  as mudanças na superfície com o efeito SMSI na atividade de metanação e crescimento da cadeia. A adição de metais nobres em catalisadores de cobalto suportados afeta também a atividade e seletividade de hidrogenação do  $\text{CO}$ , isto sugere que o promotor Pd parece realçar a redutibilidade das partículas de Co. Isto porque os metais nobres tornam-se uma fonte de *spillover* de hidrogênio para os óxidos de cobalto, por conseguinte promovendo a redução em baixas temperaturas.

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

## BIMETALLIC CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

Carlos Darlan Duarte de Souza

October / 2007

Advisor: Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

The aim of this work was to study Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts and bimetallic Co-Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems, which were prepared by incipient wetness impregnation, characterized, and evaluated in Fischer-Tropsch synthesis.

CO hydrogenation tests with in situ Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy analysis (DRIFT) data are discussed along with complementary characterizations X-ray Diffraction (XRD) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTM) techniques and investigate the H<sub>2</sub>/CO ratio and total pressure effect on the activity and selectivity for the Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst under different reaction pressure (4-40 atm). The selectivity toward diesel hydrocarbons achieves a maximum at reaction pressure of 20 atm.

In this study, we investigated the performance of the bimetallic Pd-Co/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems in CO hydrogenation reaction, in an attempt to explain the effect of a second metal on the product selectivity of Co-based catalysts compared to the Co/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems and the catalyst surface changes with the SMSI formation and destruction which decreases the methanation activity and the chain grown. The addition of noble metals to supported-cobalt catalyst has also affected the activity and selectivity of CO hydrogenation, it was suggested that the Pd promoter appears to enhance the reducibility of the particles of Co. This is because noble metals can activate hydrogen and become a source for hydrogen spillover to cobalt oxides, therefore promoting its reduction at lower temperature.

# ÍNDICE

Introdução.....	1
Revisão Bibliográfica.....	5
II.1 Histórico da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT).....	5
II.2 Síntese de Fischer-Tropsch .....	6
II.3 Catalisadores.....	10
II.4 Atividade dos catalisadores.....	11
II.5 Suporte.....	12
II.5.1 Óxido de Nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).....	14
II.5.1.1 Principais características e aplicações do óxido de Nióbio.....	16
II.5.1.1.1 Catalisadores.....	16
II.5.1.1.2 Óxido de Nióbio - Fase ativa.....	16
II.5.1.1.3 Nióbia como suporte.....	17
II.5.1.1.4 Efeito promotor.....	19
II.5.1.1.5 Catalisadores ácidos sólidos.....	20
II.5.2 Promotores.....	21
II.6 Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch.....	22
II.6.1 Mecanismo Via Carbetos.....	22
II.6.2 Mecanismo Hidroxicarbeno.....	24
II.6.3 Mecanismo de Inserção de CO.....	25
II.6.4 Mecanismo Alquenil.....	26
II.7 Cinética da Síntese de Fischer-Tropsch.....	27
II.8 Interação Metal-Suporte.....	30
II.9 Catalisadores de Cobalto.....	31

II.9.1 Efeito da Água na Reação.....	37
II.9.2 Performance e Seletividade.....	38
II.9.3 Distribuição Anderson-Schulz-Flory.....	42
II.10 Catalisadores Bimetálicos.....	46
II.10.1 Efeito Geométrico e Eletrônico.....	48
II.10.2 Atividade dos Catalisadores.....	50
<b>Materiais e Métodos.....</b>	<b>62</b>
III.1 Preparo dos Catalisadores.....	62
III.2 Caracterização dos Catalisadores.....	63
III.2.1 Área Superficial.....	63
III.2.2. Fluorescência de Raios X (FRX).....	64
III.2.3 Redução à temperatura programada (TPR).....	64
III.2.4 Difração de Raios X (DRX).....	64
III.2.5 Quimissorção de H <sub>2</sub> .....	65
III.2.6 Análise Termogravimétrica.....	66
III.2.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do IV com TF (DRIFTS).....	66
III.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.....	67
III.3 Testes Catalíticos.....	68
<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>70</b>
IV.1 Primeira Etapa: Preparo dos Catalisadores.....	70
IV.1.1 Fluorescência de Raios-x e Área Superficial BET.....	70
IV.1.2 Redução à temperatura programada (TPR).....	71
IV.1.3 Teste Catalítico.....	73
IV.2. Segunda Etapa: Preparação e Caracterização dos Catalisadores.....	75
IV.2.2 Redução à temperatura programada (TPR).....	75

IV.2.3 O Efeito da Pressão na Seletividade.....	78
IV.2.4 O Efeito da Razão H <sub>2</sub> /CO na Seletividade.....	79
IV.2.5 Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF).....	80
IV.2.6 Teste Catalítico de Longa Duração.....	83
IV.2.6.1 Balanço de Massa.....	84
III.2.7 Avaliação do Desempenho do Catalisador Bimetálico.....	88
IV.2.8 Quimissorção de Hidrogênio.....	92
IV.2.9 Difração de Raios-X (DRX).....	94
IV.2.10 Microscopia de Alta Resolução (HRTEM).....	98
IV.2.11 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do IV com TF (DRIFTS).....	102
Conclusões .....	107
Referências Bibliográficas.....	109

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma de produtos obtidos do gás de síntese.....	10
Figura 2 - Esquema de formação do suporte bimodal.....	13
Figura 3- Espécies de Nióbio na catálise heterogênea.....	16
Figura 4- Catalisador de Rh suportado em vários óxidos metálicos .....	19
Figura 5- Mecanismo alquil para síntese FT.....	23
Figura 6- Mecanismo Hidroxicarbeno.....	24
Figura 7- Mecanismo de Inserção de CO.....	25
Figura 8- Mecanismo Alquênil .....	26
Figura 9- Espectro de FTIR das espécies gasosas detectadas após interação do CO/H <sub>2</sub> (1:2) 0,86 atm; catalisador de Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a (a) 100°C; (b) 150°C; (c) 200°C; (d) 250°C; (e) 300°C; (f) 350°C e (g) 400°C.....	37
Figura 10- Distribuição de produtos em função do aumento de $\alpha$ .....	44
Figura 11- Esquema da distribuição ASF para os produtos da SFT.....	46
Figura 12- Perfil de dessorção do CO em função da temperatura na amostra Co <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> em presença de diferentes quantidades de Co.....	50
Figura 13- Exemplos de configurações dos aglomerados .....	58
Figura 14- Comparação Qualitativa dos EXAFS experimentais e com as simulações...58	
Figura 15- Espectros de XPS do Co 2p <sub>3/2</sub> das amostras Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Co-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59
Figura 16- Módulos da TF do espectro EXAFS da borda K do Co.....	61
Figura 17- Perfil do TPR dos catalisadores de Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	72
Figura 18- Seletividade do catalisador 5%Co(N).....	73
Figura 19- Perfil do TPR do monometálico e o bimetálico.....	76
Figura 20- Perfil do TPR dos bimetálicos.....	77



Figura 21- Distribuição dos Produtos para misturas (H <sub>2</sub> /CO): (a) 0.49, (b) 2.03, c) 2.83 e (d) 4.79.....	81
Figura 22- Teste catalítico de longa duração.....	83
Figura 23- Análise termogravimétrica do catalisador após 48h de reação.....	87
Figura 24- Conversão do CO para catalisador reduzido a 500°C.....	89
Figura 25- Seletividade do CO para catalisador reduzido a 500°C.....	89
Figura 26- Conversão do CO para catalisador reduzido a 350°C.....	91
Figura 27- Seletividade do CO para catalisador reduzido a 350°C.....	91
Figura 28- Comparação na seletividade para alcanos.....	92
Figura 29- Isotermas de adsorção total de H <sub>2</sub> para os catalisadores 5%Co-0,6%Pd, 5%Co e 1% Pd a 150°C.....	93
Figura 30- Difratoformas de raios-x do catalisador Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (a) Calcinado, (b) Reduzido a 300°C, (c) Reduzido a 500°C, (*) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; (*) CoO; (*) Co.....	95
Figura 31- Ampliação Difratoformas de raios-x do catalisador Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (a) Calcinado, (b) Reduzido a 300°C, (c) Reduzido a 500°C, (*) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; (*) CoO; (*) Co.....	95
Figura 32- Difratoformas de raios-x do catalisador Co-Pd/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (a) Calcinado, (b) Reduzido a 300°C, (c) Reduzido a 500°C, (*) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; (*) CoO; (*) Co.....	96
Figura 33- Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do catalisador de 5% Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> reduzido a 300°C sob fluxo de H <sub>2</sub> (ampliação de 600.000 vezes).....	100
Figura 34- Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do catalisador de 5% Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> reduzido a 500°C sob fluxo de H <sub>2</sub> (ampliação de 600.000 vezes).....	100
Figura 35- Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do catalisador de 5% Co-0,6% Pd /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> reduzido a 300°C sob fluxo de H <sub>2</sub> (ampliação de 600.000 vezes).....	101
Figura 36- Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do catalisador de 5% Co-0,6% Pd /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> reduzido a 500°C sob fluxo de H <sub>2</sub> (ampliação de 600.000 vezes).....	101
Figura 37- Espectro FTIR do CO/H <sub>2</sub> /He no catalisador 5% Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> reduzido a 500°C (a) 200°C (b) 250°C (c) 270°C (d) 250°C câmara fechada 30 minutos (e) 270°C câmara fechada 5 minutos (f) 270°C câmara fechada 30 minutos.....	104

Figura 38- Espectro FTIR do CO/H<sub>2</sub>/He no catalisador 5%Co-0,6%Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 300°C (a) 200°C (b) 250°C (c) 270°C (d) 250°C câmara fechada 5 minutos (e) 250°C câmara fechada 30 minutos (f) 270°C câmara fechada 5 minutos (g) 270°C câmara fechada 30 minutos.....105

Figura 39- Espectro FTIR do CO/H<sub>2</sub>/He a 270°C nos catalisadores com aumento do teor de Pd (a) 1%Pd; (b) 3,6%Co – 1,4%Pd; (c) 2,5%Co – 2,5%Pd.....105

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Reações da Síntese de Fischer-Tropsch.....	7
Tabela 2 - Influência da temperatura de redução na seletividade da hidrogenação de CO.....	39
Tabela 3 - Influência do suporte e da temperatura de redução na hidrogenação de CO.....	40
Tabela 4 - Seletividade e balanço de massa.....	42
Tabela 5 - Diâmetro de Partícula e dispersão de diferentes catalisadores.....	55
Tabela 6 - Composição dos Catalisadores Preparados.....	63
Tabela 7 – Resultados das áreas superficiais específicas BET e os teores metálicos obtidos por Fluorescência de RX.....	71
Tabela 8 – Seletividades para os Catalisadores Bimetálicos.....	74
Tabela 9 - Resultados das áreas superficiais específicas BET e os teores metálicos obtidos por Fluorescência de RX.....	75
Tabela 10 – Valores teóricos e experimentais do consumo de H <sub>2</sub> .....	78
Tabela 11 – Conversão do CO e seletividade para metano (CH <sub>4</sub> ), hidrocarbonetos leves (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ), gasolina (C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> ), diesel (C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> ), hidrocarbonetos pesados (C <sub>19+</sub> ) após 48 horas de reação com o catalisador 5% Co / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	79
Tabela 12 - Conversão do CO e seletividade para metano (CH <sub>4</sub> ), hidrocarbonetos leves (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ), gasolina (C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> ), diesel (C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> ), hidrocarbonetos pesados (C <sub>19+</sub> ) após 48 horas de reação com o catalisador 5% Co / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	80
Tabela 13 – Parâmetros experimentais para diferentes condições reacionais.....	86
Tabela 14 – Desvio global do balanço de massa para diferentes razões H <sub>2</sub> /CO.....	86

Tabela 15 – Quantidade de hidrogênio quimissorvido na superfície dos catalisadores.....	92
Tabela 16 – Valores de tamanho de partículas (Tp) e de espaçamento interplanar (d) para as partículas de Co, calculados por análise de DRX em diferentes temperaturas de redução.....	97

# Capítulo I

## Introdução

Durante os últimos anos, tem havido um crescente interesse por parte dos grandes grupos petrolíferos em utilizar as reservas de gás natural localizadas em regiões remotas, onde as tecnologias de transporte não são aplicáveis ou envolvem grandes custos. Os fatores que contribuem para isso são: o aumento nas reservas de gás natural, a necessidade de valorizar o gás, a pressão dos ambientalistas para minimizar a queima do gás e a melhora na relação custo-eficiência do processo Fischer-Tropsch, resultado do desenvolvimento de catalisadores mais ativos e melhora nos projetos dos reatores. Esta tecnologia, largamente conhecida como “gas to liquids (GTL)” (gás a líquido), envolve a utilização de versões modernas do processo Fischer-Tropsch, que foi desenvolvido na Alemanha no início do século XX, para produção de gasolina sintética, a partir do carvão. Através deste processo, as moléculas do gás são quimicamente alteradas e recombinadas para produzir combustíveis sintéticos com as mesmas propriedades dos derivados convencionais do petróleo.

O gás natural utilizado como fonte alternativa na produção do gás de síntese (mistura  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) amplia ainda mais as oportunidades para a retomada à rota tradicional GTL. Os processos de obtenção mais conhecidos são: reforma por vapor, oxidação parcial de hidrocarbonetos líquidos e gasosos e gaseificação de carvão. Estes processos podem gerar misturas de hidrogênio e monóxido de carbono de diversas composições e dependendo de sua subsequente utilização, o teor de hidrogênio pode ser aumentado pela transformação química do CO via reação de deslocamento gás-água [DRY, 2002].

Essas reações entre hidrogênio e monóxido de carbono são promovidas com auxílio de catalisadores metálicos. Os produtos da síntese de Fischer–Tropsch são misturas complexas onde predominam n-parafinas,  $\alpha$ -olefinas e alcoóis superiores que podem ser utilizados como matéria prima para indústria química ou como combustíveis, também podem ser separadas as frações correspondentes ao GLP, gasolina, diesel, etc. Este processo é visto como uma opção para produção de combustíveis limpos.

Atualmente, grandes empresas da área energética, química ou petroquímica, estão envolvidas na pesquisa ou em projetos para plantas de conversão de gás. Hoje em dia, existem três plantas em operação: Sasol que produz gás de síntese a partir da gaseificação do carvão; Petrosa e Shell onde o gás de síntese é produzido a partir do gás natural e a Exxon-Mobil que possui uma planta piloto em Bateau Rouge (USA). Outras empresas detêm participações nessas plantas já operantes ou em projetos que já estão em fase de implementação como a Rentech e a Chevron-Texaco em parceria com a Sasol, possui uma planta em construção no Catar [COURTY *et al.*, 1999].

O maior desafio, que se encontra nos processos de produção de combustíveis sintéticos, é a necessidade de se empregar novos catalisadores que possam melhorar a seletividade específica aos produtos de interesse. Os sistemas bimetálicos podem ser de grande interesse, pois têm apresentado propriedades catalíticas (seletividade e atividade) muitas vezes superiores a seus análogos monometálicos [IGLESIA *et al.*, 1993].

Trabalhos anteriores realizados no Nucat estudaram catalisadores de Co em diferentes suportes, em particular alumina, titânia e nióbia, óxidos esses redutíveis e sensíveis a efeitos de redução e oxidação, provocando efeitos de forte interação metal-suporte (Strong Metal Support Interaction - SMSI) que alteram a seletividade dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch [SILVA *et al.*, 1993; MENDES, 2000; NORONHA, 1994; FRYDMAN *et al.*, 1993]. Um dos principais problemas é a

estabilidade e a seletividade para faixas de diesel, que apresentam diferentes efeitos dependendo do catalisador e das condições de reação. Embora o cobalto seja o mais seletivo para hidrocarbonetos mais pesados, a sua estabilidade ainda não foi atingida, devido às diferentes transformações que ocorrem durante a reação propriamente dita. Neste sentido, as características superficiais têm grande importância e ainda não foram totalmente esclarecidas, necessitando-se assim realizar estudos mais detalhados de caracterizações “*in situ*”. Estudos da literatura, vistos anteriormente, são bastante escassos, acarretando interpretações cinéticas controvertidas. A literatura mostra ainda que a adição de um segundo metal tende a estabilizar o catalisador, porém o efeito desse segundo metal não foi estudado suficientemente para esclarecer se é um fenômeno geométrico ou eletrônico ou efeitos combinados. A idéia deste trabalho é estudar as propriedades superficiais e correlacioná-las, visando entender a interação metal-metal e metal-suporte durante a reação de hidrogenação do monóxido de carbono.

O objetivo geral da tese é estudar o efeito da adição do paládio no sistema cobalto suportado em nióbia sobre a seletividade a hidrocarbonetos, principalmente na faixa de  $C_{13} - C_{18}$  e sobre a estabilidade dos catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch à alta pressão. De maneira específica, este trabalho se propôs a estudar as características superficiais, as fases ativas e as espécies intermediárias formadas durante a reação, analisando-as com técnicas para análise de superfícies “*in situ*”, procurando assim descrever e entender o mecanismo superficial, bem como comparar este sistema bimetalico com o catalisador de cobalto-nióbia, uma vez que os catalisadores apresentam características diferentes. Além disso, visa analisar a influência destas características sobre a atividade e estabilidade catalítica, através das seguintes etapas:

- Caracterizar os sistemas, utilizando técnicas de análise “*in situ*” que possibilitam acompanhar durante a reação o comportamento das espécies presentes;
- Verificar a distribuição de produtos Anderson-Shulz-Flory (ASF) para observar os possíveis desvios para o catalisador de cobalto;
- Realizar a reação sob diferentes temperaturas, pressões e variações na razão  $H_2/CO$  na alimentação para verificar as variações na seletividade, especialmente na formação de produtos na faixa de  $C_{5-12}$  e de  $C_{13-18}$ ;
- Estudar a influência do efeito de forte interação entre o metal e o suporte sobre a atividade e estabilidade dos catalisadores durante a reação;
- Identificar as à formação de sistemas bimetálicos.



# Capítulo II

## Revisão Bibliográfica

### II.1 Histórico da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

No início do século XX foi relatada a produção de metano pelas reações de hidrogenação de monóxido de carbono e de dióxido de carbono para produzir hidrocarbonetos de alto peso molecular, na faixa da gasolina ou diesel, usando catalisadores a base de níquel e cobalto, à pressão atmosférica e temperaturas de 200 a 300°C [BARTHOLOMEW, 1991].

Entre 1913 e 1914 surgiram patentes da BASF para o processo de obtenção de produtos líquidos através da reação entre hidrogênio e monóxido de carbono. Os catalisadores utilizados eram óxidos de cobalto e ósmio contendo álcali, suportados em asbestos, em condições severas de 100 a 200 atm e 300 a 400°C [BARTHOLOMEW, 1991].

Em 1923, Franz Fischer e Hans Tropsch produziram um líquido oleoso resultante da reação entre hidrogênio e monóxido de carbono a 100-150 atm e 400-450°C, sobre limalha de ferro alcalinizada. Testes posteriores, usando catalisadores de níquel e de cobalto a pressões mais baixas, inclusive pressão atmosférica, produziram um alto teor em hidrocarbonetos [ANDERSON, 1984].

Em 1925, Fischer obteve hidrocarbonetos mais pesados, com catalisadores de óxido de ferro comercial e óxido de zinco em partes iguais, reduzidos a 400°C. Logo depois, em 1926, ele relatou resultados de trabalhos realizados à pressão atmosférica com metais do grupo VIII da tabela periódica. Nestas pesquisas descobriu-se o

inconveniente de se utilizar temperaturas de redução superiores a 350°C, que sinterizavam os catalisadores, reduzindo suas áreas metálicas e conseqüentemente suas atividades [ANDERSON, 1984].

Durante a segunda guerra mundial, a Alemanha desenvolveu pesquisas nesta área, mas em 1945 as diversas usinas, existentes na Alemanha e no Japão pararam de funcionar, sendo a maioria destruída.

SCHULZ (1999) descreve o período pós-guerra entre 1945-1955, quando houve uma reorientação nas pesquisas, com uma avaliação das atividades FT na Alemanha durante a guerra e o desenvolvimento de novos processos tecnológicos. Entre eles, o processo de leito fluidizado (Browsville, U.S.), de circulação catalítica (Kellog, U.S.), processo ARGE com leito fixo e reator tubular (Rüchemie-Lurgi) e a construção e avanços na planta de FT na África do Sul.

No entanto, no período posterior entre 1955-1970, devido a novas descobertas de petróleo na Arábia Saudita e em outras regiões, houve um aumento na oferta e uma queda nos preços do barril de petróleo comercializável, deixando o processo FT restrito ao uso de carvão como matéria prima na produção do gás de síntese. Somente após 1970, com a crise energética mundial, causada pelos altos preços do petróleo, as pesquisas voltadas para a área GTL foram retomadas, em busca de fontes alternativas de energia.

## **II.2 Síntese de Fischer-Tropsch**

Nos últimos anos, os esforços científicos têm sido canalizados para a formulação de combustíveis limpos, capazes de atender as especificações avançadas do combustível

do século XXI. O diesel sintético, derivado do processo *gas-to-liquid* (GTL), promete satisfazer estes desafios e apontar para uma alternativa energética no futuro.

KNOTTENBELT (2002) destaca os benefícios destes combustíveis na redução de emissão de compostos poluentes na atmosfera, quando comparados aos combustíveis convencionais. Os benefícios incluem:

- Ausência de compostos com enxofre, reduzindo a emissão de SO<sub>2</sub>;
- Baixas emissões de material particulado;
- Teores muito baixos de compostos aromáticos;
- Alto índice de cetanas, resultando em propriedades de combustão superiores ao diesel convencional.

O carvão e o gás natural podem ser convertidos em monóxido de carbono e hidrogênio por oxidação ou processos como a reforma a vapor. As principais reações da SFT estão sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1: Reações da Síntese de Fischer-Tropsch [ANDERSON, 1984].

Reações Principais	
1. Parafinas	$(2n+1) \text{H}_2 + n \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}$
2. Olefinas	$2n \text{H}_2 + n \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{H}_2\text{O}$
3. Reação de Deslocamento	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Reações Secundárias	
4. Álcoois	$2n \text{H}_2 + n \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O} + (n-1) \text{H}_2\text{O}$
5. Oxidação/Redução	(a) $\text{M}_x\text{O}_y + y \text{H}_2 \leftrightarrow y \text{H}_2\text{O} + x \text{M}$
	(b) $\text{M}_x\text{O}_y + y \text{CO} \leftrightarrow y \text{CO}_2 + x \text{M}$
6. Formação de Carbetos	$y \text{C} + x \text{M} \leftrightarrow \text{M}_x\text{C}_y$
7. Reação de Boudouard	$2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

Atualmente a África do Sul é o único país que utiliza a síntese de Fischer-Tropsch para a produção em massa de combustíveis, tendo acumulado grande experiência neste processo. Nos processos usados pela SASOL (South African Coal, Oil and Gas Corporation), o carvão é submetido à gaseificação completa, através da injeção de vapor e oxigênio em gaseificadores de leito fluidizado. Depois, o gás é resfriado e os alcatrões e licores produzidos são separados por condensação [DRY, 2002]. O gás resfriado é submetido a temperaturas abaixo de zero para ser purificado com metanol, que absorve os últimos traços de alcatrão, amônia, grande parte do CO<sub>2</sub> e compostos orgânicos de enxofre.

Os hidrocarbonetos primários obtidos da síntese são posteriormente refinados a produtos finais por processos de polimerização, isomerização, reforma catalítica e hidrogenação, e possuem propriedades idênticas aos dos derivados do petróleo.

As duas principais características do processo Fischer-Tropsch são a produção de uma ampla faixa de hidrocarbonetos e a grande quantidade de calor gerado pela reação. Por ser altamente exotérmica, a capacidade do sistema de reação para o aproveitamento do calor gerado é muito importante para a viabilidade do processo.

A SASOL utiliza dois processos [DRY, 1999]:

- O Arge, que opera com reatores de leito fixo com seletividade de 70% em óleo Diesel no final do processo, utilizando catalisador de ferro precipitado extrudado, através da combinação de estágios de reação e separação.
- O processo *Synthol*, baseado na tecnologia de craqueamento catalítico, utilizando reatores de leito fluidizado, que produz produtos mais leves (gasolina) e utiliza catalisadores de ferro fundido pulverizado.

A Shell juntamente com a Petronas, a Mitsubishi e o estado de Sarawake (Malásia) deu um importante passo à frente no início de década de 1990, colocando em operação a primeira planta comercial de conversão de gás natural em combustíveis líquidos no mundo, localizada em Bintulu na Malásia, com capacidade de produção de 12500 barris de produto por dia (bpd) [HARTOG, 2001]. Nesta planta era utilizado um processo integrado que inclui a etapa de oxidação parcial catalítica com uso de oxigênio puro na etapa de obtenção do gás de síntese, uma etapa de conversão do gás de síntese e o hidroprocessamento para tratar o produto gerado. O processo FT é realizado em um reator catalítico entre 200 e 300°C, com pressões que variam de 10 a 40 bar [THE SHELL GROUP, 2007].

O grande avanço da tecnologia GTL na década de 1990 se deu através do desenvolvimento de novos processos FT. Isso foi possível pela substituição dos catalisadores tradicionais de ferro por catalisadores à base de cobalto, aumentando a eficiência na conversão, porém exige um gás de síntese de melhor qualidade. Atualmente está sendo construída no Catar a maior planta de GTL do mundo com capacidade de produção de 140.000 bpd [THE SHELL GROUP, 2007].

A Figura 1 mostra o fluxograma dos produtos que podem ser obtidos a partir do gás de síntese para produção de combustíveis, aditivos ou intermediários para outras sínteses.

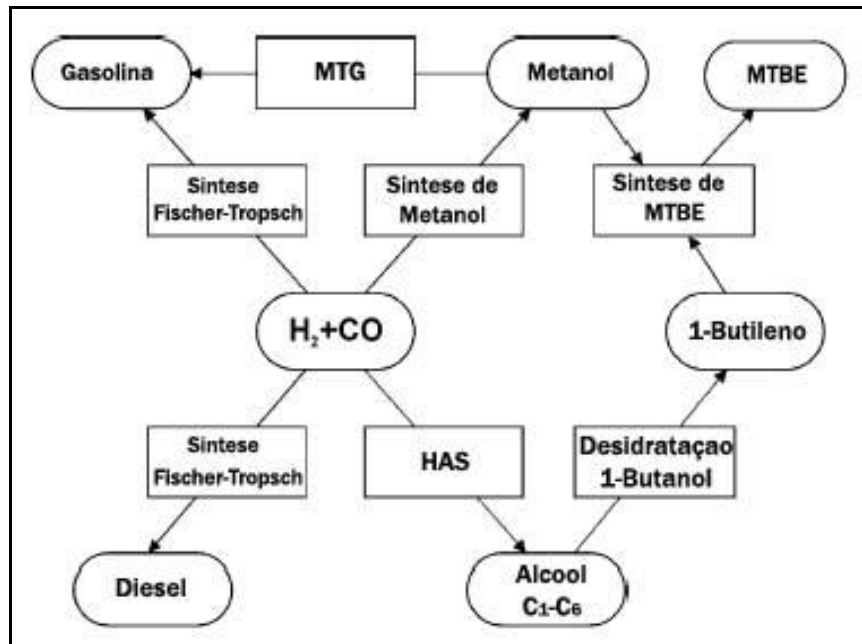


Figura. 1. Fluxograma de produtos obtidos do gás de síntese [STELMACHOWSKI e NOWICKI, 2003].

### II.3 Catalisadores

Um catalisador comercial deve ser ativo, seletivo e estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, possuir uma vida útil longa e se, por qualquer fenômeno, perde-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, de forma economicamente viável. Industrialmente, poucos são constituídos de substâncias puras, a maioria tem na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade.

Os catalisadores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch devem possuir atividade para hidrogenação, capacidade de formação de carbonilas metálicas, e favorecer a reação de crescimento de cadeia. Os metais que possuem atividade para a síntese de Fischer-Tropsch, são: ferro, cobalto, níquel e rutênio que produzem hidrocarbonetos de alto peso molecular [DRY, 2002].

O rutênio é o mais ativo dos catalisadores para SFT porém seu alto custo e suas reservas limitadas, permitem apenas seu uso em pequenas quantidades de aproximadamente 0,1% em peso deste metal [MENDES, 2000]. Catalisadores a base de cobalto encontram larga aplicação industrial nos processos de hidrogenação seletiva, de hidrotratamento e na síntese de Fischer-Tropsch. Devido a sua grande utilização, vários estudos têm sido direcionados na busca por um maior entendimento do papel da interação entre o metal e o suporte em catalisadores de cobalto suportados em óxidos [SILVA *et al.*, 1993; IGLESIA 1997; MENDES, 2000; SCHMAL *et al.*, 2000; SPADARO *et al.*, 2005].

#### **II.4 Atividade dos catalisadores**

É uma medida da velocidade com que os reagentes são transformados em produtos e pode ser traduzida de diferentes maneiras, dependendo da base tomada para definir a quantidade de átomos do catalisador na reação. Assim, a velocidade de reação pode ser baseada na massa total de catalisador (ou componentes ativos), sua superfície ou área disponível ou sua quantidade de sítios ativos.

Com relação à atividade dos metais para a SFT, temos a seguinte ordem decrescente de atividade: Ru>Ir>Rh>Ni>Co>Os>Pt>Fe>Pd [ANDERSON, 1984].

Catalisadores de cobalto são conhecidos por serem muito efetivos na hidrogenação do CO, que é muito importante para a produção de combustíveis líquidos. A atividade dos catalisadores SFT pode ser aumentada com o aumento da temperatura da reação, mas a seletividade é desfavorecida e produtos como CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> passam a ser os produtos principais da reação [BECHARA *et al.*, 2001].

A síntese de catalisadores de cobalto altamente dispersos requer a formação inicial de cristalitos de pequeno tamanho de  $\text{CoO}$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Estes catalisadores altamente dispersos precisam de forte interação entre o suporte e os precursores de cobalto.

O uso de nitrato e acetato de cobalto como sais precursores para impregnação resulta em uma alta atividade dos catalisadores  $\text{Co/SiO}_2$ . Quando o nitrato é utilizado como precursor, o cobalto apresenta-se pouco disperso, mas com alto grau de redução. E quando é utilizado o acetato como precursor, o cobalto apresenta um alto grau de redução, mas com baixa dispersão [MADIKIZELA *et al* 2002; SUN *et al*, 2002]. Quando o cobalto apresenta um maior grau de redução um aumento na seletividade a hidrocarbonetos pesados é observado.

O aumento do teor de cobalto afeta a taxa específica de reação e/ou a seletividade, influenciando significativamente na redutibilidade da fase ativa. Para altos teores de Co, teremos grande quantidade de sítios que levam a reações secundárias, modificando a distribuição de produtos [BECHARA *et al*, 2001].

## II.5 Suporte

É o material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si, possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada. O suporte permite uma maior dispersão de um componente ativo caro sobre uma grande superfície de um material mais barato.

O desempenho dos catalisadores metálicos suportados pode ser controlado por fatores como a natureza do suporte, o precursor metálico e a temperatura de calcinação. Entre estes fatores, o tamanho dos poros do suporte tem um grande efeito na



transferência de massa de reagentes e produtos, afetando não somente a atividade, mas também a seletividade.

Geralmente, a dispersão do metal aumenta com o aumento da área superficial do suporte. A eficiência da difusão no interior do grão é baixa para um catalisador de poros pequenos, especialmente em reatores multifásicos. Por isso, TSUBAKI *et al* (2001) desenvolveram um catalisador bimodal, com 10% de cobalto utilizando como suporte sílica gel (Cariact Q-50) e sílica sol (Snowtex XS), onde coexistem poros grandes e pequenos garantindo alta eficiência da difusão e grande área de metal suportado.

A área específica foi aumentada de 70 m<sup>2</sup>/g da sílica gel para 106 m<sup>2</sup>/g do catalisador bimodal. As pequenas partículas de sílica gel se depositam nas paredes internas dos poros largos. Nos testes de SFT apresentaram alta conversão do CO e baixa seletividade ao metano.

SAIB *et al.* (2002) estudaram o efeito do diâmetro dos poros do suporte em catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> usando sílicas com diferentes tamanhos de poros (entre 20 e 150 Å). Na SFT, catalisadores com suportes com poros de 100 Å se mostraram mais ativos e seletivos para a formação de hidrocarbonetos líquidos (C<sub>5</sub>+), juntamente com a queda na fração do metano formado.

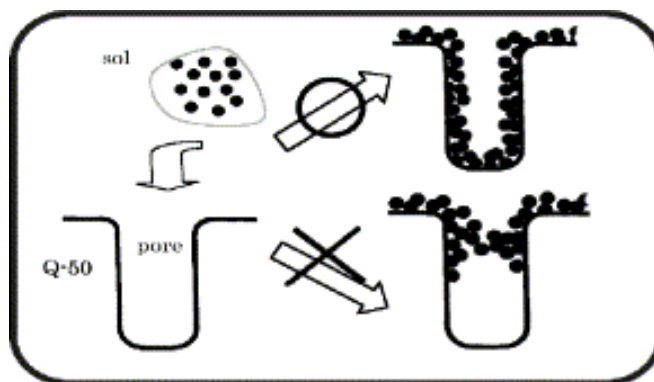


Figura 2: Esquema de formação do suporte bimodal [TSUBAKI *et al* 2001].

### II.5.1 Óxido de Nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

A década passada trouxe um crescente interesse nos materiais contendo nióbio, que podem ser aplicados em muitas áreas de pesquisa. A catálise heterogênea é uma delas, com uma aplicação crescente de catalisadores com nióbio em vários grupos de pesquisa.

Embora haja pouca diferença na eletronegatividade e no raio iônico entre Nb e seus vizinhos na tabela periódica dos elementos (Vanádio, Zircônio, Molibdênio), é intrigante que o comportamento catalítico de compostos do nióbio seja completamente diferente dos demais. Algumas das propriedades catalíticas diferenciadas do óxido de nióbio, como a estabilidade ou a forte interação metal suporte (*Strong Metal Support Interaction* - SMSI), são muito importantes quando se objetiva desenvolver um novo catalisador. Deste modo, o estudo de catalisadores baseados em nióbio é de grande importância.

A característica desfavorável dos óxidos de nióbio como suporte é que a maioria das espécies metálicas superficiais apresentam baixa mobilidade e redutibilidade. O ponto de fusão do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é muito elevado  $1511^\circ\text{C}$ . Entretanto, para a catálise é muito importante a temperatura Tamman em que os átomos de superfície começam a apresentar mobilidade. Para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  esta temperatura é  $620^\circ\text{C}$ , maior que a das reações catalíticas típicas ( $200\text{-}600^\circ\text{C}$ ) [WACHS *et al.*, 2003]. Comparando a temperatura Tamman de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com a do  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $209^\circ\text{C}$ ), é compreensível que os óxidos de vanádio tenham mais aplicações do que aqueles equivalentes do nióbio. Devido à baixa temperatura Tamman que o  $\text{V}^{+5}$  apresenta, as espécies superficiais se tornam muito móveis e espalham-se sobre a superfície do óxido. Esta é, naturalmente, uma característica favorável para a catálise. Entretanto, no caso dos catalisadores serem empregados em reações em fase líquida ou tiverem que trabalhar em temperaturas muito

altas durante a reação ou durante a regeneração, o vanádio pode ser demasiadamente liberado da superfície do catalisador. Para tais tipos de processos, os óxidos contendo nióbio parecem ser mais atrativos.

As propriedades semicondutoras do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são menores do que as apresentadas pelo  $\text{V}_2\text{O}_5$ , que determinam também a aplicação de compostos do Nb na catálise [ZIOLEK, 2003]. Estes compostos podem apresentar o efeito de promotor e o efeito de suporte. Os óxidos de nióbio realçam notavelmente a atividade catalítica e prolongam a vida do catalisador, mesmo quando adicionados em pequenas quantidades aos catalisadores conhecidos. Isso ocorre em reações que requerem uma superfície redox adjacente, onde os sítios ácidos são realçados pela presença de espécies de nióbia. Por exemplo, na redução catalítica seletiva do NO com amônia. Nas reações onde apenas a superfície redox do  $\text{V}_2\text{O}_5$  é necessária a adição de nióbia não tem efeito, por exemplo, na oxidação do metanol. Além disso, os óxidos de nióbio exibem um efeito pronunciado como suporte de catalisadores metálicos. Os óxidos misturados que contêm nióbio e o óxido do nióbio suportados em outros óxidos também apresentam o comportamento acima.

O óxido de nióbio e os óxidos suportados incluindo  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Nb-zeólita, etc. apresentam propriedade redox, propriedade ácida e/ou a fotosensibilidade, que causam comportamentos catalíticos interessantes. O pentóxido de nióbio hidratado,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , chamado geralmente de ácido nióbico, e o fosfato de nióbio (NbPO) têm propriedades ácidas fortes nas superfícies e são usados como catalisadores ácidos sólidos e contém grandes quantidades de água exibindo elevado desempenho catalítico nos quais as moléculas de água participam ou são liberadas.

## II.5.1.1 Principais características e aplicações do óxido de nióbio

### II.5.1.1.1 Catalisadores

De acordo com a natureza química dos materiais, catalisadores contendo nióbio podem ser classificados como mostrado no diagrama da Figura 3. O maior grupo é representado pelos catalisadores a base de óxidos de Nióbio. Em consequência destas estruturas e propriedades diferentes, os compostos de nióbio exibem atividade, seletividade e estabilidade únicas para muitas reações catalíticas.

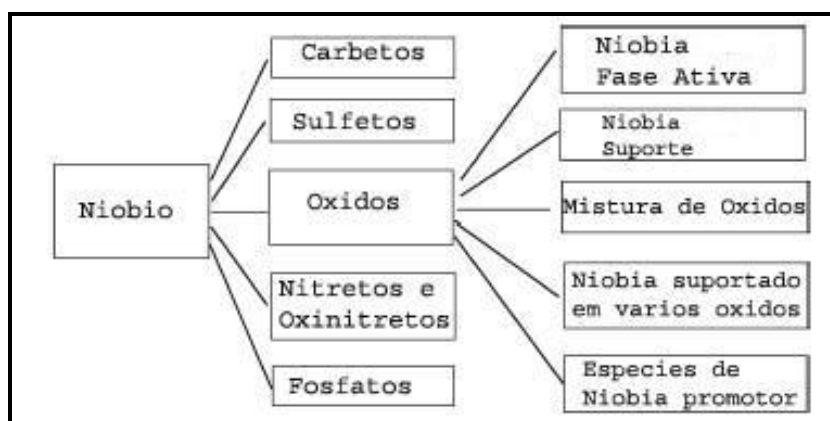


Figura 3: Espécies de Nióbio na catálise heterogênea [ZIOLEK, 2003].

### II.5.1.1.2 Óxido de Nióbio - Fase ativa

WACHS *et al* [2000] descreveram a estrutura e a reatividade molecular dos óxidos de metal do grupo V e compararam as propriedades físico-químicas do  $Nb_2O_5$  mássico (fase-T) e  $V_2O_5$ . A redutibilidade do  $Nb_2O_5$  é menor do que do óxido do vanádio. A redução de  $Nb_2O_5$  com hidrogênio inicia-se em  $900^\circ C$ . Entretanto, a redução do  $Nb_2O_5$  mássico para  $Nb_2O_4$  ocorre em uma temperatura de  $1300^\circ C$ . A área superficial do  $Nb_2O_5$  utilizado pelos autores era menor do que a do  $V_2O_5$ , mas mesmo

assim, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mássico apresentou aproximadamente cinco vezes mais sítios ativos superficiais do que o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mássico. Este fato foi devido às diferentes morfologias entre ambos os óxidos. O número de sítios ativos foi estimado pela quimissorção do metanol e pela formação das espécies metóxi [ZIOLEK, 2003].

O caráter ácido do óxido de nióbio hidratado (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O), ácido nióbico, é bem conhecido. JEHNG e WACHS [1990] estudaram a acidez do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mássico e suportado por espectroscopia Raman e por Infravermelho através da adsorção de piridina e concluíram que as espécies octaédricas altamente distorcidas do NbO<sub>6</sub> correspondem aos sítios ácidos de Lewis (a faixa de Raman entre 850 e 1000 cm<sup>-1</sup>). Além disso, as espécies ligeiramente distorcidas do NbO<sub>6</sub>, NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub> estão associadas aos sítios ácidos de Brønsted (Raman na região 500-700 cm<sup>-1</sup>).

O óxido de nióbio hidratado (V) pode ser preparado por diversas maneiras. O material utilizado para a síntese do óxido assim como as impurezas e o método de preparação influenciam não somente as propriedades texturais, mas, também a estrutura (fase cristalina) e as propriedades ácidas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [KO e WEISSMAN, 1990].

A força dos sítios ácidos depende dos métodos da preparação que conduzem à formação de várias estruturas. A variação da energia de ligação do nióbio nestas estruturas determina suas propriedades (entre outros, o estado da oxidação e sua estabilidade) [KURMAEV *et al*, 2002].

### **II.5.1.1.3 Nióbia como suporte**

A Nióbia tem sido utilizada como suporte óxido para muitos dos metais potencialmente aplicados à catalise. O potencial redox do suporte de nióbia, também

realça as propriedades redox de outras espécies de óxidos metálicos (V, Cr, Mo, e Re) redutíveis [WACHS *et al*, 1996].

A forte interação entre a superfície da nióbia e o metal suportado (SMSI) nem sempre é favorável para o processo catalítico. Para algumas reações, como a oxidação do eteno, os catalisadores de vanádio suportados em nióbia não exibem atividade suficiente (quando comparado com outros suportes como: alumina, zircônia, titânia), devido à reação de estado sólido entre a espécie superficial do vanádio e o do óxido de nióbio [BANARES *et al*, 2000]. Essa reação afeta a natureza dos sítios ativos, que são associados com a ligação V-O do suporte.

A atividade e a seletividade de um catalisador metálico suportado em óxidos metálicos para a formação de hidrocarbonetos a partir CO e do H<sub>2</sub> são sensíveis ao suporte. Um efeito pronunciado do suporte no catalisador do Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na atividade e na seletividade para hidrocarbonetos foi encontrado na hidrogenação do CO. A Figura 4 mostra o efeito do suporte, observando-se a seguinte ordem de atividade: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > ZrO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> > MgO, e apresenta o valor da energia de ativação calculado pela lei de Arrhenius [IIZUKA *et al*, 1982]. A conversão de CO sobre Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é aproximadamente 76% a 220°C em contraste à conversão insignificante (1,4%) sobre o catalisador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convencional [TANABE, 2003].

KUGLER e TAUSTER (1980) relataram que um catalisador Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostra uma conversão mais elevada do que Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a hidrogenação do CO. KO *et al* (1983) relataram também que o catalisador Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta uma seletividade mais elevada para os hidrocarbonetos olefinicos (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) comparados a um catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> e explicam o resultado através da forte interação metal-suporte (Strong Metal-Support Interaction - SMSI) entre o Ni metálico e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

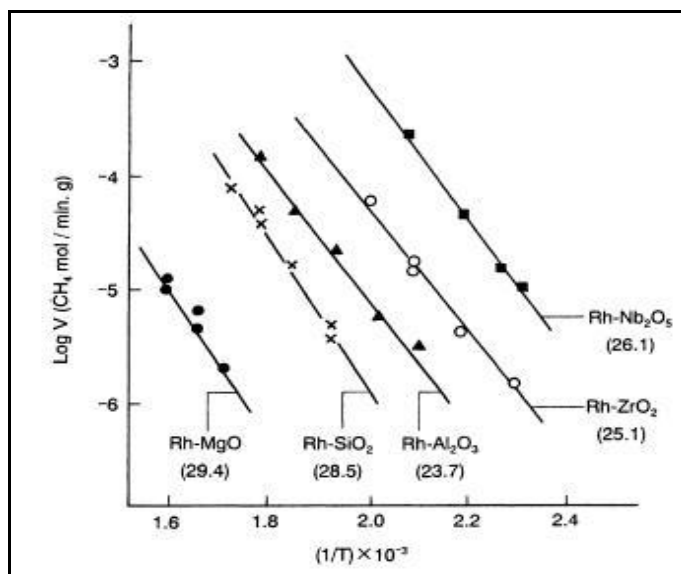


Figura 4: Catalisador de Rh suportado em vários óxidos metálicos entre parênteses o valor da energia de ativação [IIZUKA *et al*,1982].

#### II.5.1.1.4 Efeito promotor

Existem vários exemplos do efeito promotor do nióbio em diversas reações químicas e de forma ilustrativa será apresentado um dos casos encontrados na literatura.

O uso potencial de alcanos de baixo custo, tais como o etano e propano, como fontes na produção olefinas correspondentes, tais como o etileno e o propileno, dá origem a vários produtos químicos importantes, como polímeros. A Union Carbide (1981) é detentora de uma patente em que o etano sofre uma dehidrogenação oxidativa ao etileno, com conversão e seletividade elevada, usando catalisadores contendo óxidos metálicos que contêm Mo, V, e Nb [TANABE, 2003]. A atividade catalítica (na temperatura em que a conversão de 10% do etano pode ser alcançada) do óxido  $\text{Mo}_{16}\text{V}_4\text{Nb}_2$  é notavelmente elevada comparada àquelas dos outros óxidos misturados sem Nb. A seletividade para a formação do etileno é de 100%, indicando a importância do efeito promotor do Nb (temperatura de 286°C). Na ausência do Nb, esta mesma seletividade só é atingida acima de 400°C.

Conforme relatado por Tanabe, o efeito promotor do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como um aditivo no catalisador  $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  foi também investigado por BURCH e SWARNAKA (1991) na mesma reação. O catalisador  $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (relação atômica = 6:3:1) mostrou uma atividade catalítica mais elevada do que o catalisador  $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  (relação atômica = 6:3) a  $390^\circ\text{C}$ . Além disso, a seletividade (81%) do catalisador promovido também foi mais elevada do que a seletividade (61%) observada para a amostra  $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ . De acordo com SOMORJAI *et al* (1993), a presença dos três óxidos ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é necessária a fim de obter catalisadores ativos e seletivos, sendo mais elevado (93%) quando a relação de Mo:V:Nb é 19:5:1. A fase ativa é baseada em  $\text{MoO}_3$  e em  $\text{V}_2\text{O}_5$ . O papel de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é realçar a atividade intrínseca e melhorar a seletividade, inibindo a oxidação total do etano ao dióxido de carbono.

#### II.5.1.1.5 Catalisadores ácidos sólidos

O pentóxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), que é chamado de ácido nióbico, tem uma força ácida elevada ( $\text{H}_0 = -5.6$ ) que corresponde a 70% da força ácida do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , quando calcinado em temperaturas relativamente baixas ( $100\text{-}300^\circ\text{C}$ ). Entretanto, a superfície do ácido nióbico calcinado a  $500^\circ\text{C}$  é praticamente neutra [TANABE, 1987].

Conforme reportado por GONZALEZ (1990), os prótons existentes no óxido de nióbio, responsáveis pelas características ácidas, não são devido às moléculas de água, mas decorrentes da presença de grupos hidroxilas na superfície. Isto foi comprovado por estudos com Ressonância Magnética Nuclear, realizados por SEN e SAHA (1981), onde foi verificado que após aquecimento a  $1000^\circ\text{C}$  ainda existem alguns grupos OH na rede cristalina deste óxido. A desidroxilação começa a ocorrer em temperaturas em torno de  $100^\circ\text{C}$ , sendo os sítios de Brønsted praticamente eliminados a partir de  $200^\circ\text{C}$  e os sítios



de Lewis eliminados a partir de 400°C. Após a desidroxilação da amostra a 500°C é possível regenerar os grupos OH superficiais por adsorção de vapor d'água e os sítios ácidos de Lewis podem ser transformados em sítios de Brønsted por ação do vapor d'água.

Quaisquer óxidos de metais ácidos apresentam propriedades ácidas quando calcinados em aproximadamente 500°C e estas propriedades ácidas são perdidas ou diminuídas após adsorção de água. Já o ácido nióbico mostra força ácida elevada apesar de seu elevado índice de água, sendo portanto, um sólido ácido incomum, mostrando atividade elevada e estável para as reações ácidas catalisadas nas quais as moléculas de água participam ou são liberadas como, por exemplo, nas reações de Esterificação, Hidrólise, etc.

## II.5.2 Promotores

São substâncias que possuem baixa ou nenhuma atividade, porém adicionada em pequenas proporções ao catalisador, na sua preparação ou no sistema catalítico, proporcionam maior atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada.

Promotores estruturais (estabilizadores) aumentam a estabilidade catalítica por inibição do decréscimo de área durante a reação. Geralmente aumentam e estabilizam a área do catalisador pelo aumento do ponto de fusão do material base. Chama-se de promotor eletrônico (ou químico) à substância que, interagindo com os sítios ativos do catalisador, modifica-lhe a distribuição eletrônica, provendo desta forma diferentes características de atuação sobre os reagentes e atua sobre sua seletividade.

LI *et al* (2002) testaram o efeito de pequenas quantidades de Boro, Rutênio e Rênio na atividade e seletividade do catalisador de 10%Co/TiO<sub>2</sub> em um reator CSTR e comprovaram que o B não altera a atividade nem a seletividade significativamente. Já a

adição de Ru (0,2%) melhora a atividade e a seletividade. Entretanto foi o Re (0,34%) que apresentou a maior conversão do gás de síntese para SFT.

## II.6 Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch

O mecanismo de formação dos hidrocarbonetos lineares pela SFT pode ser visto como uma reação de polimerização de unidades de metileno, como originalmente proposto por Fischer e Tropsch [ADESINA, 1996], formada pelas seguintes etapas: Adsorção dos reagentes; Iniciação da cadeia; Crescimento da cadeia; Término da cadeia; Dessorção dos produtos; Readsorção e reações adicionais.

Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há mais de 70 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido. Alguns mecanismos são propostos na literatura, sendo o de carbetos, o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO os mais frequentemente citados [CIOBĚČÁ *et al.*, 2002].

### II.6.1 Mecanismo Via Carbetos

No mecanismo de carbetos são formados intermediários C1 adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido na superfície do catalisador. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie  $\text{CH}_x$  adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de  $\text{C}_x\text{H}_y$  adsorvida. O mecanismo é representado na Figura 5, onde a espécie de metileno ( $\text{CH}_2$  adsorvido) é o intermediário ativo do mecanismo.

Este mecanismo foi proposto, primeiramente, por Fischer e Tropsch, em 1926, e na sua proposta a síntese procede via hidrogenação de carbetos superficiais à grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam à espécies alquilas superficiais que

originam os produtos da reação. Há um grande número de estudos que suportam o mecanismo de carbetos e este é, freqüentemente, o mais aceito para a síntese de Fischer-Tropsch.

OVERETT *et al.* (2000) citam que nos estudos realizados por Brady e Petit (1980) foi observado que quando diazometano reage em presença de catalisadores de Ni, Pd, Fe, Co, Ru ou Cu, o produto primário formado era etileno, resultante do acoplamento de duas espécies metileno da superfície. Ao adicionar H<sub>2</sub> com diazometano e em contato com o catalisador, havia formação de uma faixa de distribuição de produtos da reação FT. Eles concluíram que a reação ocorre entre as espécies metileno da superfície e o H<sub>2</sub>, também adsorvido na superfície, para formar a espécie metil. O crescimento da cadeia ocorre por sucessivas inserções de metilenos na ligação metal-alquil. O término do crescimento se dá por eliminação do β-hidreto para obter α-olefinas ou a redução por hidretos superficiais para formar alcanos.

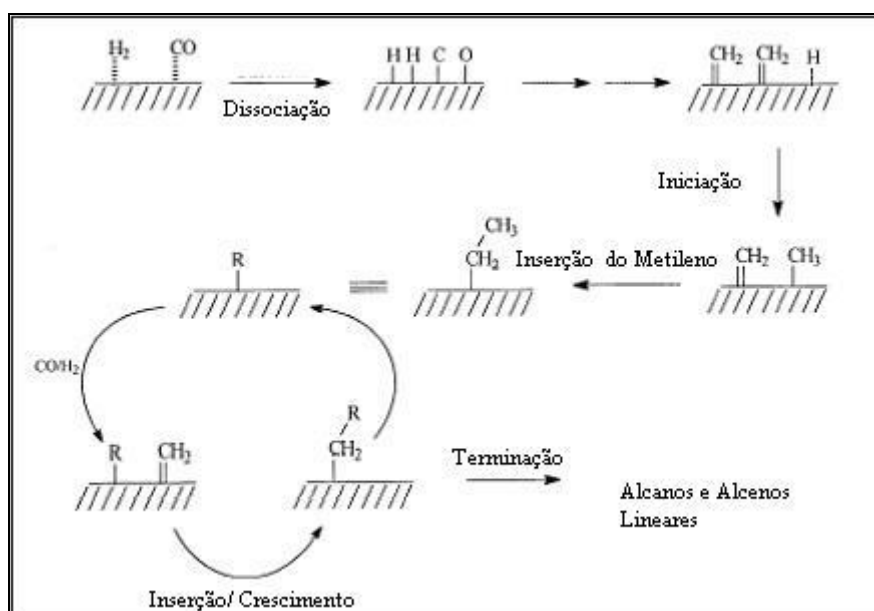


Figura 5: Mecanismo alquil para síntese FT [OVERETT *et al.*, 2000].

## II.6.2 Mecanismo Hidroxicarbeno

No mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia ocorre por uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas, eliminando de água. O mecanismo é mostrado na Figura 6, na qual as espécies de hidroxicarbeno são os intermediários principais. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio [DIJK, 2001].

A base para o mecanismo proposto está na observação de que a coalimentação de álcoois durante a reação de Fischer-Tropsch conduz à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses álcoois e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície do catalisador passa por espécies contendo O. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbenos eletrofílicas não é evidente.

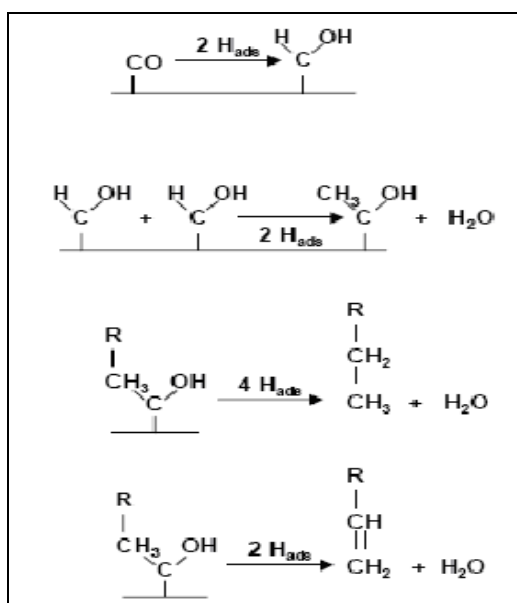


Figura 6: Mecanismo Hidroxicarbeno [DIJK, 2001].

### II.6.3 Mecanismo de Inserção de CO

No mecanismo de inserção de CO, o crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C tenha lugar, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas à uma cadeia alquila. Este mecanismo explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Este mecanismo é mostrado na Figura 7, onde a espécie carbonil é o intermediário.

Este mecanismo de inserção de CO foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz em 1970. Ele é baseado em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch. Realmente, a inserção de CO em um complexo metal-alquila é freqüentemente observada com complexos de Fe e complexos de Ru. Porém, a inserção de metileno, de acordo com o mecanismo de carbeno, também é reportada para sistemas organometálicos. Ainda não há evidência experimental para que a inserção de CO seja considerada o mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese de Fischer-Tropsch [DIJK, 2001].

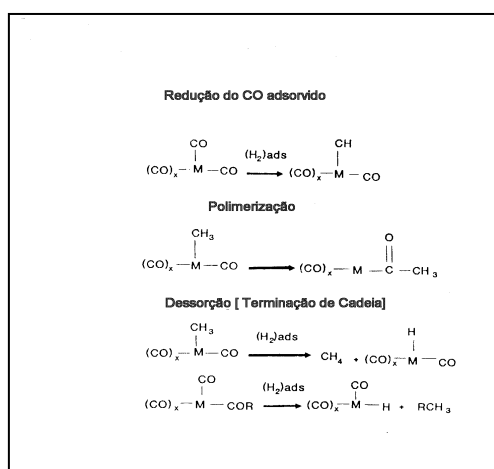


Figura 7: Mecanismo de Inserção de CO [MENDES, 2000].

## II.6.4 Mecanismo Alquênil

Em 1989 Maitlis propôs um mecanismo alternativo, o mecanismo alquênil [OVERETT *et al*, 2000]. Este mecanismo, Figura 8, também considera uma reação de polimerização das espécies metílenos superficiais, que são formados por quimissorção dissociativa do gás de síntese e subsequente hidrogenação dos carbetos na superfície do catalisador. O início da reação se dá pela formação das espécies vinil na superfície ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), derivadas dos metílenos ( $\equiv\text{CH}$ ) e os metílenos superficiais ( $=\text{CH}_2$ ). O crescimento da cadeia ocorre pela reação das espécies vinil com os metílenos superficiais para formar espécies alil ( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Estas espécies, podem apresentar isômeros ( $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ). O término da cadeia ocorre quando as espécies alquênil são reduzidas pelo hidrogênio superficial para formar alcenos livres.

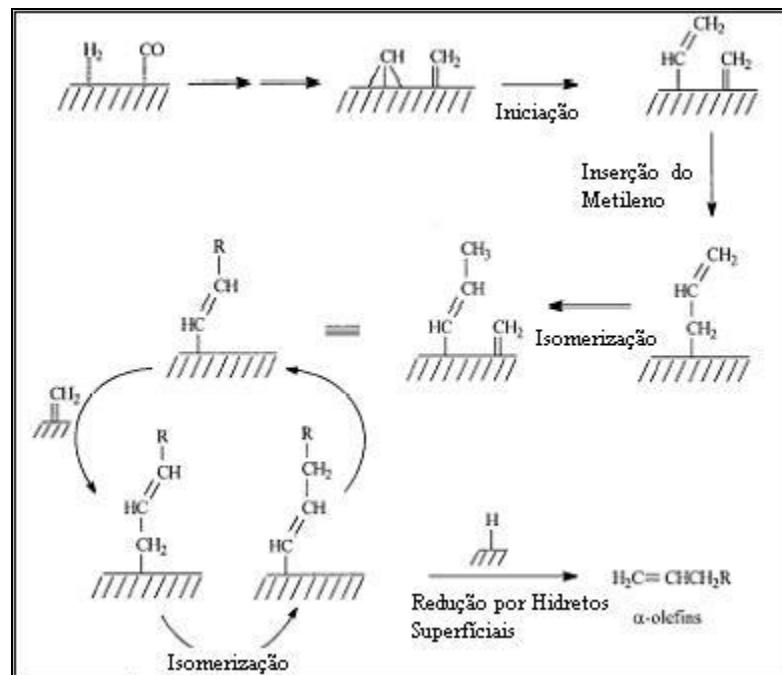


Figura 8: Mecanismo alquil para síntese FT [OVERETT *et al.*, 2000].

## II.7 Cinética da Síntese de Fischer-Tropsch

A pesquisa da cinética depende de uma análise precisa dos produtos, o que é muito difícil, devido ao grande número de produtos obtidos e à complexidade do mecanismo de reação. O modelo de Langmuir-Hinshelwood tem sido bastante aplicado, com base no mecanismo de formação dos hidrocarbonetos. Na maioria dos casos a etapa considerada determinante é a formação do monômero. A expressão da taxa difere, principalmente, na natureza do monômero e na adsorção de CO, H<sub>2</sub> e produtos (H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) na superfície do catalisador.

É preciso quantificar todos os produtos obtidos entre parafinas C<sub>1-30</sub> e olefinas como também os reagentes (CO e H<sub>2</sub>); CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. É necessária também uma análise dos isômeros e produtos oxigenados, se as concentrações destes produtos forem significativas. Em muitos trabalhos os reagentes e os produtos não-condensáveis (CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos C<sub>1-5</sub>) são analisados em linha e os produtos condensáveis (hidrocarbonetos C<sub>6+</sub> e H<sub>2</sub>O) são coletados, pesados, separados em duas fases, e analisados [DONNELLY e SATTERFIELD,1989]. Este método apresenta algumas desvantagens:

- (1) dificuldade na quantificação de compostos que aparecem em mais fases ou amostras;
- (2) as reações devem ter altas conversões ou grande carga de catalisador para obter acúmulos de condensados suficientes;
- (3) longo período de análise.

Por outro lado, a análise em linha de todos os produtos é mais rápida e precisa, sendo o método mais utilizado. Para checar a consistência e confiabilidade dos dados é

necessário fazer balanços de massa das espécies atômicas C, O e H. Medidas cinéticas com precisão só são obtidas com atividade catalítica estável.

Modelos cinéticos e de seletividade podem ser desenvolvidos com base em um extenso número de dados experimentais, com variações das condições do processo, como por exemplo: velocidade espacial, temperatura, pressão parcial de CO e H<sub>2</sub> no reator. É importante que não haja desativação significativa do catalisador nem gradientes de massa ou temperatura [FOGLER, 1999].

A limitação difusional de um dos reagentes resulta em utilização incompleta das partículas do catalisador e leva à alterações na reatividade e seletividade. VAN DER LAAN e BEENACKERS (1999) relatam estudos cinéticos de outros autores que assumem uma cinética de primeira ordem com respeito ao hidrogênio e limitações no transporte de H<sub>2</sub> em partículas maiores que 0,2mm [ZIMMERMAN e BUKUR, 1989]. POST *et al.*, (1989) também assumem comportamento de primeira ordem e observam limitações de transporte do H<sub>2</sub> à altas temperaturas (T>220°C; d<sub>p</sub>> 0,4mm) para catalisadores de ferro e cobalto em micro reatores de leito fixo. Estes estudos consideram o H<sub>2</sub> como o reagente limitante, e a taxa global da reação de FT é descrita por uma equação de primeira ordem para H<sub>2</sub>. IGLESIA *et al.* (1993) mostram que em determinadas condições, o CO também pode ser o limitante da difusão. As taxas de transporte relativas entre o H<sub>2</sub> e CO nos poros cheios de líquido são descritas na equação (1) por quantificação adimensional ( $\gamma_0$ ):

$$\gamma_0 = \frac{D_{H_2}/H_{H_2}}{D_{CO}/H_{CO}} \quad (1)$$

Onde D e H são os coeficientes de difusividade e a constante de Henry, respectivamente, sobre condições típicas para SFT (200°C, 20 atm),  $\gamma_0$  assume um valor



em torno de 1,9. As medidas cinéticas foram realizadas em catalisador com  $d_p < 0,2$  mm para eliminar limitação difusional de um dos reagentes.

ZENNARO *et al* (2000) estudaram a cinética da síntese Fischer-Tropsch para catalisadores de 11,7% de cobalto suportados em titânia, em reatores diferenciais de leito fixo com pressão de 20 atm, 180-240 °C, com 5% de conversão. Obtendo parâmetros cinéticos que podem ser usados para modelar o processo nestas condições. O modelo cinético para hidrogenação do CO no catalisador de cobalto que melhor representou o processo foi o de Langmuir-Hinshelwood (LH). A energia de ativação encontrada para o processo foi  $83,2 \pm 6,4$  kJ/mol. Em outros catalisadores de cobalto os resultados variam de  $102 \pm 19$  kJ/mol [RIBEIRO *et al*, 1997] e 142 kJ/mol relatado por REUEL e BARTHOLOMEW, (1984) com catalisador 10%Co/TiO<sub>2</sub>.

Na literatura há várias expressões da taxa cinética da reação de FT para catalisadores de cobalto suportado [SARUP e WOJCIECHOWSKI (1988); YATES e SATTERFIELD (1991); KUIPERS *et al*, 1996]. Os autores também concordam que a equação de Langmuir-Hinshelwood, que envolve uma reação superficial bimolecular, descreve adequadamente o processo. A expressão da taxa pode ser generalizada pela equação (2):

$$-R_{CO} = \frac{kP_{CO}^a P_{H_2}^b}{(1 + \sum K_i P_{CO}^{c_i} P_{H_2}^{d_i})^2} \quad (2)$$

onde  $k$  é constante da taxa cinética,  $a$  e  $b$  são relacionados à molecularidade;  $K_i$  é a constante de adsorção,  $c_i$  e  $d_i$  representam a dependência da cobertura da superfície na pressão do reagente;  $P_{H_2}$  e  $P_{CO}$  são as pressões parciais do hidrogênio e do monóxido de carbono, respectivamente.

## II.8 Interação Metal-Suporte

Boudart, em 1969, identificou dois tipos de interação entre o suporte e a fase metálica. O primeiro caso consistia na interação que resultou na catálise bifuncional, ocorre quando sobre o metal é gerado um intermediário que posteriormente reage sobre o suporte. A segunda forma de interação, identificada de uma maneira mais especulativa pelo autor, ocorreria à medida que existisse uma interface metal-suporte. O contato entre o metal e o suporte, um óxido semiconductor ou isolante, poderia alterar as propriedades químicas do primeiro, especialmente se este estivesse depositado sob a forma de pequenas partículas. Este efeito foi proposto primeiro por Herbo em 1950 e Schwab em 1959 [MALLMANN,1986].

A interação entre o metal e o suporte pode ser explicada através do efeito geométrico e/ou eletrônico. A identificação destes efeitos necessita da utilização de diversas técnicas de caracterização. Os métodos de difração de raios-x, microscopia eletrônica, por exemplo, podem avaliar propriedades geométricas, caracterizando as partículas metálicas quanto à forma, estrutura, grau de cristalinidade e tamanho. As propriedades eletrônicas, relativas à energia de ligação dos elétrons e interações entre compostos, são estudadas por métodos como XPS, ressonância magnética nuclear e outras técnicas [BOND, 1984].

BOND classifica essas interações em três níveis:

- a fraca interação entre o metal e o suporte (*Weak Metal Support Interaction* - WMSI), observada em metais suportados em óxidos irreduzíveis, como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, e em carbono ou grafite;

- interação intermediária entre metal e o suporte (*Medium Metal Support Interaction* - MMSI), em partículas metálicas pequenas suportadas em zeólita;
- forte interação metal-suporte (SMSI), metais suportados em certos óxidos redutíveis, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{V}_2\text{O}_3$ ; quando ativadas a altas temperaturas.

Ocorrem mudanças estruturais quando o metal suportado em titânia é aquecido em atmosfera de hidrogênio a  $500^\circ\text{C}$ , provocando a redução parcial do suporte e formação de  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , com surgimento da espécie  $\text{Ti}^{3+}$ , conforme detectado por ressonância eletrônica de spin [BOND, 1984]. A fase metálica assume uma forma delgada, modificação associada à transferência de elétron do íon  $\text{Ti}^{3+}$  para o metal, conforme análise de XPS.

Já no sistema modelo  $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$  preparado por deposição física de vapor em filmes de nióbia, os resultados de espectroscopia vibracional revelaram que, mesmo em condições de alto vácuo (UHV), a interação entre as nanopartículas de cobalto e a nióbia ocorre de forma que o cobalto é predominantemente oxidado pela nióbia comprovando o efeito SMSI [MENDES *et al.*, 2006].

## II.9 Catalisadores de Cobalto

A atividade dos catalisadores de cobalto para a síntese de FT é fortemente influenciada pelo método de preparação e pelos procedimentos de ativação utilizados. A preparação de pequenos cristalitos metálicos de Co sobre óxidos exige uma cuidadosa escolha do precursor e da temperatura de calcinação do suporte. As sínteses de catalisadores de Co com alta dispersão requerem a formação inicial de pequenos

cristalitos de CoO ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [IGLESIA, 1997]. A formação desses pequenos aglomerados exige, por sua vez, uma forte interação entre o suporte e o precursor do metal; porém tal interação tende a dificultar a redução do precursor a Co metálico. Nos suportes com forte interação com a fase metálica são necessárias altas temperaturas de redução, o que causa a formação de partículas metálicas grandes [SILVA *et al*, 1993].

O precursor mais utilizado para a preparação por impregnação é o nitrato. Para o sistema sílica-nitrato de Co, partículas de CoO<sub>x</sub> de tamanho intermediário são formadas durante a decomposição do nitrato. Esses cristalitos são reduzidos a 300-400°C, levando à dispersões metálicas na faixa de 6-11% [IGLESIA, 1997]. Valores de dispersão acima de 10% podem ser obtidos utilizando-se carbonilas como precursores. Dispersão de 37% foi alcançada em um catalisador de 3%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por decomposição de Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> sobre alumina desidroxilada [JOHNSON *et al*, 1991]. A impregnação com soluções concentradas de nitratos, seguida da redução direta do precursor, sem etapa intermediária de calcinação, utilizando-se altas vazões de H<sub>2</sub> e aquecimento lento [BARTHOLOMEW, 2003] também pode levar a catalisadores altamente dispersos.

MATSUZAKI *et al*, (1996) destacaram que catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> apresentam baixa atividade na reação de hidrogenação do CO, embora a preparação a partir de acetato de Co resultasse em maior dispersão. Esses resultados foram confirmados por outros pesquisadores [SUN *et al*, 2000] que propuseram uma impregnação mista com nitrato e acetato de cobalto a fim de obter boa dispersão e alta atividade. A maior atividade foi obtida com o catalisador 10%Co/SiO<sub>2</sub> preparado por impregnação com 5% do cobalto na forma de nitrato de cobalto, seguido de 5% na forma de acetato. Durante a redução o nitrato se reduz mais rapidamente formando sítios de Co metálico que fornecem H<sub>2</sub>, por espalhamento, para a redução do acetato.

O procedimento de decomposição e redução dos precursores tem forte influência sobre a dispersão metálica para o par suporte-precursor. A decomposição exotérmica dos nitratos, a oxidação do  $\text{CoO}$  à  $\text{Co}_3\text{O}_4$  durante os tratamentos oxidativos e a alta concentração de  $\text{H}_2\text{O}$ , resultante da rápida redução dos óxidos e nitratos por  $\text{H}_2$ , provocam a aglomeração das partículas de  $\text{Co}$  e, portanto, um decréscimo na dispersão metálica. Dispersões acima de 15-20% são difíceis de serem obtidas durante a síntese e dificilmente são mantidas durante as regenerações oxidativas em altas temperaturas, que são necessárias para remover os depósitos carbonáceos formados durante a síntese de Fischer-Tropsch [IGLESIA, 1997].

O efeito da ativação sobre as propriedades superficiais foi estudado por COULTER e SAULT, (1995) para catalisadores de  $\text{Co/SiO}_2$ , preparados por impregnação com nitrato. Os autores concluíram que as propriedades são afetadas pela decomposição do nitrato de cobalto durante os estágios iniciais de secagem que provocam a formação de silicato de cobalto superficial. Esse silicato é convertido à  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , durante uma secagem prolongada sob ar ou por calcinação a  $400^\circ\text{C}$ . Já a secagem sob vácuo provoca a dispersão do precursor nitrato sobre o suporte, formando ilhas de silicato de cobalto, cuja subsequente redução é capaz de maximizar a superfície de  $\text{Co}$  disponível para a reação de FT. Também ENACHE *et al.* (2002) concluíram que a redução direta do precursor nitrato leva à uma maior atividade do catalisador  $\text{Co/SiO}_2$  para a síntese de FT, devido à interação metal-suporte mais fraca do que no caso do catalisador calcinado.

Quanto ao efeito da dispersão sobre a atividade dos catalisadores de cobalto, a maioria dos autores concorda que a reação é insensível à estrutura, ou seja, a atividade por sítio é independente da dispersão, pelo menos dentro da faixa de dispersão usualmente existente nas condições típicas de FT (1-12%). A insensibilidade à estrutura

foi verificada por IGLESIA *et al.* (1993) para catalisadores de Co e Co-Ru suportados em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. A seletividade para C<sub>5+</sub> também se mostrou insensível à dispersão de Co entre 0,5 e 10%. Outros autores também comprovaram que a atividade por sítio de catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente reduzidos é independente da dispersão [JOHNSON *et al.*, 1991]. A atividade destes catalisadores, derivados de carbonilas, está relacionada ao grau de redução do cobalto e não à dispersão (5-37%). Já segundo REUEL e BARTHOLOMEW (1984), a atividade específica de catalisadores de cobalto suportados em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e MgO diminuem, significativamente, com o aumento da dispersão (4 -19%). Além disso, o aumento da dispersão provoca um decréscimo no peso molecular médio dos hidrocarbonetos produzidos e aumenta a razão CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Nesse caso, o efeito da dispersão foi acompanhado por uma redução incompleta dos precursores do óxido de cobalto, sendo que esses sítios parcialmente reduzidos são capazes de quimissorver H<sub>2</sub>, mas não são ativos para a síntese de FT e assim, a sensibilidade à estrutura encontrada por esses autores é questionável. Para BARBIER *et al.* (2001) a atividade específica e a probabilidade de crescimento da cadeia em catalisadores Co/SiO<sub>2</sub> aumentam com o diâmetro de partícula até cerca de 6 nm e depois os valores se estabilizam. Nesse caso, o diâmetro de partícula foi determinado por medidas magnéticas e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após a reação e não por quimissorção de H<sub>2</sub>, o método convencionalmente utilizado. Os autores associaram o aumento da atividade com o tamanho de partícula, ao favorecimento da coordenação do CO em partículas maiores, aumentando assim a taxa de dissociação do CO e a concentração dos intermediários da reação. Esse efeito está relacionado a um modelo geométrico, pois a coordenação do CO requer sítios ativos metálicos adjacentes como sítios de adsorção, exceto quando o CO adsorver na forma linear. A redução da atividade com o aumento da dispersão para catalisadores Co/SiO<sub>2</sub> pode também ser

relacionada a um aumento na concentração de silicato de cobalto em alta dispersão, dificultando a redução do catalisador [COULTER e SAULT, 1995].

Na preparação de catalisadores tipo “casca de ovo”, o componente ativo Co está localizado preferencialmente na superfície externa dos grãos, como forma de diminuir as limitações difusivas e assim aumentar a taxa de reação de FT e a seletividade para  $C_{5+}$  [IGLESIA *et al*, 1995]. Os catalisadores foram preparados por impregnação de esferas de  $SiO_2$  com nitrato de Co, sendo que a espessura da camada impregnada (0,1-0,2 mm) é controlada pela viscosidade do meio e pelo tempo de contato entre o suporte e o precursor. Nas condições típicas de FT dois tipos de mecanismos difusivos são importantes:

- (a) remoção dos produtos do interior dos grãos de catalisador;
- (b) chegada dos reagentes aos sítios catalíticos.

O primeiro mecanismo leva a um aumento na readsorção de  $\alpha$ -olefinas, provocando assim um aumento na seletividade para parafinas e produtos de alto peso molecular na medida em que se aumenta o tamanho do grão. No segundo regime há uma baixa concentração de CO intra-grão, o que favorece a formação de produtos leves e diminui a seletividade para  $C_{5+}$ .

Os catalisadores de Co possuem pouca atividade para a reação de deslocamento e assim a água formada pela reação FT não é convertida à  $H_2$  e  $CO_2$ , permanecendo no meio reacional e influenciando a atividade e seletividade catalítica [ANDERSON, 1984].

SANCHEZ-ESCRIBANO *et al.* (2007) estudaram o mecanismo e a seletividade da conversão do gás de síntese utilizando catalisadores com 15,5% de cobalto suportado em alumina preparado por impregnação seca. Para determinação do mecanismo foi

utilizada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho conforme Figura 9, no espectro inicial do gás de síntese mostrou somente CO, evidenciada na banda roto vibracional centrada em  $2143\text{ cm}^{-1}$ , pois o hidrogênio é inativo no infravermelho. Com a reação realizada em  $210^{\circ}\text{C}$ , o metano é detectado na fase gasosa, caracterizado pelas bandas  $3016$  e  $1305\text{ cm}^{-1}$  e a água formada na banda de  $1590\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade destas bandas aumenta continuamente com o aumento da temperatura. Na faixa de  $210$  a  $250^{\circ}\text{C}$ , as bandas  $1593$ ,  $1394$ ,  $1376\text{ cm}^{-1}$  são detectadas, indicando a presença de espécies formiato adsorvidas, após essa faixa começa a ocorrer a redução destas bandas, desaparecendo totalmente em  $300^{\circ}\text{C}$ . Os grupos metóxi superficiais são observados em  $1465$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ , a intensidade começa a aumentar, a partir de  $210^{\circ}\text{C}$  e ainda estão presentes até  $400^{\circ}\text{C}$ . Com temperatura de reação de  $250^{\circ}\text{C}$ , aparecem bandas complexas na região de  $2500$ - $1700\text{ cm}^{-1}$  com um máximo em  $2030\text{ cm}^{-1}$  juntamente com uma fraca adsorção próximo a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Estas posições são típicas de CO linear e ponte sobre o cobalto metálico. Cabe ressaltar que estes sítios superficiais reduzidos são detectáveis, nesta temperatura, ou seja, superior a temperatura de reação ( $210^{\circ}\text{C}$ ), e paralelos a formação de etileno e propeno em fase gasosa e o máximo de espécies formiato na superfície.

Neste caso, o espectro de IR das espécies superficiais mostra a formação de espécies oxigenadas adsorvidas, em especial espécies formiato e metóxi. O comportamento das bandas sugere que, os formiatos evoluem para espécies metóxi por hidrogenação. Assim os autores concluem que dois tipos de mecanismo podem estar envolvidos na reação, via carbetos sobre as partículas metálicas e via oxigenados na interface metal-suporte, que podem coexistir ou haver predominância de um ou outro em diferentes condições.



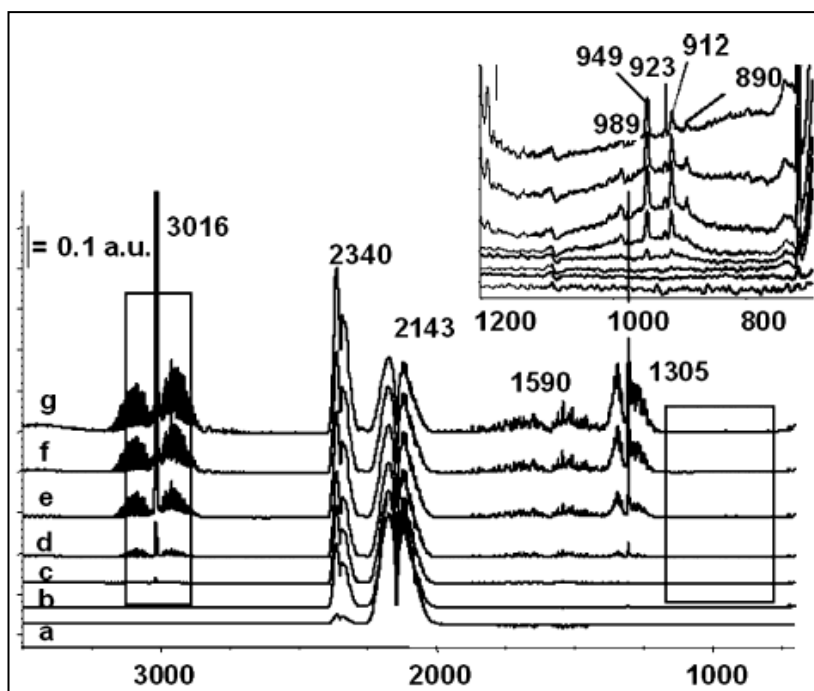


Figura 9: Espectro de FTIR das espécies gasosas detectadas após interação do CO/H<sub>2</sub> (1:2) 0,86 atm ; catalisador de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a (a) 100°C; (b) 150°C; (c) 200°C; (d) 250°C; (e) 300°C; (f) 350°C e (g) 400°C.

### II.9.1 Efeito da Água na Reação

CLAEYS & STEEN (2002) estudaram o efeito da adição de água na STF com catalisadores de Rutênio suportado em SiO<sub>2</sub>. Eles observaram um aumento na conversão de CO e na taxa de formação de produtos, com o aumento da pressão parcial de água. A adição de água provocou também mudanças na seletividade, com uma diminuição na formação de metano e maior produção de C<sub>5+</sub>. Este fato foi relacionado, ao chamado efeito autocatalítico, onde a fase rica em água facilita o transporte de CO e H<sub>2</sub> na estrutura do catalisador, aumentando o acesso de transporte para regiões limitadas nos poros dos grãos. A água afeta indiretamente a superfície do catalisador “limpando a superfície” e promovendo H<sub>2</sub> para formação de monômeros, para o crescimento da cadeia.

A presença de pequenas quantidades de água ocasiona aumentos significativos na taxa de conversão do CO e na taxa de formação de C<sub>5+</sub> para catalisadores de

Co/TiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> e também para catalisadores promovidos com Re. Com teores acima de 30% ocorre aumento na taxa de desativação (STORSAETER *et al*, 2005). JACOBS *et al*. (2003) testaram o impacto da adição de água na desativação do catalisador 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por XAFS. A água adicionada em pequenas pressões parciais não altera a estrutura do cobalto, mas a atividade diminui, podendo ser recuperada ao final da adição. Porém, quando adicionado acima de 28% (vol.) a estrutura do metal muda devido à formação de aluminato de Co, o que pode ser confirmado por EXAFS.

Os efeitos causados pela água não decorrem de novos mecanismos introduzidos pela água, mas sim de efeitos de “limpeza” na concentração de sítios, influenciando na concentração relativa, das formas de carbono ativos ou inativos, presentes em baixa concentração na superfície do metal. O mecanismo pelo qual isto ocorre permanece ainda obscuro (KRISHNAMOORTHY *et al*, 2002).

Já para ZHANG *et al* (2002) a água é responsável pelo mecanismo de desativação do catalisador na SFT, pela oxidação da superfície do cobalto para óxido ou aluminato de cobalto, embora essa oxidação da superfície seja lenta para a hidrogenação do CO. Uma das possibilidades para essa desativação teria a relação H<sub>2</sub>O/CO como fator mais importante, a adsorção da água iria competir com a adsorção do CO quanto mais água formada menos CO adsorvido.

## II.9.2 Desempenho e Seletividade

SILVA *et al*. (1993) estudaram a influência do suporte na síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores de 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os catalisadores foram preparados pela impregnação do suporte com uma solução aquosa de nitrato de cobalto e foram calcinados a 400°C, por 16h. As áreas superficiais BET das amostras calcinadas

foram 23m<sup>2</sup>/g (Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e 9m<sup>2</sup>/g (Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os autores confirmaram a presença do efeito SMSI, após redução em uma temperatura maior, quando trabalharam com o catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 300 ou 500°C. Os autores observaram uma queda na seletividade de formação de metano (52% para 14%) e um aumento da seletividade para a fração de produtos líquidos (16% para 50%), quando o Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi reduzido em alta temperatura (500°C), quando comparado com a redução a baixa temperatura (300°C) (Tabela 2). Além disso, também foi observada uma forte diminuição da taxa de reação. Já no catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o aumento da temperatura de redução não provocou mudanças nas seletividades para a formação de metano e de C<sub>5+</sub> e na taxa de reação. Estes testes catalíticos foram realizados com 1 atm de pressão.

Tabela 2- Influência da temperatura de redução na atividade e na seletividade da Hidrogenação do CO [SILVA *et al*, 1993].

Catalisador	Temp. Red. (°C)	Dispersão (%)	Seletividade CH <sub>4</sub> (%)	Seletividade C <sub>5+</sub> (%)	Taxa (CO) *	Conversão (%)
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	4,5	56,2	11,4	6,1	16,5
Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	1,0	14,1	48,8	1,1	8,2
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	4,6	54,5	12,8	6,6	16,9
Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	300	3,8	52,3	16,1	6,5	9,7

\* 10<sup>-7</sup> mol/seg/gcat.

Os autores atribuíram a queda observada na taxa de reação e no aumento da seletividade para produtos C<sub>5+</sub> à presença de espécies NbO<sub>2</sub> que estariam bloqueando frações do Co metálico (ocasionando efeitos geométrico ou eletrônico).

Mediante o grande número de variáveis que afetam as propriedades catalíticas, os pesquisadores têm voltado a atenção para os fenômenos de superfície em busca de maiores esclarecimentos a respeito das causas das variações observadas. A técnica de

TPSR tem servido de ferramenta para o estudo do mecanismo da reação de hidrogenação do CO. Entretanto, as variações na seletividade ainda permanecem sem explicação.

Nesta mesma linha de pesquisa, MENDES (2000) desenvolveu e caracterizou catalisadores com 5% de cobalto, suportados em alumina, nióbia e em alumina modificada pela adição de nióbia. Esses catalisadores com suporte modificado apresentaram maior presença de espécies  $\text{Co}^{2+}$  provocando um aumento na quantidade de CO desorvido. A redução realizada a  $500^\circ\text{C}$  mostrou alterações nos sítios superficiais, que não foram observadas em temperaturas menores.

Na Tabela 3 pode-se comparar o desempenho dos catalisadores com diferentes suportes e temperaturas de redução (a reação foi realizada com 1 atm de pressão).

O catalisador de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou alta seletividade para a formação do metano e baixa para a formação de  $\text{C}_{5+}$ . Foi proposto um modelo considerando dois tipos de sítios metálicos:  $\text{Co}^0$  proveniente da redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e à interface  $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^0$  ligadas à reação de metanação.

Tabela 3- Influência do suporte e da temperatura de redução na reação de Hidrogenação do CO [MENDES, 2000].

Catalisador	Temp. Red. ( $^\circ\text{C}$ )	Taxa (CO) *	Conversão (%)	Seletividade $\text{CH}_4$ (%)	Seletividade Leves (%)	Seletividade $\text{C}_{5+}$ (%)
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	300	2,13	12,2	45,0	34,0	17,0
	500	2,38	10,9	53,2	31,5	10,6
$\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	300	1,42	13,0	56,2	24,9	14,8
	500	0,05	3,8	10,3	29,0	55,0
$\text{Co}/20\text{NbAl}$	300	1,20	10,9	50,1	30,1	14,9
	500	1,10	10,9	41,8	30,5	24,4

Para o Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 500°C houve um grande aumento na seletividade para a formação de C<sub>5+</sub> e uma queda para a formação do metano, o que foi atribuído ao efeito SMSI. Para este catalisador foi proposto um modelo com a presença de três tipos de sítios: Co<sup>0</sup> proveniente da redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e à interface Co<sup>2+</sup>-Co<sup>0</sup>, ambos responsáveis pela reação de metanação e o complexo Co<sup>0</sup>-NbO<sub>x</sub>, responsável pelo crescimento da cadeia carbônica. Nos suportes modificados, somente aquele contendo com 20% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou seletividade para crescimento da cadeia devido à presença do complexo Co<sup>0</sup>-NbO<sub>x</sub>.

KRAUM e BAERNS (1999) testaram vários precursores de Co e diferentes suportes, utilizando método de impregnação seca. Na Tabela 4 são apresentados os resultados de seletividade do catalisador 12%Co/TiO<sub>2</sub>, preparado a partir do nitrato como precursor, com dispersão de em 6,1%. Os testes catalíticos foram realizados com pressão de 20 atm, temperatura de 200°C e GHSV=1200 h<sup>-1</sup>; a mistura reacional H<sub>2</sub>:CO:N<sub>2</sub> na proporção 12:6:2; redução com H<sub>2</sub> puro (30mL/min) a 400°C por 12 horas, a taxa de aquecimento foi de 6°C/min.

Os produtos formados foram coletados por determinados períodos em um *trap* e analisados por cromatografia; os produtos leves e os reagentes foram analisados em linha equipado por FID e TCD.

A Tabela 4 mostra os resultados em função do tempo de reação (138 horas), mostrando a estabilidade da conversão e da seletividade em um pseudo-estado estacionário. Comparando com os resultados de MENDES podemos observar o efeito da pressão, com grande redução na formação do metano e um incremento na faixa C<sub>5+</sub>. Outro dado importante foi o balanço de carbonos do processo que obteve um excelente fechamento, indicando uma boa quantificação dos produtos e reagentes.

Tabela 4- Seletividade e balanço de massa.

Tempo de Reação (h)	18	51	74	102	138
X (CO) %	6,8	12,5	14,7	14,3	15,1
Seletividades (%)					
C <sub>1</sub>	14,7	10,1	9,6	9,5	10,2
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	7,9	10,1	10,9	9,2	10,5
C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	13,6	12,8	11,9	12,5	14,6
C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	17,1	19,5	20,3	21,4	22,1
C <sub>14</sub> -C <sub>21</sub>	20,0	23,5	24,0	23,6	20,9
C <sub>22</sub> -C <sub>24</sub>	12,7	10,9	8,1	8,7	8,9
C <sub>25+</sub>	12,9	13,5	15,1	14,9	13,5
C <sub>5+</sub>	76,3	80,2	79,4	81,3	80,0
Balanço de C (%)	98,8	100,9	99,7	98,2	101,0

### II.9.3 Distribuição Anderson-Schulz-Flory

Catalisadores de cobalto são amplamente utilizados em reações CO/H<sub>2</sub> para formar hidrocarbonetos alifáticos lineares em uma ampla faixa de distribuição de pesos moleculares típica de um processo de polimerização. Desde 1950, a distribuição de produtos da Síntese de Fischer-Tropsch é reconhecida como um mecanismo de polimerização simples e pode ser descrita pelo modelo matemático de Anderson-Schulz-Flory (ASF).

A função de distribuição ASF, sendo dada pela expressão:

$$\text{Log } C_n = \text{Log} (\ln^2 \alpha) + n \log \alpha \quad (3)$$

Onde C<sub>n</sub> é a fração molar dos produtos contendo n átomos de carbono (mais precisamente a fração de seletividade para carbono para eliminar a diferença de peso

entre olefinas e as parafinas) e  $\alpha$  é o fator de probabilidade de crescimento de cadeia.

De acordo com a equação o gráfico **log C<sub>n</sub>** versus **n** resulta em uma reta decrescente.

Este modelo parte das seguintes considerações:

- O crescimento da cadeia carbônica ocorre via um processo de polimerização, pela adição de unidades de um átomo de carbono.
- Todas as espécies de hidrocarbonetos superficiais possuem probabilidade igual de adição de um monômero para dar origem ao oligômero de maior peso, ou seja, a taxa de polimerização é a mesma para todas as espécies, independente do tamanho da cadeia.

Este modelo de distribuição é amplamente aceito, quando produtos com elevado número de carbonos na cadeia são incluídos. Entretanto, não é possível utilizar apenas um valor de  $\alpha$  e em determinadas faixas ocorre um desvio. Uma distribuição com dois valores de alfa foi relatada em plantas de produção em larga escala na Alemanha e nos Estados Unidos.

Muitos estudos e modelos têm sido propostos para descrever os desvios da distribuição ideal que podem ser representados pela superposição de duas ou mais distribuições ASF (Figura 10) devido a diferentes mecanismos de crescimento da cadeia [PATZLAFF *et al.*, 2002]. IGLESIA *et al.* (1991) relacionam estes desvios na distribuição a readsorção dos alcenos e propagação secundária da cadeia.

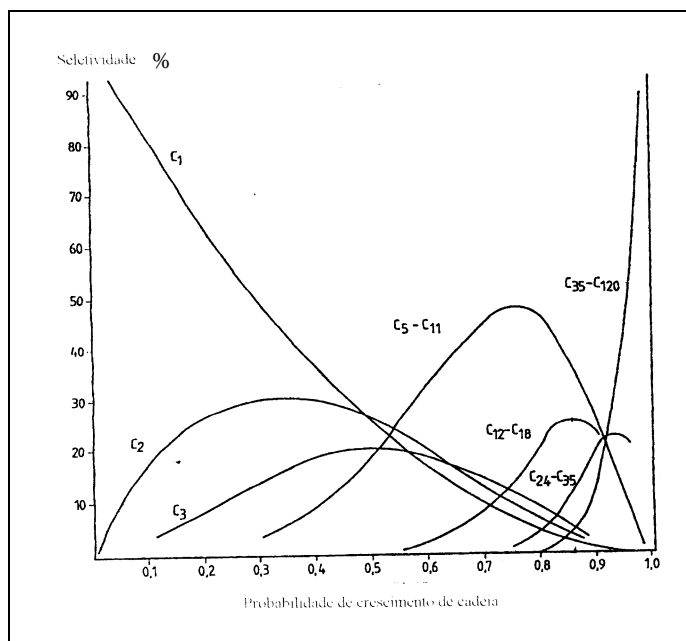


Figura 10: Distribuição de produtos em função do aumento de  $\alpha$  [PATZLAFF *et al.*, 2002].

As equações de Schulz e de Flory foram desenvolvidas originalmente para descrever os produtos da polimerização da etapa de crescimento da cadeia por um único parâmetro  $\alpha$ . Quando aplicados aos produtos da SFT, os dados experimentais desviam das distribuições previstas pela equação. Baseado em uma revisão da literatura e em trabalhos experimentais e modelagem, PUSKAS e HURLBUT (2003) concluíram que as equações estão fundamentalmente corretas e os desvios podem ser explicados por considerações cinéticas e pela contabilidade das várias reações secundárias. Cineticamente, a equação é válida somente se o ambiente cinético microscópico puder ser mantido idêntico e constante em cada sítio catalítico da síntese. Como estas circunstâncias não podem ser conseguidas, múltiplos fatores de crescimento são produzidos. Se a escala dos fatores do crescimento for estreita, um único  $\alpha$  pode bastar para descrever adequadamente a distribuição do produto. Se a escala dos fatores de crescimento for larga, os lotes de ASF mostram curvaturas côncavas em vez das linhas



retas. Nestes exemplos, as distribuições do produto podem matematicamente ser definidas por dois  $\alpha$  "imaginários" e por proporções "imaginárias" associadas do produto. Os desvios observados dos lotes de ASF são causados pelas reações secundárias dos produtos olefínicos. Destes, a incorporação das olefinas  $C_2$ - $C_4$  na corrente é bem estabelecida. Outras reações secundárias também ocorrem provavelmente, mas estas não parecem causar impacto nas distribuições do peso molecular sob circunstâncias usuais da reação do FT.

Na Figura 11a pode-se ver uma distribuição ASF clássica para todos os produtos sem apresentar desvios. Na Figura 11b temos múltiplas distribuições paralelas e na Figura 11c observa-se uma distribuição com duas probabilidades de crescimento diferentes e finalmente é apresentada à Figura 11d uma distribuição clássica com anomalias nos produtos  $C_1$  e  $C_2$  [ANDERSON, 1984].

Várias estratégias têm sido empregadas na tentativa de alterar a distribuição normal dos produtos (Anderson-Schulz-Flory), modificando as limitações seletivas da reação. Entre elas encontram-se novos métodos de preparação, utilização de suportes não tradicionais que interagem com a fase metálica modificando os sítios ativos e inclusão de um segundo metal que também altera as propriedades dos sítios.

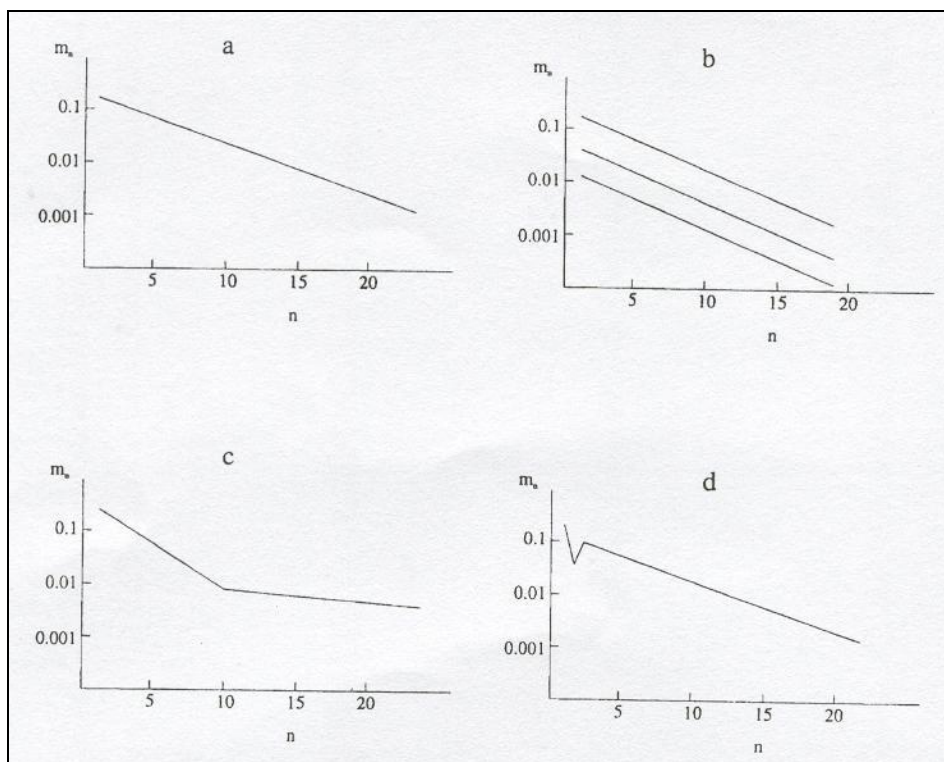


Figura 11: Tipos de distribuição ASF para os produtos da SFT (a) clássica (b) múltiplas e paralelas (c) com duas probabilidades (d) clássica com anomalia [ANDERSON, 1984].

## II.10 Catalisadores Bimetálicos

Os catalisadores bimetálicos são importantes na reação de hidrogenação do monóxido de carbono. As características do cobalto são alteradas, pela adição de um segundo metal, geralmente um metal nobre, para facilitar a redutibilidade do catalisador, diminuindo a temperatura de redução. O metal nobre age como uma fonte de espalhamento dos átomos de hidrogênio em temperaturas menores.

Quanto à reação entre o monóxido de carbono e o hidrogênio, os catalisadores podem ser classificados em duas categorias:

- com um metal ativo e outro inativo;
- dois elementos ativos.

Na primeira categoria encontram-se os metais de transição, elementos do grupo VIII da tabela periódica em combinação com elementos dos grupos Ib ou de elementos anteriores ao grupo VIII. A presença dos metais inativos reduz as concentrações de carbono ativo, de intermediários  $\text{CH}_x$  e de  $\text{H}_2$  adsorvido na superfície [SCHWANK, 1991]. Algumas reações secundárias como a quebra de ligações C-C também são suprimidas, o que contribui para elevar a seletividade de hidrocarbonetos, olefinas e compostos oxigenados.

Na outra categoria encontra-se a combinação de dois metais ativos, um metal tradicional na SFT (Fe, Ni ou Co) e outro que seja um bom elemento de hidrogenação (Pd, Pt, Rh, Ir). Estas combinações podem ser vantajosas, pois já foram observados aumentos na seletividade para hidrocarbonetos superiores.

COQ e FIGUERAS (2001) citam a definição de ligas proposta por Ponec e Bond: Segundo os autores uma liga é um “sistema metálico contendo dois ou mais componentes, independente se estão intimamente misturados ou da maneira com que os átomos estão dispostos...”. Mas a definição de sistemas bimetálicos para catálise é a promoção das propriedades catalíticas de um metal pela adição de um segundo componente, estabelecendo uma relação “estrutura-atividade”.

Normalmente, os catalisadores bimetálicos suportados não são sistemas ideais, ou seja, a composição das suas ligas nem sempre pode ser prevista pela teoria de segregação superficial. Pode ocorrer formação de agregados bimetálicos na superfície (conhecidos como “clusters”) a partir dos metais que, por razões intrínsecas, são imiscíveis no estado mássico [PONEC, 1991].

A estrutura e a composição desses agregados depende de vários fatores como o método de preparo do catalisador, por exemplo. A formação de partículas bimetálicas pequenas sobre o suporte é, em muitos casos, controlada mais pela cinética do que pela

termodinâmica do processo. A entropia dos componentes (relacionada ao efeito geométrico) e o conjunto de átomos vizinhos (relacionado ao efeito eletrônico) também podem afetar o fenômeno de formação das ligas. A afinidade com o suporte pode causar a segregação de um dos componentes da liga [SCHWANK, 1991]. Os efeitos geométricos e eletrônicos alteram as propriedades químicas da liga bimetálica e torna-se difícil uma distinção completa entre esses dois efeitos.

Pelo comportamento das reações diante da formação de ligas, PONEC (1991) dividiu estas reações em dois grupos relacionados com a sensibilidade à estrutura: no primeiro, a formação das ligas leva a um aumento ou diminuição da atividade, que não é maior do que a respectiva diminuição da concentração de metal na superfície. Por exemplo, as reações de hidrogenação e desidrogenação. No segundo grupo, a queda da atividade é bem maior do que a diminuição da concentração superficial de metal. Por exemplo, reações de isomerização ou hidrogenólise de alcanos.

### **II.10.1 Efeito Geométrico e Eletrônico**

O efeito geométrico pode ser explicado considerando-se que em uma reação catalítica o intermediário quimissorvido pode estar ligado à superfície metálica através de uma ou várias ligações, podendo o sítio superficial ser constituído de um conjunto (*ensemble*) de átomos metálicos. Este intermediário pode corresponder a um complexo mono, di ou poli-adsorvido, cujas concentrações relativas vão influenciar diretamente na seletividade. O efeito eletrônico consiste na natureza da interação eletrônica de um átomo com seus vizinhos, influenciando a força da ligação entre este átomo e os átomos da molécula adsorvida. Este efeito “ligante” pode ocasionar mudanças na seletividade, pois está relacionado com a possibilidade de uma molécula adsorvida reagir ou ser dessorvida.

Os efeitos geométricos e eletrônicos alteram as propriedades químicas das superfícies das ligas em relação à superfície metálica elementar. A maior dificuldade está em distinguir completamente entre esses dois efeitos.

Para distinguir esses efeitos KRAWCZYK e SOBCZAK (2004) realizaram caracterização de superfícies de dois policristalitos  $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$  e  $\text{Co}_{37}\text{Pd}_{63}$  por adsorção de gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ). Para avaliar as variações das propriedades eletrônicas foram utilizadas duas técnicas espectroscópicas: XPS e AES. Os gases foram adsorvidos na superfície Co-Pd a 300K. O produto de dessorção foi analisado por espectrometro de massa quadripolar.

A exposição das superfícies ao monóxido de carbono e ao óxido nitroso a 300 K não resultou em mudança na composição superficial, confirmado por XPS. O comportamento foi totalmente diferente quando  $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$  foi exposto ao oxigênio em temperaturas superiores a 300 K onde ocorreu uma segregação superficial do Co.

Na Figura 12 pode-se ver os perfis do TPD de CO na faixa de 0,45-4,5 L (1 L =  $10^6$  Torr . segundo) (saturação). Nestas condições nota-se apenas um pico de dessorção do CO com o máximo em 365K. Esta dessorção ficou significativamente baixa em relação ao pico de dessorção nos metais puros. Isto mostra adsorção seletiva do CO nos átomos de Pd na liga. O CO adsorve preferencialmente nos sítios de Pd, no entanto, a adsorção é desestabilizada em comparação ao Pd puro, refletindo na menor temperatura de dessorção do CO. O efeito geométrico pode ser excluído, pois as moléculas de CO ocupam os mesmos sítios de adsorção nas superfícies Co-Pd e Pd. A fraca interação é uma prova do efeito eletrônico.

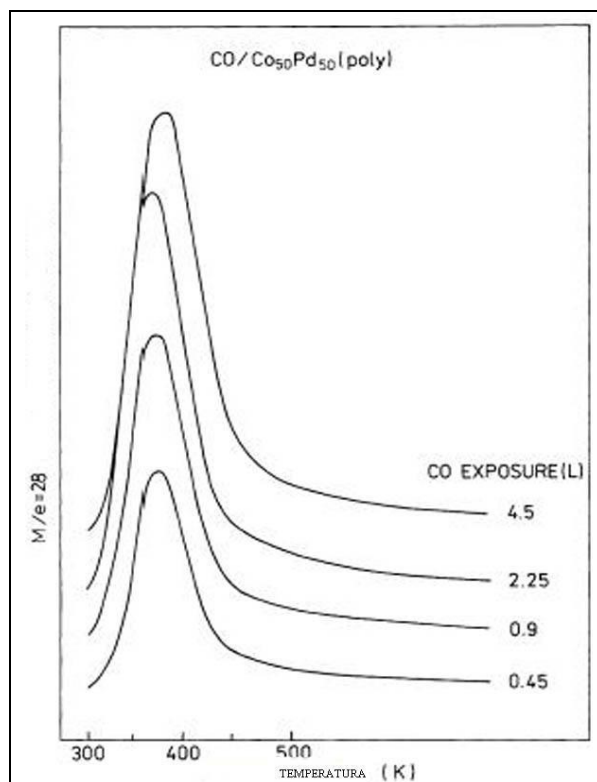


Figura 12: Perfil de dessorção do CO em função da temperatura na amostra  $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$  em presença de diferentes quantidades de CO ( $M/e=28$ ) [KRAWCZYK e SOBCZAK, 2004].

## II.10.2 Atividade dos Catalisadores Bimetálicos

A atividade catalítica na reação de FT pode ser aumentada combinando-se o cobalto com outro metal a fim de aumentar o número de sítios expostos na superfície (promoção estrutural) ou a taxa da reação por átomo metálico exposto (promoção química). Um segundo metal, como Ru, Pt, Pd ou Re, em íntimo contato com o Co, pode aumentar o número de átomos expostos por modificação da força de interação  $\text{CoO}_x$ -suporte ou por alteração da redutibilidade dos precursores  $\text{CoO}_x$  [IGLESIA, 1997]. A adição de Ru a catalisadores de  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  [IGLESIA *et al*, 1993] e  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [KOGELBAUER *et al*, 1996] facilita a redução do Co, o que requer um íntimo contato entre o Co-Ru. A maior atividade e seletividade para  $\text{C}_{5+}$  dos catalisadores bimetálicos em relação aos monometálicos se deve à habilidade do Ru de

manter a superfície do cobalto livre de depósitos carbonáceos e espécies de oxigênio quimissorvido, evitando assim a desativação durante os estágios iniciais da reação. A presença do Ru leva a uma maior densidade de sítios de Co durante a reação, sem modificar a reatividade química dos átomos superficiais de Co. Os catalisadores bimetálicos também apresentam menor probabilidade de crescimento da cadeia e menor formação de olefinas devido ao aumento da readsorção de  $\alpha$ -olefinas, um processo favorecido pelas restrições difusionais que se tornam mais severas quanto maior é a densidade dos sítios ativos [IGLESIA *et al*, 1993]. Em alumina, a presença do Ru leva a uma maior dispersão aparente do Co, pois os cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$  interagem fortemente com a alumina sendo facilmente reduzidos quando o Ru está presente [KOGELBAUER *et al*, 1996]. Os catalisadores preparados por co-impregnação de nitratos de Co e Ru apresentam um bom desempenho para a produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular [BELAMBE *et al*, 1997].

LI e colaboradores (2006) investigaram os estágios iniciais na formação de nanopartículas metálicas durante o processo de síntese por impregnação seca para catalisadores com 20% Co e 2% de Ru suportados em  $\gamma$ -alumina. Para isso foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) durante a redução *in situ* dos catalisadores a 400°C por 3 horas. Nestas análises não foi verificado a segregação superficial das espécies, as pequenas partículas apresentavam ambos os metais, mostrando uma boa mistura entre os metais, uma vez que as duas espécies formam partículas juntas durante a redução diretamente após a impregnação utilizando como precursores o nitrato de cobalto e o cloreto de rutênio. A adição do metal nobre favoreceu uma maior formação de cobalto metálico, pois aumentou a redutibilidade dos átomos metálicos da superfície, conseqüentemente aumentando a atividade do

catalisador. Nas partículas maiores com predominância do cobalto e nas partículas pequenas são compostas principalmente rutênio.

Segundo JACOBS et al. (2002), tanto a promoção com Ru quanto Pt permitem um maior grau de redução das espécies de Co, aumentando o número de sítios ativos. A maior fração de pequenos clusters formados na redução dos catalisadores promovidos torna esses mais suscetíveis a processos de sinterização e oxidação, apresentando assim maior taxa de desativação. LI et al. (2002) observaram que tanto o Ru quanto o Re aumentam a atividade de catalisadores de Co/TiO<sub>2</sub> devido ao aumento da redutibilidade do Co, sendo que o catalisador promovido com Re apresentou o melhor desempenho (maior conversão de monóxido de carbono e maior seletividade para C<sub>5+</sub>).

Entretanto, apesar do efeito promotor do paládio na redução do cobalto ser normalmente observado, evidências da formação de uma liga Pd-Co, como também, uma caracterização adequada das propriedades superficiais destes catalisadores são mais escassas, devido à dificuldade de caracterizar os complexos sistemas bimetálicos.

O comportamento catalítico do metal suportado depende fortemente das variáveis envolvidas na preparação e pré-tratamento. Uma dessas variáveis é o precursor do metal, pois a dispersão do metal depende muito deste, e também da interação com o suporte e do tamanho do precursor. Vários trabalhos têm sido realizados para resolver problemas de preparação de catalisadores de Pd usando diferentes precursores, mas a química da pré-calcinação e as etapas da redução não estão totalmente conhecidas [MAHATA e VISHWANATHAN, 2000].

ALI e GOODWIN (1998) usando PdCl<sub>2</sub> e Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como precursores suportados em SiO<sub>2</sub>, para estudar a hidrogenação do CO, verificaram que o precursor não afetou a dispersão do Pd. Entretanto, o uso do PdCl<sub>2</sub> originou catalisadores mais ativos. No entanto, NORONHA *et al.* (1999) estudaram os mesmos precursores para o



Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e observaram uma grande diferença de dispersão, 45% (cloretos) e apenas 6% (nitratos), diferença atribuída às espécies oxicloretos de Pd fortemente ligadas ao suporte, resultando alta dispersão, enquanto que na amostra de nitrato a principal espécie identificada foi o PdO.

TSUBAKI *et al.* (2001) compararam o desempenho de catalisadores de 10% de Co/SiO<sub>2</sub> promovidos com 0,2% Ru, Pt ou Pd para síntese de Fischer-Tropsch em reatores de leito de lama. A atividade catalítica apresentou a seguinte ordem decrescente: RuCo > PdCo > PtCo > Co. Essa ordem de atividade foi associada à diferença de contato entre os metais. Enquanto o Ru é enriquecido na superfície do Co cristalino, Pt e Pd formam ligas praticamente uniformes com o Co. Pela análise do TPR foi observado que o Ru aumentou o grau de redução do cobalto de 50 para 99,8%, aumentando a atividade, Pt e Pd apresentaram baixa alteração (56 e 63% respectivamente) sobre o grau de redução do Co, mas promovem a dispersão das partículas metálicas. A adição dos metais nobres tem um efeito significativo na seletividade para metano, que é maior nos catalisadores a base de Pt e Pd. Análises de redução com temperatura programada (TPR) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS) confirmaram a interação íntima dos metais nobres e o cobalto [SUN *et al.*, 2002].

GUCZI *et al.* (2001) também estudaram o sistema Co-Pd com concentração metálica total de 5%, suportado em SiO<sub>2</sub> preparado pelo método sol/gel. As análises de XPS foram realizadas “*in situ*” após tratamento com H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> alternadamente para verificar as alterações na estrutura numa temperatura de 400°C. Nesta temperatura os íons de Co não foram reduzidos na ausência do Pd. Por outro lado, na presença do Pd os íons Co foram reduzidos mostrando energia de ligação de 778 eV, referente ao Co metálico. Porém, a redução não foi completa. Ao ser feita uma nova oxidação, o óxido

de Co é restaurado, havendo um enriquecimento superficial em Pd numa subsequente redução.

Os resultados de XPS mostraram que em todas as amostras a relação Co/Pd na superfície é maior do que a razão Co/Pd mássica, ou seja, há um enriquecimento do Co na superfície do catalisador. No entanto, a interação entre os metais pode ser indicada pelas energias de ligação do Co 2p e Pd 3d encontradas (778,1 e 777,7; 334,2 e 334,8 eV). Testes para a hidrogenação do CO também foram realizados mostrando que os sítios metálicos do Co são responsáveis pelo crescimento da cadeia carbônica e o Pd provê o hidrogênio, facilitando a formação de metano. A taxa de reação foi baixa para os catalisadores monometálicos, para as composições intermediárias houve um aumento causado pelo sinergismo. Um efeito similar é válido para a conversão do metano em hidrocarbonetos maiores. O mecanismo desse sinergismo baseia-se na inserção do Pd na matriz do Co, modificando os sítios e retardando o processo de desativação. O Pd sozinho não é um bom catalisador para hidrogenação do CO, mas no bimetálico sua performance é considerável.

XU *et al.* (2005) estudaram catalisadores com 12% Co (sal precursor nitrato de cobalto) e 0,5% de metal nobre que pode ser Pt, Pd ou Ru (sal precursor cloreto) suportados em alumina pelo método de impregnação seca. Nas análises de DRX os picos atribuídos aos planos cristalográficos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram identificados em 18,9°, 31,3°, 36,8°, 44,9°, 59,3° e 65,3°. Os picos referentes a Pt, Pd e Ru não foram observados, devido ao baixo teor destes metais. Utilizando a fórmula de Scherrer foi determinado o tamanho dos cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , apresentados na Tabela 5.

De acordo com os valores mostrados na Tabela 5, os autores concluíram que com a adição de pequenas quantidades de metal nobre, o tamanho médio dos cristalitos

de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  diminuem devido a interação entre  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o suporte e o contato entre Co e metal nobre, e a dispersão estimada por DRX também apresenta um pequeno aumento.

Tabela 5: Diâmetro de Partícula e dispersão de diferentes catalisadores.

Catalisadores	Diâmetro de Partícula (nm)		Dispersão (%)
	d ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )	d (Co)	
Co / $\text{Al}_2\text{O}_3$	10,1	7,6	12,6
Co - Pt / $\text{Al}_2\text{O}_3$	7,3	5,5	17,5
Co - Ru / $\text{Al}_2\text{O}_3$	8,0	6,0	16,0
Co - Pd / $\text{Al}_2\text{O}_3$	9,8	7,4	13,0

Na literatura existem poucos trabalhos de caracterização de catalisadores bimetálicos suportados em nióbia, dentre eles pode-se citar alguns realizados no Nucat: FRYDMAN *et al.* (1999) e NORONHA *et al.* (2000).

FRYDMAN *et al.* (1999) utilizaram catalisadores com aproximadamente 1,9% de cobalto e variaram a razão atômica Rh/Co de 0,09 a 0,72; a impregnação na nióbia foi realizada pelo método de impregnação seca.

Segundo os autores os resultados mostraram o efeito sinérgico dos catalisadores bimetálicos e o efeito promotor do metal nobre. Este sinérgismo sugere que as partículas do Co e do Rh estavam em contato íntimo. O aumento da formação de hidrocarbonetos de cadeias longas pelo bimetálico comparado ao catalisador de Rh/Nb indica que o Rh aumenta a característica de crescimento das cadeias de carbono dos catalisadores contendo Co. Os catalisadores de Co são mais eficazes quando adicionado o Rh, provavelmente pelo aumento na redutibilidade do Co como a análise de TPR indicou. A combinação do Co e do Rh inibiu significativamente a desativação do catalisador causado pela interação metal-suporte após a redução em altas temperaturas. A taxa total da reação de hidrogenação do CO e a seletividade para o metano foram

aproximadamente constantes com o aumento da concentração do Rh no bimetálico, sugerindo que a área de superfície específica do metal ativo (Rh/Co) não variou significativamente. Este resultado foi comprovado com medidas do quimissorção de hidrogênio e com a caracterização estrutural de superfície por XPS dos catalisadores Co-Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinados.

NORONHA *et al.* (2000) utilizaram catalisadores de Co-Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a preparação foi realizada pelo método de impregnação seca, com o suporte calcinado a 550°C por 2 horas, utilizando como precursores as soluções de nitrato de paládio e nitrato de cobalto e em seguida foram secos e calcinados a 400°C por 2 horas. As técnicas de caracterização utilizadas foram XPS, TPR e medidas magnéticas, DRX e EXAFS.

Os espectros de XPS comparados com compostos de referência e Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na literatura indicaram a presença de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de espécies Co<sup>2+</sup> na superfície do Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e PdCo/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os catalisadores com baixo teor de Co (2%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresentaram, principalmente, espécies Co<sup>2+</sup>, enquanto que partículas Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são formadas em adição as espécies Co<sup>2+</sup> em concentrações maiores (Pd<sub>15</sub>Co<sub>85</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≈ 5% de Co).

As medidas magnéticas do catalisador Pd<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostraram a presença de 4% de cobalto metálico após a redução a temperatura ambiente, confirmando o forte efeito promotor do Pd na redução do Co. Após 200°C, as medidas já mostravam 12% de Co metálico. Entretanto, o consumo de hidrogênio no TPR foi maior que a quantidade de Co metálico produzido, sugerindo uma transformação parcial de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em Co<sup>2+</sup> nesta faixa de temperatura. Após redução a 500°C, observa-se uma redução total do Co, ao contrário do catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este resultado mostra o efeito promotor do Pd na redução das espécies Co<sup>2+</sup>. As medidas magnéticas em diferentes temperaturas de redução evidenciam a interação entre os metais.

A técnica de EXAFS foi utilizada para obter evidências da interação Pd-Co e determinar a composição média da partícula bimetálica, principalmente para o catalisador com menor teor de Co. Os autores concluíram que a análise de EXAFS revelou a formação de liga Pd-Co durante a redução, até mesmo nos catalisadores com baixos teores de Co. Foi observado por magnetismo, DRX e EXAFS resultados que sugerem a presença de partículas bimetálicas enriquecidas com Pd e partículas contendo somente Co.

Atualmente, inúmeras técnicas têm sido utilizadas para estudar as propriedades dos nanocristalitos metálicos, devido à importância deste tipo de material em várias aplicações tecnológicas. EXAFS é uma destas técnicas que podem ser utilizadas em conjunto com simulações de dinâmica molecular, as simulações podem ser comparadas com dados experimentais.

MIERZWA (2005) otimizou estruturas Pd-Co com várias concentrações, utilizando modelagem matemática e Dinâmica Molecular (MD) para avaliar o efeito de segregação metálica. Os cálculos do arranjo espacial dos átomos nos aglomerados foram realizados em programas computacionais, com base nos parâmetros eletrônicos e estruturais. Para todos os aglomerados, a forma considerada foi a cubooctaédrica. Todos os modelos assumiram a configuração de “relaxamento” a 300 e 700K utilizando simulação Monte-Carlo. A Figura 13 mostra exemplos de arranjos atômicos variando a concentração dos metais nos clusters.

A estrutura tridimensional fornece informações mais diretas que aquelas obtidas por medições de difração ou EXAFS. Pode-se ver que os átomos de Pd preferem posições na superfície dos aglomerados (modelo de segregação parcial).

Para validar este modelo os resultados teóricos foram apresentados na Figura 14 junto com estudos experimentais de EXAFS de catalisadores com razão atômica de

(Co<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>)/SiO<sub>2</sub> contendo 10% em peso de metal [MIERZWA *et al.*, 1999]. Os resultados mostram um bom ajuste dos dados experimentais pelo modelo proposto. As diferenças podem ser devido às alterações na morfologia da superfície no experimento, causado pela interação do aglomerado com o suporte.

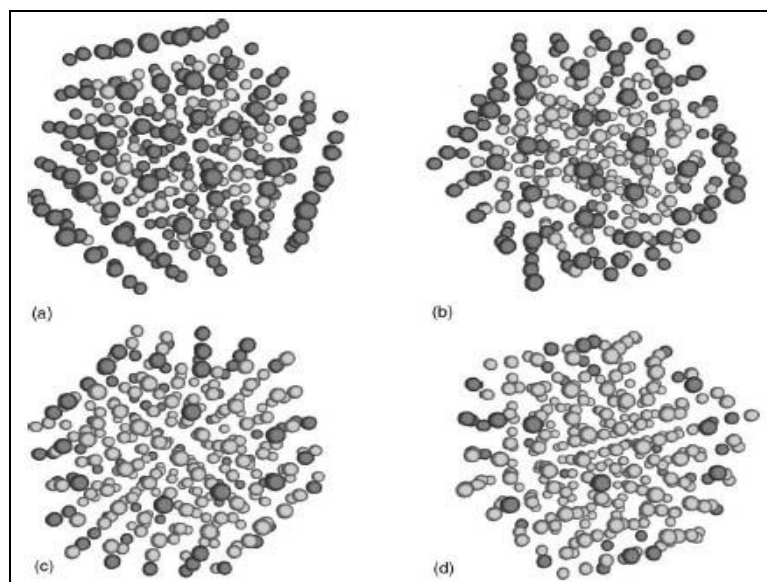


Figura 13 - Exemplos de configurações dos aglomerados: Co<sub>25</sub>Pd<sub>75</sub> (a), Co<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> (b), Co<sub>74</sub>Pd<sub>26</sub> (c), Co<sub>86</sub>Pd<sub>14</sub> (d) [MIERZWA, 2005].

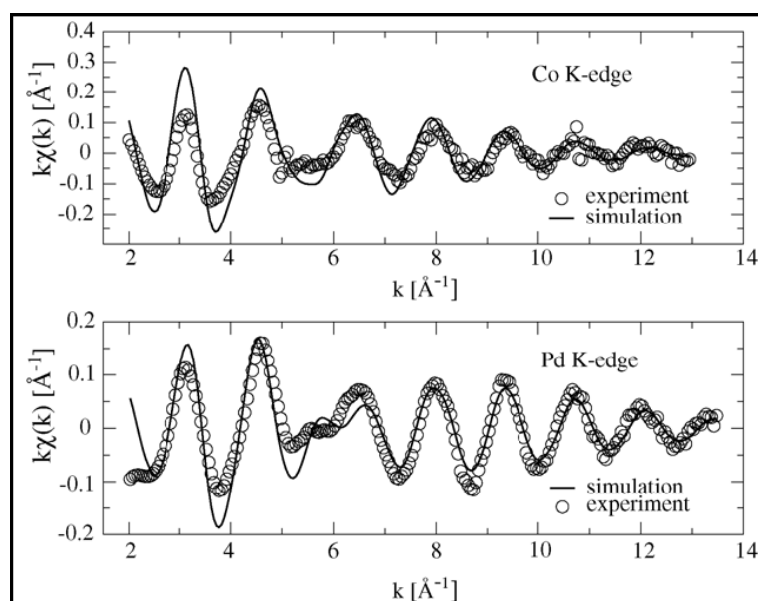


Figura 14 - Comparação Qualitativa dos EXAFS experimentais e com as simulações [MIERZWA, 2005].

MENG *et al.* (1997) reportaram resultados de caracterização, entre outras técnicas as de XPS e EXAFS, e da performance catalítica de uma série de catalisadores Co-Pt(Pd, Rh)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empregados na oxidação de CO, decomposição de NO e na redução catalítica seletiva de NO por C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Os resultados catalíticos mostraram que a presença de metais nobres aumentou a atividade da reação.

O espectro de XPS do Co 2p<sub>3/2</sub> do catalisador Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é apresentado na Figura 15. Dois picos são observados no espectro de XPS do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em (778,3 e 780,9 eV). A energia de ligação do primeiro e do segundo picos são bastante próximas às energias do Co metálico e do CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Um pico satélite bastante largo, típico do Co<sup>2+</sup> é visto em 786,0 eV. Já para o Co-Pt(Pd, Rh)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apenas um pico em 778,3 eV é observado (Figura 15b). Estes resultados sugerem que o cobalto sobre a superfície do material Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existe nas formas de Co metálico e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, enquanto que na amostra Co-Pt(Pd, Rh)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> todo cobalto existe como Co metálico. Estes resultados corroboraram com os dados de difração de raios-X.

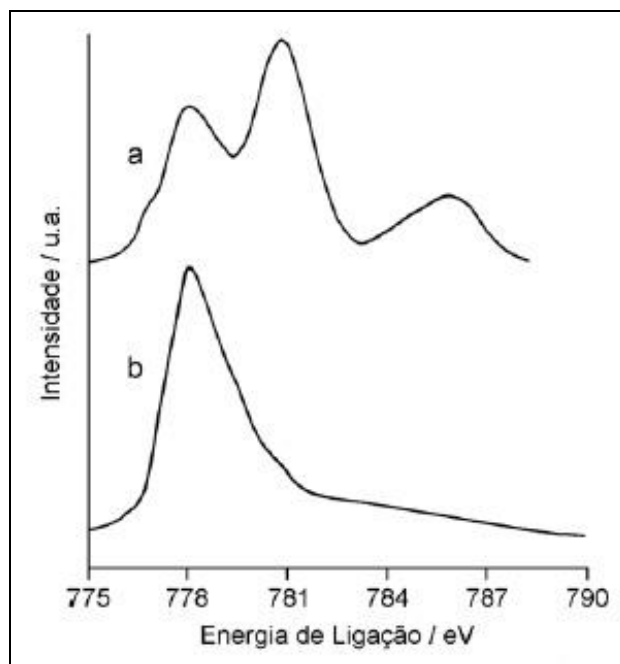


Figura 15 - Espectros de XPS do Co 2p<sub>3/2</sub> das amostras Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) e Co-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) [MENG *et al.*, 1997].

Os módulos das Transformadas de Fourier (TF) dos espectros EXAFS da borda K do Co podem ser observados na Figura 16.

A TF do Co-Pt(Pd, Rh)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é similar a do Co metálico, mostrando apenas uma esfera de coordenação em 0,212 nm. Contudo, na TF do catalisador Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparecem duas esferas de coordenação em 0,147 e 0,266 nm, respectivamente. A primeira camada pode ser relacionada à ligação Co-O no CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,143 nm), mas a segunda não pode ser considerada como Co-Co no Co metálico (0,212 nm) ou Co-Co em CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,312 nm), pois a diferença de distância interatômica é muito grande. Com base nos dados de difração de raios-X e XPS, o autor sugere que a segunda esfera apresenta uma contribuição de ambos Co metálico e CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Através dos cálculos computacionais dos parâmetros estruturais da esfera Co-Co, obtidos a partir dos dados de EXAFS da borda K do cobalto, inferiu-se que este elemento na amostra Co-Pt(Pd,Rh)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existe na forma metálica e na amostra Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como uma mistura de Co metálico e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do tipo espinélio.



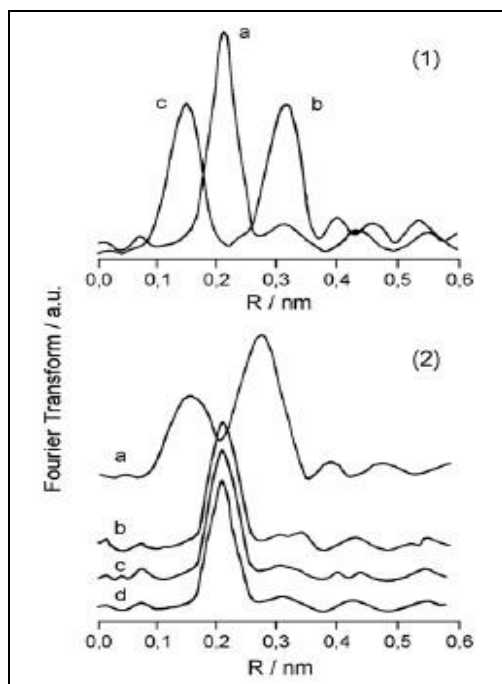


Figura 16 - Módulos da TF do espectro EXAFS da borda K do Co das amostras (1) (a) Co metálico, (b)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e (2) (a)  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Co-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Co-Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e (d)  $\text{Co-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [MENG *et al.*, 1997].

As técnicas nesse caso foram importantes para associar o estado de oxidação do cobalto, presente sobre as matrizes, com diferentes fases ativas dos catalisadores  $\text{Co-Pt(Pd,Rh)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

# Capítulo III

## Materiais e Métodos

### III.1 Preparo dos catalisadores

A ciência de preparação dos catalisadores é muito diversa, pois as propriedades deles variam significativamente com a utilização de diferentes precursores, métodos de preparação e introdução de promotores e/ou inibidores da reação e composição.

Um adequado controle durante a preparação do suporte e sua impregnação com o precursor metálico é importante para se obter as propriedades desejadas. Por isso, definiu-se o tratamento do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido a partir Nióbia HY-340 (óxido de nióbio hidratado)-Lote AD 2365 calcinado em mufla com fluxo de ar (50-60 mL/min), temperatura de calcinação de 550°C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 2°C/min. O volume dos poros foi determinado após a calcinação obtendo 0,31 mL/g de suporte.

A preparação foi realizada em duas etapas, primeiro foi impregnado o sal de Cobalto, seguido de uma secagem por 12 horas em estufa e após a impregnação do sal de Paládio, novamente o material foi seco por 12 horas e então calcinado a 400°C, por 3h, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min com fluxo de ar. Em todos os catalisadores foi realizado o método de impregnação seca.

Em uma primeira etapa foi definido o sal precursor dos metais. E os catalisadores foram preparados a partir de cloretos e nitratos, com 5% de cobalto para determinar o precursor mais adequado ao processo.

Para os catalisadores bimetálicos foi utilizado o sal de PdCl<sub>2</sub> para realizar a impregnação. Foi necessário dissolvê-lo em HCl concentrado, seguido de aquecimento

da solução até quase secura por duas vezes e diluído com água destilada após cada evaporação, de acordo com metodologia utilizada no Nucat [NORONHA *et al.* 1999].

Após a definição do precursor para o cobalto e para o paládio, uma série de catalisadores foi preparada de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 - Composição dos Catalisadores Preparados.

<b>Catalisadores</b>
5% Co
5%Co - 0,6%Pd
3,6% Co -1,4% Pd
2,5%Co - 2,5%Pd
1% Pd

## **III.2 Caracterizações dos Catalisadores**

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para explicar e prever algumas das suas principais propriedades.

### **III.2.1 Área Superficial**

A medida da área superficial pelo método BET baseia-se na determinação do volume de N<sub>2</sub> adsorvido, empregando-se a equação de Brunauer-Emmett-Teller. As amostras (500mg) são previamente tratadas “*in situ*” através do aquecimento sob vácuo a 300°C, por 3h. As medidas de adsorção e de dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas a -196,15°C em um equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2000 (Micromeritics).

### **III.2.2 Fluorescência de Raios X (FRX)**

A composição química global das amostras foi determinada através de análises por fluorescência de raios x, utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, controlado por computador através do software e dotado de tubo gerador de raios x de ródio. A contagem dos pulsos foi feita através de um detector proporcional de fluxo.

### **III.2.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)**

Para as análises de redução à temperatura programada, uma amostra do catalisador (cerca de 200 mg) foi inserida em um reator de quartzo, cuja temperatura é monitorada por um termopar, e o forno controlado por um programador linear de temperatura. A amostra foi pré-tratada por corrente de Ar (30 ml/min) a 150°C por 30 minutos para eliminar a umidade. Após esta etapa, o catalisador foi submetido ao fluxo da mistura redutora 1,65% H<sub>2</sub>/Ar (30 ml/min) com taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1000°C, sendo mantido nesta temperatura por 30 min. O monitoramento da corrente gasosa efluente do reator foi feito por um detector de condutividade térmica (TCD), sendo utilizado um programa de aquisição de dados para registrar o sinal (mV) em função do tempo. A calibração foi realizada através do sinal referente a um pulso de Argônio puro, permitindo assim quantificar o consumo de H<sub>2</sub> durante o TPR.

### **III.2.4 Difração de Raios-x (DRX)**

As análises de difração de raios-x foram realizadas em um equipamento Rigaku D Max Ultima com câmara de redução Anton Paar XRK900, radiação de Cu K $\alpha$  (V=40kV e I=40mA) com monocromador de grafite e aquisição de dados. Os espectros

foram registrados em ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) crescentes, partindo de  $2^\circ$ , com passos de  $0,05$  até  $80^\circ$ , sendo o tempo de contagem fixo em 2 segundos por passo.

As análises foram realizadas com redução “*in situ*” para acompanhar as etapas do processo de redução (com fluxo de  $H_2$  puro e taxa de aquecimento de  $5^\circ C/min.$ ) e avaliar as modificações estruturais durante a redução. As temperaturas de redução utilizadas foram de  $300$  e  $500^\circ C$ .

Esta técnica foi empregada para a determinação do tamanho do cristalito através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Onde  $D$  é o tamanho da partícula;  $\theta$  é o ângulo de Bragg em graus;  $\lambda$  ( $1,54178 \text{ \AA}$ ) o comprimento de onda da radiação;  $\beta$  é a meia largura da linha de difração e  $k$  é uma constante relacionada à forma do cristal e ao método de medida da largura do pico.

### III.2.5 Quimissorção de $H_2$

Os experimentos foram realizados no Centro de Investigação e Desenvolvimento em Processos Catalíticos (CINDECA) na Universidade Nacional de La Plata, Argentina, pelos professores Dr. Gustavo Marchetti e Dr. José Fernando Bengoa.

O equipamento utilizado consiste em uma unidade convencional de vidro, sistema de vácuo Edwards, composta de uma bomba mecânica em dois estágios E2M2 e com uma bomba difusora de óleo modelo 63 Diffstak.

O procedimento experimental para todas as amostras, consiste na secagem da amostra a  $110^\circ C$  por 30 minutos sob vácuo, por 1 hora. Após a secagem a amostra é reduzida a  $350^\circ C$  com taxa de aquecimento de  $2^\circ C/min$  com fluxo de  $H_2$  puro, por 16

horas, seguido de vácuo por 6 horas. A isoterma de H<sub>2</sub> obtida a 150°C pelo método estático (manual por dessorção).

### **III.2.6 Análise Termogravimétrica (ATG)**

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar o teor de coque formado nos catalisadores usados na reação, para o fechamento do balanço de massa. Na ATG, o peso da amostra é medido continuamente enquanto a mesma é aquecida a uma taxa programada em uma atmosfera escolhida.

Neste trabalho, as amostras foram primeiramente aquecidas sob atmosfera oxidante até 900°C, no intuito de verificar a perda de massa das amostras referente aos depósitos carbonáceos. As amostras foram analisadas no equipamento Du Pont 2000 Thermal Analyser numa faixa de temperatura de 30 a 900°C, numa taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob fluxo de argônio ou ar sintético (100 mL min<sup>-1</sup>).

### **III.2.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)**

A análise por DRIFTS permite correlacionar a natureza da fase ativa com o mecanismo reacional. Dessa forma, pode-se observar os intermediários dos produtos formados e correlacionar com a seletividade. As análises de DRIFTS foram realizadas através de um equipamento Thermo Nicolet modelo Nexus 470 com detector MCT-A resfriado com nitrogênio líquido, equipado com uma câmara de reflectância difusa para tratamento à alta temperatura “SpectraTech” com janela de ZnSe. As amostras foram diluídas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a 550°C, devido à coloração escura da amostra que causa uma grande absorção. As amostras foram reduzidas na câmara com H<sub>2</sub> por 6 horas na temperatura de 350 ou 500°C. Após a redução foi realizada uma limpeza da amostra,

com fluxo de He, durante o ajuste de temperatura de reação, então foi adicionada a mistura de gás de síntese na câmara, sendo obtidos espectros com câmara aberta e fechada com variação de temperatura de 200°C até 270°C, valor utilizado nos testes catalíticos.

Para a leitura de todos os espectros foi utilizado como *background* aqueles registrados na mesma temperatura, com fluxo de He. O aquecimento do sistema com a câmara fechada foi realizado procurando-se favorecer a identificação de espécies fracamente adsorvidas.

### **III.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)**

Para a obtenção das imagens, as amostras foram previamente reduzidas sob fluxo de hidrogênio, em temperaturas pré-definidas para o estudo (350 e 500°C), este procedimento foi realizado no Nucat e após foi realizado a passivação das amostras para serem levadas ao local de análise. O método de passivação consiste do resfriamento da amostra sob fluxo de uma mistura de 1% de ar em hélio, realizada após a redução. O reator sob fluxo de gás é mergulhado em uma mistura refrigerante. Para se obter baixas temperaturas foi utilizado uma mistura de nitrogênio líquido com álcool iso-propílico até a obtenção de uma mistura pastosa.

As análises de HRTEM foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP.

O equipamento utilizado foi o JEM 3010 URP que é um Microscópio de Transmissão de Alta Resolução.

As características e equipamentos acoplados ao JEM-3010 são:

- Filamento termo-iônico de LaB6 (alto brilho).
- Voltagem de aceleração de 300KV.
- Peça Polar URP, 1,7 Å de resolução pontual,  $\pm 15^\circ$  de inclinação da amostra.
- Porta-amostras: Um eixo de inclinação; Duplo eixo de inclinação; Duplo eixo de inclinação com baixo sinal-ruído para Raios-X (corpo de Be); Duplo eixo de inclinação refrigerado a nitrogênio líquido com controle de temperatura de  $-173^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente.
- Câmera digital para aquisição de imagens com 1024x1024 pixels de resolução; Gatan 794SC.
- Câmera de TV com intensificador de Imagem Gatan 622.

### III.3 Testes Catalíticos

Para avaliação do desempenho foram utilizados aproximadamente 300 mg de amostra, em reator em U de aço inox, com pressão variando de 4 atm até 40 atm em unidade de reação acoplado em linha a um cromatógrafo a gás. O reator foi preenchido com camadas seguindo a ordem: lã de vidro, esferas de vidro, lã de vidro, catalisador, lã de vidro e esferas de vidro.

A vazão dos gases foi controlada através de uma válvula micrométrica, com leitura de vazão via fluxímetro digital. A linha de saída do reator foi mantida aquecida, através de resistência elétrica para evitar a condensação dos produtos.

Os catalisadores foram submetidos a um processo de redução sob fluxo de  $\text{H}_2$  puro a uma vazão de 30 ml/min. e taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min.}$ , até a temperatura



de redução onde permaneceram por 16 horas. Após este processo a temperatura foi reduzida para 270°C, após o reator foi isolado e o gás trocado pela mistura reacional (H<sub>2</sub>/CO/He) de composição variada. Com o reator ainda isolado, a carga foi analisada no cromatógrafo. Após a análise, a entrada do reator foi aberta para fazer a pressurização, sendo a carga admitida ao reator na vazão adequada para que a conversão ficasse entre 20 e 30%.

Os produtos foram analisados em linha por Cromatógrafo GC-17 A Shimadzu, equipado com dois detectores: detector de condutividade térmica (TCD) equipado com coluna empacotada CP-PoraBond Q, 50m, 0,32mm ID, utilizando hidrogênio como gás de arraste; e detector de ionização de chama (FID) com coluna CP-SIL5, 50m, 0,32mm.

As condições de análise foram as seguintes: temperatura do forno isotérmica em 270°C, temperatura do detector 200°C, temperatura do injetor 250°C e vazão do gás de arraste na coluna de 40 ml/min.

Para a análise dos resultados dos testes catalíticos são calculadas a conversão do gás de síntese e a seletividade para hidrocarbonetos para cada produto.

## Capítulo IV

### Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais referentes à escolha do método de preparação dos catalisadores, tipo de precursores dos metais utilizados, seguido por testes catalíticos das amostras selecionadas e as caracterizações. Também serão mostrados os testes catalíticos para os catalisadores, mostrando a seletividade para os produtos da reação e referentes a influência da pressão e da razão CO/H<sub>2</sub> na composição da alimentação.

#### IV.1 Primeira Etapa: Escolha dos Precursores

Nesta etapa foram preparados catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com diferentes sais precursores dos metais. Primeiramente para o cobalto foram utilizados o CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e o Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; após a escolha do precursor mais indicado, foram preparados os catalisadores bimetálicos, selecionando também o precursor para o paládio (cloreto ou nitrato).

##### IV.1.1 Fluorescência de Raios X e Área Superficial BET

A Tabela 7 apresenta os teores nominais e os resultados das análises de Fluorescência de Raios X (FRX) para determinação dos teores de Co nos catalisadores preparados e os valores de área superficial obtida pelo método BET. Com a

impregnação dos metais houve uma redução na área específica do suporte, e as concentrações dos metais ficaram na faixa desejada.

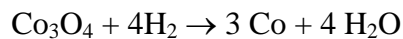
Tabela 7 - Resultados das áreas superficiais específicas BET e os teores metálicos obtidos por Fluorescência de RX.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Teor Nominal de Co (%)	Teor de Co FRX (%)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31	-	-
Co (N)	17	5,00	4,98
Co (Cl)	9	5,00	4,08

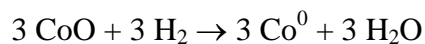
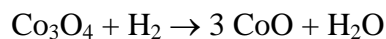
#### IV.1.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os dados da literatura para a redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são bastante controversos, devido à aparência das curvas nas etapas do TPR, pois dependem fortemente das condições experimentais, composição do catalisador, e da dispersão da fase ativa [BRUCE *et al*, 1993; HILMEN *et al*, 1996; ERNEST *et al*, 1999].

As formas mássicas das fases do Co, após calcinação dos respectivos precursores nas condições anteriormente descritas, são principalmente Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CoO como veremos detalhadamente. Isso nos dá a seguinte estequiometria teórica:



Normalmente o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se reduz em duas etapas:



Essas análises foram realizadas para verificar o perfil de redução das amostras, identificando as temperaturas características de cada região. Não foi calculado o

consumo de hidrogênio referente à redução parcial do suporte, por esse motivo temos um consumo que não corresponde somente ao teor metálico da amostra.

A Figura 17 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores de Co suportados em nióbia. O catalisador  $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado a partir do precursor do nitrato apresentou dois picos, em 355 e em 496°C, atribuídos à redução da espécie de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e de  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente. Além disto, o consumo de hidrogênio foi o dobro do que no catalisador  $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado a partir do precursor cloreto, como pode ser observado no gráfico, que apresentou somente um pico em uma temperatura mais alta (555°C) e um ombro em 600°C. O perfil de TPR do catalisador preparado com precursor cloreto indica que prevalece a presença das espécies de  $\text{Co}^{2+}$ , que são mais difíceis de reduzir (NORONHA *et al*, 1999). A presença do cloro dificulta a redução do cobalto que deve estar em grande quantidade na forma de oxicloreto cuja redução ocorre em temperaturas mais elevadas, com a calcinação estas espécies podem ser difundidas no suporte ficando encobertas pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_x$  (CHIN e HERCULES, 1982). Em ambos os casos ocorrem redução parcial do suporte que começa em aproximadamente 800°C, mas só em 1300°C ocorre a total redução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_4$  [WACHS *et al*, 2003].

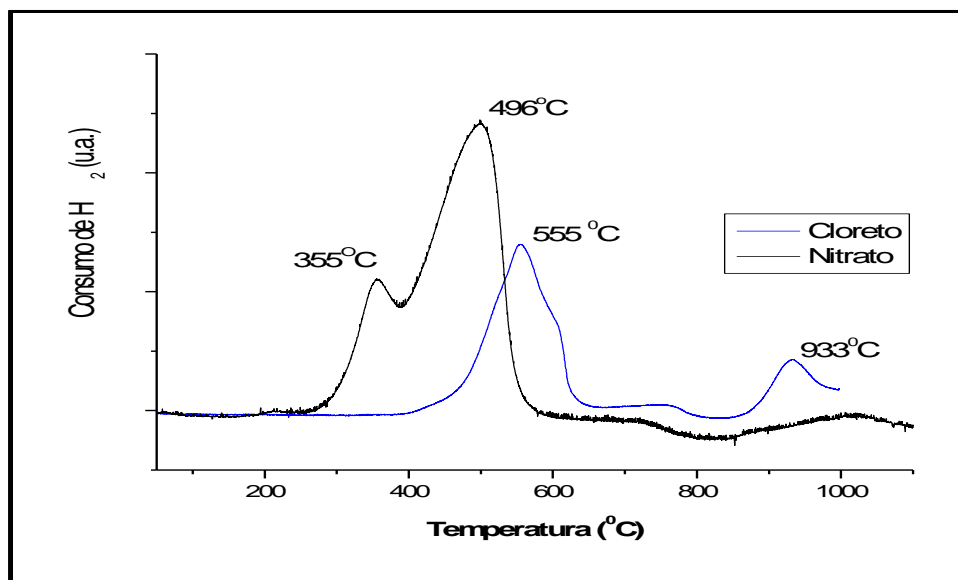


Figura 17- Perfis dos TPR dos catalisadores de  $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### IV.1.3 Teste Catalítico

A influência do sal precursor para o Co foi verificada, também em relação ao desempenho das amostras na reação de FT, conforme pode ser visto na Figura 18 para o precursor nitrato.

No teste catalítico a 20 atm e 270°C, o catalisador de 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Cl) não apresentou atividade para a hidrogenação do monóxido de carbono, apresentando uma conversão no máximo de 3%, mas desativou em seguida. Provavelmente devido ao baixo teor de cobalto metálico, já que no teste catalítico é utilizada uma temperatura de redução de 500°C, e pelo TPR se pode notar que a redução ocorre em temperaturas mais elevadas. Também segundo RAGAINI *et al.* (1996), a presença dos cloretos afeta negativamente a reação, pois inibem a quimissorção do H<sub>2</sub> e do CO, atribuído a modificações eletrônicas devido a sua eletronegatividade. Os cloretos também favorecem a formação das espécies Co<sup>2+</sup> que são mais difíceis de reduzir.

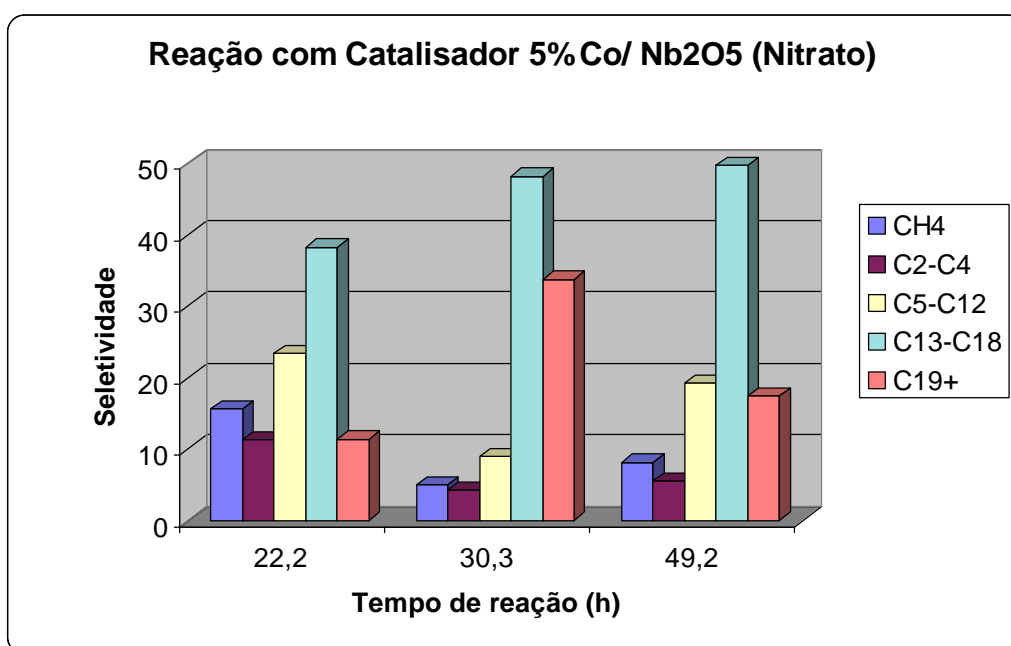


Figura 18 - Seletividade do catalisador 5%Co(N) a 270°C e 20 atm.

Já o catalisador de 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (N) apresentou uma conversão de CO em hidrocarbonetos em torno de 30% nas mesmas condições. O teste catalítico teve a duração de 50 horas e apresentou uma alta seletividade para diesel (48%).

Pelo perfil do TPR e o teste catalítico, o nitrato se mostrou mais apropriado para ser utilizado como precursor para o cobalto, para preparação da série de catalisadores mostrados na Tabela 6 do capítulo anterior.

Para determinar o precursor do paládio foi utilizado a mesma metodologia, e os testes catalíticos foram realizados sobre as mesmas condições, e fixando o precursor do cobalto como o nitrato para isso foi preparado catalisadores de 2,5% de Co e 2,5% Pd. Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos para a seletividade dos catalisadores bimetálicos testados.

Tabela 8 - Seletividades para os catalisadores bimetálicos.

Amostra	X CO (%)	Whsv (h <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (%)	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (%)	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> (%)	C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> (%)	C <sub>19+</sub> (%)
Co-Pd (N)	5,29	3000	50,10	34,75	5,80	3,08	9,11
Co-Pd (Cl)	8,60	2500	55,86	32,62	6,14	2,52	2,85

Nestes testes pode-se notar que a forte influência do Pd na reação de FT, que devido a suas propriedades de facilitar a hidrogenação, provoca uma grande produção de metano (CH<sub>4</sub>) e leves (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>). O Co devido ao baixo teor (2,5%) não favoreceu ao crescimento da cadeia carbônica. Pelos valores observados da seletividade, o nitrato mostrou um ligeiro favorecimento dos compostos de cadeia longa (C<sub>19+</sub>), mas desativou em 39 horas. E a amostra em que foi utilizado o cloreto se mostrou estável durante 52 horas de teste catalítico.

A seleção dos precursores foi realizada em função da seletividade e da conversão. A partir destes resultados foi definido que os catalisadores bimetálicos seriam elaborados com precursores de nitrato para o Co e cloreto para o Pd.

## IV.2 Segunda Etapa: Preparação e Caracterização dos Catalisadores

A Tabela 9 apresenta os teores nominais e os resultados de análises de Fluorescência de Raios-X (FRX) para determinação dos teores de Co e Pd nos catalisadores preparados e os valores de área superficial obtida pelo método BET.

Tabela 9 - Resultados das áreas superficiais específicas BET e os teores metálicos obtidos por Fluorescência de RX.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Teor de Co Por FRX (%)	Teor de Pd Por FRX (%)
5% Co	17,2	4,98	-
5% Co – 0,6% Pd	17,6	5,71	0,65
3,6% Co -1,4% Pd	19,8	3,98	1,68
2,5% Co - 2,5% Pd	16,6	2,75	2,65
1% Pd	14,8	-	1,10

### IV.2.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Na Figura 19, temos o perfil do catalisador 5%Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que apresentou dois picos, um em 355°C referente Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→ CoO; e outro em 496°C, atribuído à redução da espécie de CoO→Co<sup>0</sup>. Ao se adicionar 0,6% de Pd temos um perfil bem diferente, com três picos, um na temperatura ambiente, outro a 143°C e o Co sendo reduzido em 350°C. Estes valores mostram a influencia da adição de uma pequena quantidade de paládio que facilita a redução do Co, devido a suas propriedades de facilitar o

suprimento de hidrogênio ao cobalto (“*spillover*”) que se reduz em uma temperatura muito menor (aproximadamente 150°C). Isso sugere uma interação entre os metais conforme citado na literatura.

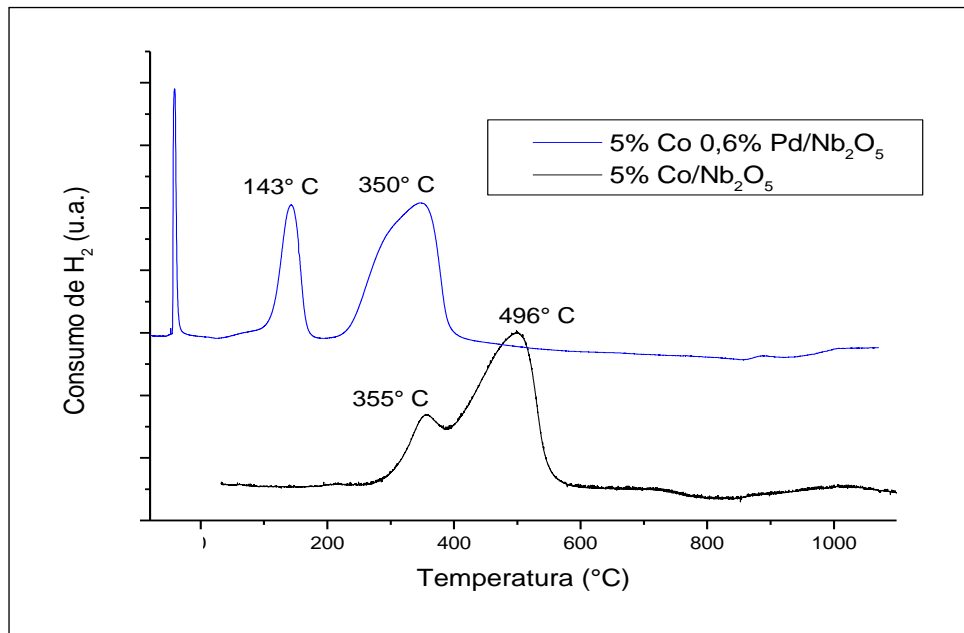


Figura 19 - Perfil do TPR do monometálico e o bimetalítico.

Na Figura 20 pode-se observar o perfil de redução dos outros catalisadores bimetalíticos e do catalisador de paládio. Nestes dois catalisadores bimetalíticos, podemos observar cinco picos de consumo de hidrogênio, para o catalisador com 3,6% Co - 1,4% Pd ocorre um pico a temperatura ambiente, outro em 120°C, referente à redução do paládio, e outros em 190°C, 310°C e 480°C referentes ao cobalto deslocado para temperaturas mais baixas em relação ao monometálico e a possíveis interações entre os dois metais. Para o catalisador com 2,5 % Co – 2,5 % Pd podemos observar um pico a temperatura ambiente e outro a 140°C pela redução do Pd, à 54°C temos um pico negativo devido a dessorção dos hidretos de Pd, em 240°C temos pico que sugere a existência de alguma interação entre os metais (JUSZCZYK et al, 1993) e a 450°C observa-se um pico referente a redução de parte do Co. Neste catalisador devido ao



maior teor de Pd, houve formação de hidretos evidenciando que a interação entre os metais não foi total.

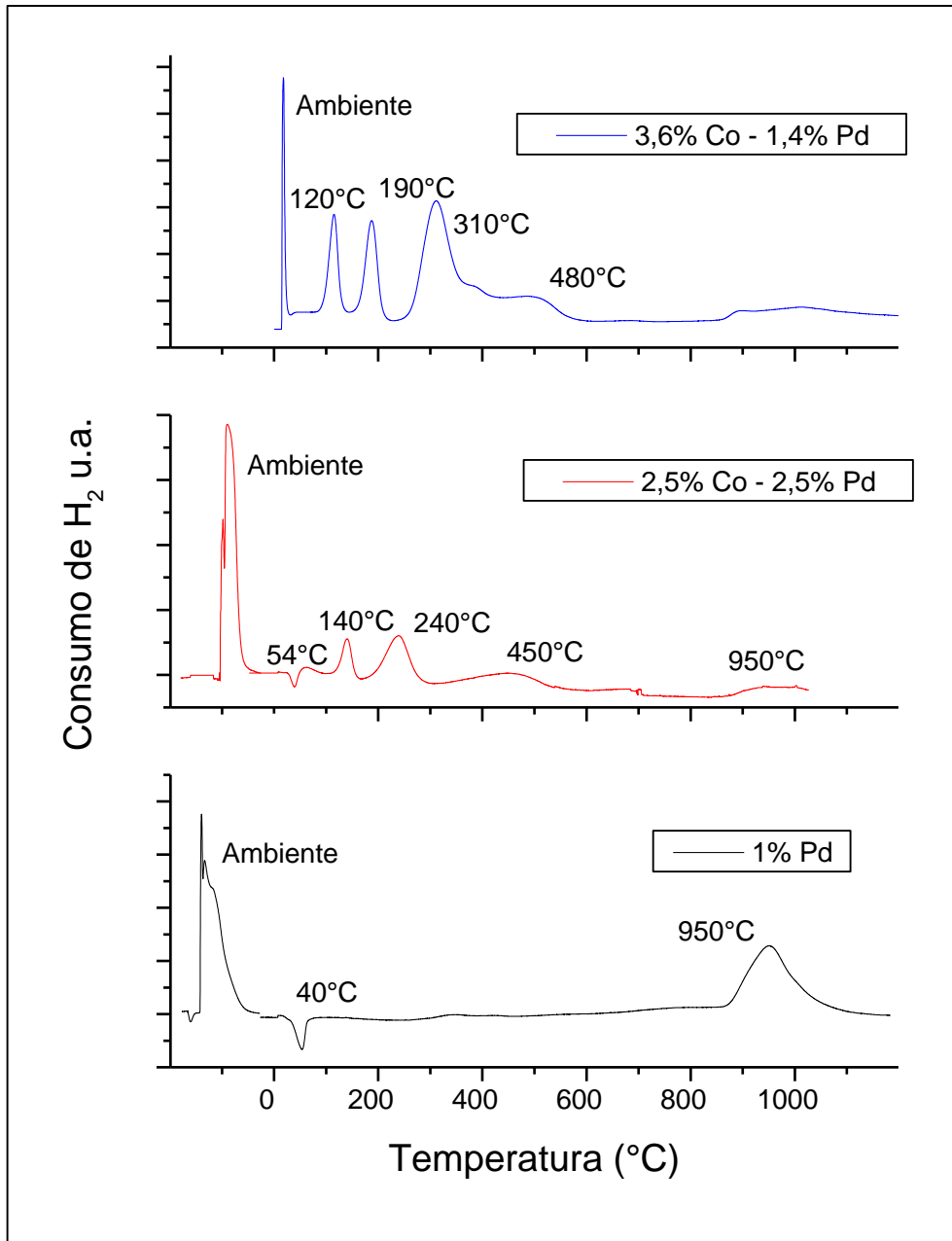


Figura 20 - Perfil do TPR dos catalisadores bimetalícos.

Para o catalisador com 1% Pd nota-se apenas o pico a temperatura ambiente e o pico referente a desorção do hidretos formados, e como nos outros houve a redução do suporte acima de 950°C. Na Tabela 10 encontram-se os valores teóricos e experimentais

do consumo de hidrogênio para os picos apresentados até 500°C, referentes as análises de redução de temperatura programada, os valores experimentais indicam um consumo um pouco maior que o valor teórico devido a redução parcial do suporte.

Tabela 10- Valores teóricos e experimentais do consumo de H<sub>2</sub> (μmoles H<sub>2</sub>/mg de metal) na amostra analisada.

Amostra	Cobalto		Paládio	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
5% Co	22,63	21,69	-	-
5% Co – 0,6% Pd	14,19	15,20	0,12	1,13
3,6% Co - 1,4% Pd	18,07	22,13	3,18	3,26
2,5% Co - 2,5% Pd	20,23	22,87	3,56	3,71
1% Pd	-	-	0,94	1,36

### IV.2.3 O Efeito da Pressão na Seletividade

A Tabela 11 mostra a conversão e o efeito da pressão na seletividade dos catalisadores de 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Após 48 horas de reação a 270°C e 4 atm o catalisador apresenta praticamente a mesma seletividade para metano, leves, gasolina e diesel e maior produção de pesados. A 20 atm, a amostra apresentou seletividade baixa para formação de metano e alta para formação de hidrocarbonetos com cadeias mais longas, com especial destaque para a produção de compostos na faixa do diesel (C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub>). A 30 atm houve um deslocamento da seletividade para produção de hidrocarbonetos pesados (C<sub>19+</sub>) e a 40 atm temos o favorecimento da produção de metano, leves e principalmente gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>). BIANCHI *et al* (2001) também observaram o aumento da fração dos hidrocarbonetos mais pesados com o aumento da pressão de 5 atm para 20 atm, durante a hidrogenação do CO com um catalisador Co/SiO<sub>2</sub>. A limitação à produção de

hidrocarbonetos mais pesados acima de 30 atm não tem uma explicação apropriada até o momento, mas nota-se que em pressões elevadas há uma tendência a romper estas cadeias longas. Este perfil de seletividade apresentado, principalmente a 20 atm, mostra um desvio positivo na distribuição de produtos previstos pela equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF) da SFT (LIU, 1996; PUSKAS e HURLBUT, 2003) na probabilidade de crescimento da cadeia, na faixa do diesel.

Tabela 11 - Conversão do CO e seletividade para metano (CH<sub>4</sub>), hidrocarbonetos leves (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), diesel (C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub>), hidrocarbonetos pesados (C<sub>19+</sub>) após 48 horas de reação com o catalisador 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> temperatura de redução 500°C e razão H<sub>2</sub>/CO=2.

Pressão (atm)	X CO (%)	Whsv (h <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (%)	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (%)	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> (%)	C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> (%)	C <sub>19+</sub> (%)
4	25,90	1200	13,14	11,96	14,58	15,81	44,51
20	30,16	6000	8,11	5,51	19,28	49,72	17,38
30	24,09	9000	7,73	5,81	14,05	27,67	44,74
40	14,64	10000	27,61	23,37	42,25	5,33	1,44

#### IV.2.4 O Efeito da Razão H<sub>2</sub>/CO na Seletividade

Um dos fatores que afetam a seletividade da reação é a razão molar H<sub>2</sub>/CO de alimentação do gás de síntese. Para determinar essa influência foram utilizadas quatro misturas reacionais escolhidas por serem as mais adequadas para diferenciar esse efeito.

A Tabela 12 mostra os resultados dos testes catalíticos indicando que a mistura com razão H<sub>2</sub>/CO= 2,03 (razão estequiométrica), apresenta a melhor seletividade para faixa do diesel e da gasolina, com baixa formação de metano. Ao aumentar essa relação H<sub>2</sub>/CO pode-se observar um aumento gradual na formação de metano e leves, devido ao

excesso de hidrogênio. No caso contrário ( $H_2/CO=0,49$ ), o excesso de CO mostra uma distribuição proporcional em todas as faixas, sem predominância de um produto.

Tabela 12 - Conversão do CO e seletividade para metano ( $CH_4$ ), hidrocarbonetos leves ( $C_2-C_4$ ), gasolina ( $C_5-C_{12}$ ), diesel ( $C_{13}-C_{18}$ ), hidrocarbonetos pesados ( $C_{19+}$ ) após 48 horas de reação com o catalisador 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> temperatura de redução 500°C e pressão de 20 atm.

Razão $H_2/CO$	X CO (%)	Whsv (h <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (%)	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (%)	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> (%)	C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> (%)	C <sub>19+</sub> (%)
0,49	12,91	400	26,27	24,45	23,78	7,67	17,83
2,03	16,26	8000	3,08	2,39	24,95	48,88	20,71
2,83	24,01	4000	17,97	13,83	20,06	42,49	5,64
4,79	23,73	4000	46,54	33,56	11,98	1,99	5,93

#### IV.2.5 Distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF)

A partir dos resultados com diferentes razões de alimentação do gás de síntese foi possível determinar a distribuição dos produtos da reação. Para mostrar os desvios na probabilidade de crescimento da cadeia, fugindo do modelo clássico de distribuição linear.

A Figura 21 apresenta os perfis de distribuição dos produtos da reação (hidrocarbonetos) para as misturas reacionais utilizadas. Em todos os gráficos pode-se observar uma região com tendência linear para cadeias com baixo número de carbonos e após um desvio grande da distribuição clássica (linear decrescente). Este desvio sofre deslocamentos em relação ao número de carbonos da cadeia dependendo da razão  $H_2/CO$ . A mistura 4,79 se aproxima mais de uma distribuição clássica, como descrita na literatura, sofrendo desvio acima de 13 carbonos. KUIPERS *et al*, (1996) testaram diferentes vazões de alimentação e observaram resultados similares com o catalisador

Co/SiO<sub>2</sub> e sugeriram que para uma distribuição não ASF até o C<sub>13</sub> o perfil de distribuição é linear independente do fluxo.

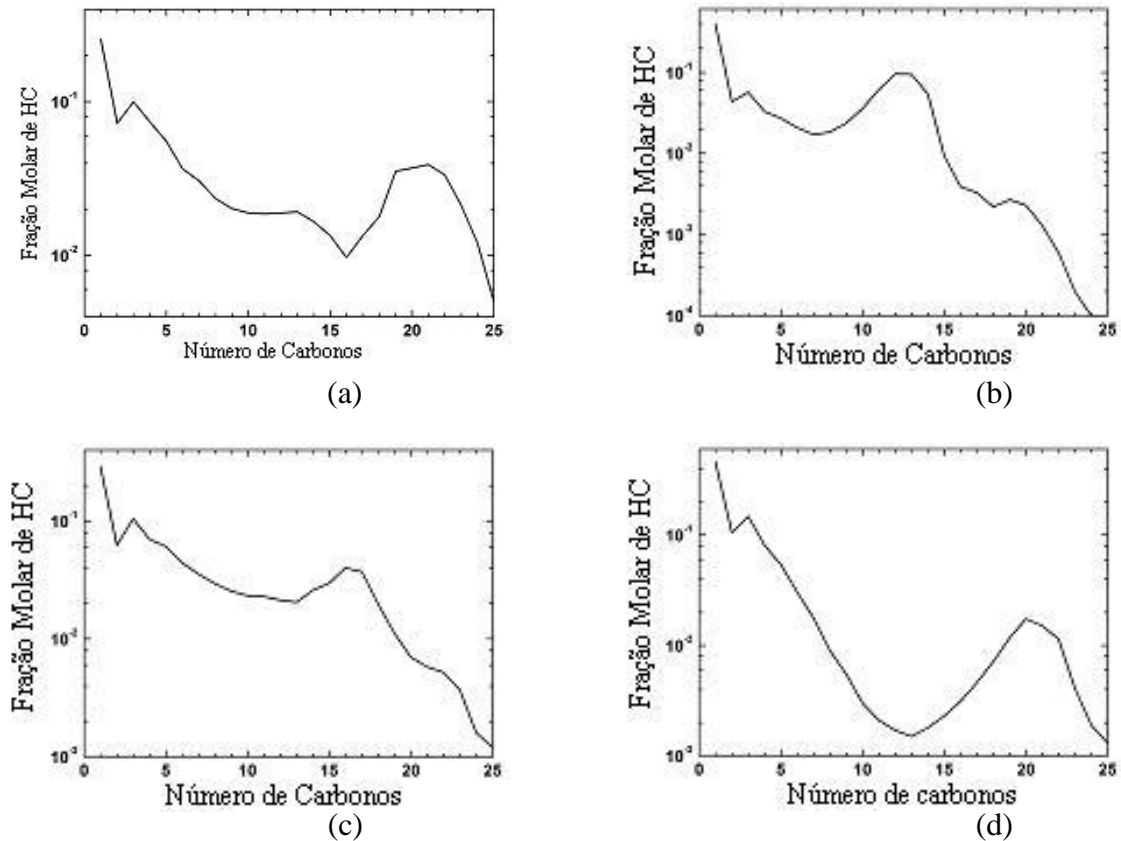


Figura 21 - Distribuição dos Produtos para misturas (H<sub>2</sub>/CO): (a) 0.49, (b) 2.03, c) 2.83 e (d) 4.79.

Essas distribuições de produtos foram obtidas com diferentes taxas de alimentação e foram calculadas com base nas análises cromatográficas de ionização de chama (FID). Como esperado, as frações molares dos hidrocarbonetos não podem ser interpretadas como uma distribuição de ASF, embora as anomalias C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> e a mudança da probabilidade de crescimento na faixa do C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> possam ser explicadas pela reabsorção das olefinas com propagação secundária da cadeia [IGLESIA *et al.*, 1991] e pela existência de dois mecanismos para a propagação. A crescente seletividade

observada em algumas faixas para todos os experimentos não pode ser explicada por estes mecanismos.

IGLESIA *et al.* (1991) mostraram que o comprimento da cadeia depende da extensão de re-inserção das olefinas, influenciando a distribuição total do produto, que em parte, depende do tempo do contato, devido às limitações de transporte.

Nas reações utilizando Co como catalisador pode-se observar uma predominância na formação de parafinas, indicando que as  $\alpha$ -olefinas são re-introduzidas, formando cadeias longas antes de serem dessorvidas. Também se deve levar em conta trabalhos realizados anteriormente no Nucac por SILVA *et al.*, (1993); FRYDMAN *et al.*, (1993) e MENDES (2000). Nestes relatos, o catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido em 500°C apresenta propriedades superficiais e interações entre NbO<sub>x</sub>, Co<sup>2+</sup> e Co<sup>0</sup>. O cobalto metálico é necessário para a iniciação da reação, entretanto, a espécie de Co<sup>2+</sup> favorece a re-inserção devido à estrutura eletrônica. Os sítios de crescimento necessários para a re-inserção das olefinas são sustentados, provavelmente, pelas interfaces de NbO<sub>x</sub> e as espécies de Co<sup>2+</sup>, que permitem a formação de cadeias longas na superfície.

Particularmente, o experimento para razão H<sub>2</sub>/CO = 2,03 apresentou o maior desvio do comportamento de ASF, sendo o mais seletivo para a faixa de C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub>. Foram realizados outros experimentos sob as mesmas circunstâncias e os resultados foram similares.

### IV.2.6 Teste Catalítico de Longa Duração

Na Figura 22 está representada a atividade em termos de conversão do monóxido de carbono. O teste catalítico realizado para o catalisador 5 % Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em um teste de longa duração de aproximadamente 220 horas de reação.

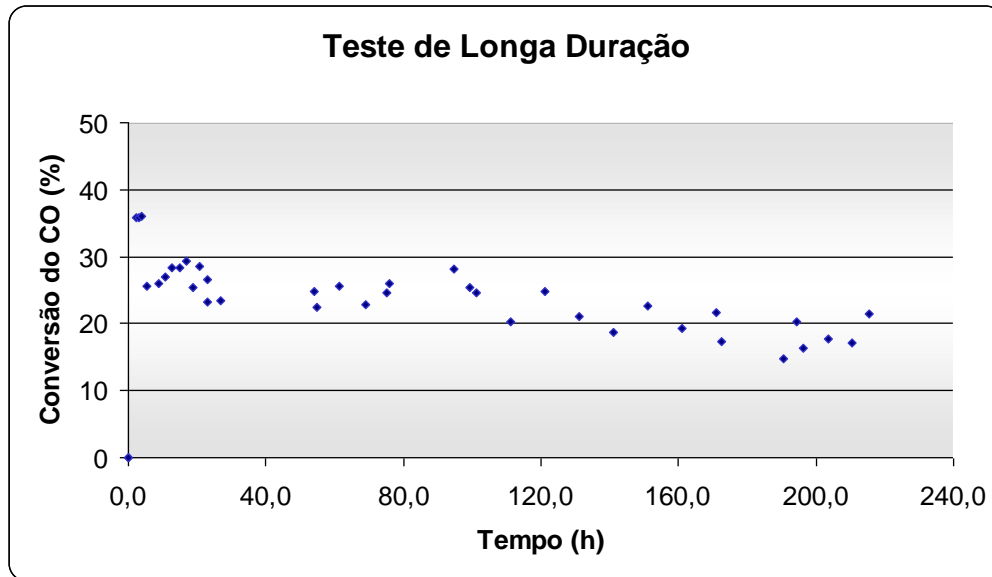


Figura 22 – Teste catalítico de longa duração.

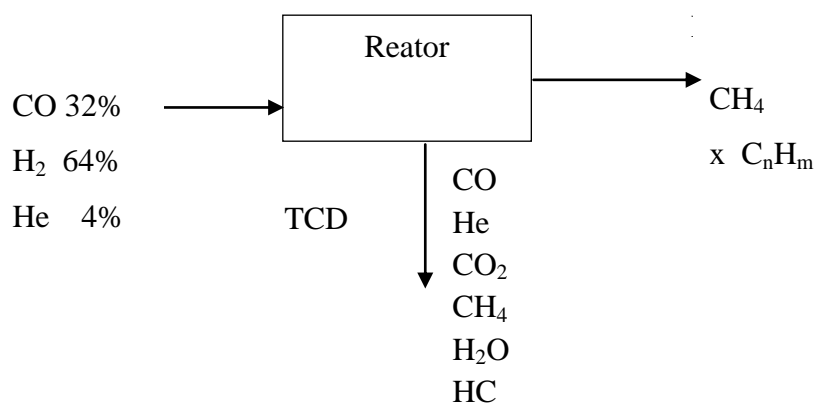
Este teste foi realizado com temperatura de redução de 500°C, pressão de 20 atm, 270°C, razão H<sub>2</sub>/CO=2, velocidade espacial de aproximadamente 6000 h<sup>-1</sup>. Durante as primeiras quatro horas de reação a conversão se manteve em torno de 35% e depois caiu para 25% onde permaneceu com algumas oscilações até 100 horas. No início da reação há uma intensa formação de espécies reativas na superfície, vários produtos e coque que desativa os sítios ativos. NIEMELÄ e KRAUSE (1996) citam que a deposição de coque é função da pressão parcial do CO e do H<sub>2</sub> na fase gasosa. Em altas conversões, uma diminuição na P<sub>CO</sub> e P<sub>H<sub>2</sub></sub>, pode levar a pequenas quantidades de carbono depositados no catalisador.

Ao final da reação a conversão se manteve próxima de 20%, mostrando que o catalisador é suscetível à desativação provavelmente pela formação de coque, após final da reação foi realizado tratamento térmico (aquecimento a 350°C sob fluxo de hidrogênio) e a atividade do catalisador foi restaurada.

#### IV.2.6.1 Balanço de Massa

O balanço material (em fluxo de carbono), para o teste de longa duração, foi feito levando-se em consideração somente os hidrocarbonetos lineares, e calculando o desvio em relação ao fluxo de carbono inicial. Na literatura existem poucos trabalhos que apresentam balanço de massa para síntese de Fischer-Tropsch, mas comentam as dificuldades decorrentes dessa abordagem, principalmente, devido ao grande número de produtos e a dificuldade de fazer a quantificação adequadamente.

Esquema da Unidade SFT



O esquema representa a unidade reacional, onde se tem a entrada do gás de síntese (única fonte de carbono) e duas saídas para análise cromatográfica. O FID onde é realizada a análise de todos os hidrocarbonetos e o TCD onde é detectado o CO que



não reagiu, o He utilizado como padrão interno, o CO<sub>2</sub> e parte da H<sub>2</sub>O formada e também alguns hidrocarbonetos.

O balanço relaciona o número de mols de carbono na entrada do reator com a soma dos mols de carbono presente nos produtos e no coque formado no catalisador durante a reação.

$$n \text{ C entrada} = n \text{ C (CO não reagiu)} + n \text{ C (CO}_2) + n \text{ C (produtos FID)} + n \text{ C (coque)}$$

As condições reacionais e os desvios do balanço de massa são apresentados nas Tabelas 13 e 14. Na Tabela 13 observa-se que a conversão de CO durante o teste, foi da ordem de 20-29%, fixando-se a massa do catalisador em 0,30 g, variando-se as pressões parciais de CO e H<sub>2</sub>, bem como a relação H<sub>2</sub>/CO entre 2,03 e 4,79. Na reação com razão H<sub>2</sub>/CO igual a 0,49 devido ao excesso de CO foi necessário utilizar uma massa de 1,5 g para manter a conversão entre 10 e 13%.

A Tabela 14 apresenta os resultados do balanço de massa para as diferentes condições experimentais, com o tempo de reação acima de 48 horas quando a reação apresenta uma maior estabilidade. Observa-se que o desvio é aceitável para razões de H<sub>2</sub>/CO variando de 0,49, 2,83 e 4,79, porém apresenta um desvio significativo para a razão H<sub>2</sub>/CO = 2,03. Entretanto, observa-se que o desvio diminui ao longo da reação e com 72 horas chega a ordem de 21%. Justamente nesta condição a seletividade para a faixa de C<sub>13-18</sub> foi bastante significativa. Uma das causas desse desvio é a formação de coque na superfície do catalisador.

Tabela 13 – Parâmetros experimentais para diferentes condições reacionais.

Experimentos	Cat. (g)	$F_{CO}^0$ (mol min <sup>-1</sup> )	$P_{H_2}^0$ (bar)	$P_{CO}^0$ (bar)	$P_{He}^0$ (bar)	$\left(\frac{H_2}{CO}\right)$	$X_{CO}(\%)*$
1	1,50	$4,09 \times 10^{-4}$	6,21	12,67	2,12	0,49	10,07
2							10,98
3							12,91
4	0,30	$6,13 \times 10^{-4}$	9,59	4,72	6,69	2,03	25,56
5							28,52
6							27,50
7	0,30	$2,25 \times 10^{-3}$	14,38	5,07	1,54	2,83	20,35
8							21,65
9							22,31
10	0,30	$3,27 \times 10^{-3}$	3,85	0,80	16,34	4,79	25,16
11							23,82
12							23,99

\* Conversão de CO:  $X_{CO} = (F_{CO}^0 - F_{CO}) / F_{CO}^0$ ,  $F_{CO}$  (mol min<sup>-1</sup>) fluxo molar na saída do reator.

Tabela 14 - Desvio global do balanço de massa para diferentes razões H<sub>2</sub>/CO.

$\left(\frac{H_2}{CO}\right)$	Tempo de reação (h)		
	54	63	72
0,49	-0,9	-2,1	-0,8
2,03	-35,4	-28,7	-21,3
2,83	-0,6	-0,8	0,2
4,79	0,4	0,4	0,4

Para complementar o balanço de massa, foi realizado uma análise termogravimétrica (TG) de um catalisador utilizado por 48 horas na razão H<sub>2</sub>/CO = 2, conforme o perfil típico de uma varredura calorimétrica diferencial de uma TG, mostrados na Figura 23. Pode se observar uma perda de massa de 17% referente à

massa do catalisador usado, decorrente da oxidação de matéria carbonácea, incluindo algum resíduo dos produtos formados, acumulados na superfície do catalisador durante a reação, sendo definido aqui como coque. Essa perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 200 e 500°C, indicando que todo coque foi essencialmente queimado. Segundo LIU *et al.* (2007) as espécies depositadas na superfície são formadas principalmente por  $\text{CH}_x$  onde  $x$  varia de 1 a 3, sendo que este tipo de depósito de carbono é facilmente removido pela queima abaixo de 500°C.

Na análise de DTA observam-se três picos exotérmicos: em 310, 380 e 420°C onde há maior liberação de calor, pela queima dos compostos carbonáceos.

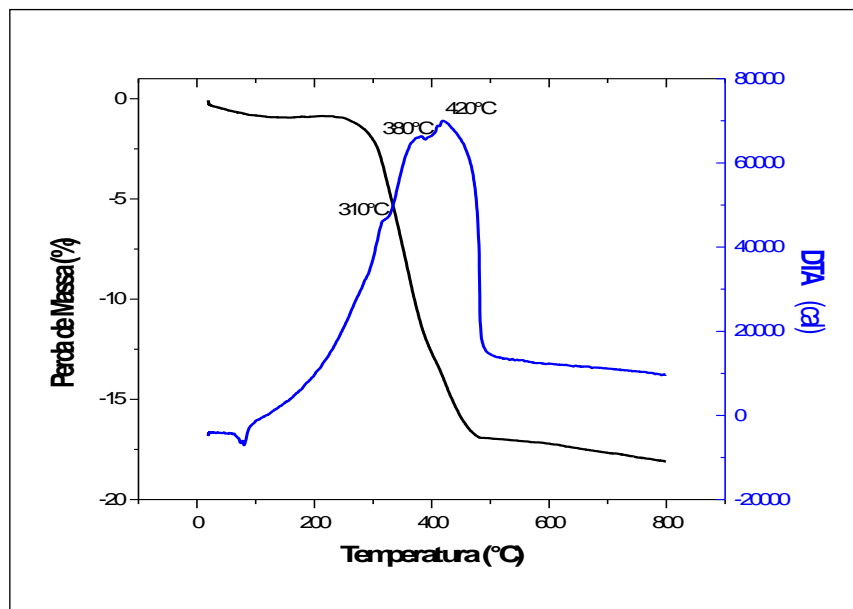


Figura 23 – Análise termogravimétrica do catalisador após 48h de reação.

As outras prováveis causas dos desvios podem ser:

- Acúmulo de produtos na linha, embora toda linha seja mantida sob aquecimento permanentemente;

- Problemas analíticos, os hidrocarbonetos foram todos identificados e agrupados em séries referentes ao número de carbonos para sua quantificação. Porém para o cálculo foram adotados fatores de sensibilidade baseados em dados da literatura, esses fatores variam entre 0,93 e 1,09 sendo a maioria igual a 1;
- A diferença na sensibilidade de detecção entre o TCD e FID;
- Variação nas medidas de vazão dos gases.

O desvio do balanço de massa para os testes realizados com razão  $H_2/CO = 2$  apresentou um desvio significativo, devido à grande formação de compostos de cadeia longa e ao fato de apresentar maior fluxo de mistura reacional, maior velocidade espacial (2 ou 3 vezes maior que as outras misturas) para obter uma conversão na faixa de 25 a 28%. Nesta faixa de produto que se observa as maiores dificuldades no fechamento do balanço de massa.

#### **IV.2.7 Avaliação do Desempenho do Catalisador Bimetálico**

Para realizar o teste catalítico, foi avaliado inicialmente, um catalisador com 5% Co e 0,6% Pd, suportados em nióbia, pelo método selecionado anteriormente. Primeiramente, o teste catalítico foi realizado nas condições estipuladas anteriormente, ou seja, com redução a 500°C, reação a 270°C, pressão de 20 atm, velocidade espacial de 2000 h<sup>-1</sup>(para manter a conversão entre 20 e 30%) e razão  $H_2/CO = 2$ .

Nas Figuras 24 e 25 pode-se avaliar a performance do catalisador que manteve a conversão em torno de 10%, mas com seletividade muito elevada, valor médio de 60%

para metano e leves ( $C_1$ - $C_4$ ) e apenas 9% de  $C_{13}$ - $C_{18}$ . Comparando com o catalisador monometálico de Co que produz 13% de metano e leves e 49,7% de  $C_{13}$ - $C_{18}$ , não se torna atrativo para o objetivo que é favorecer a faixa de  $C_{13}$ - $C_{18}$ .

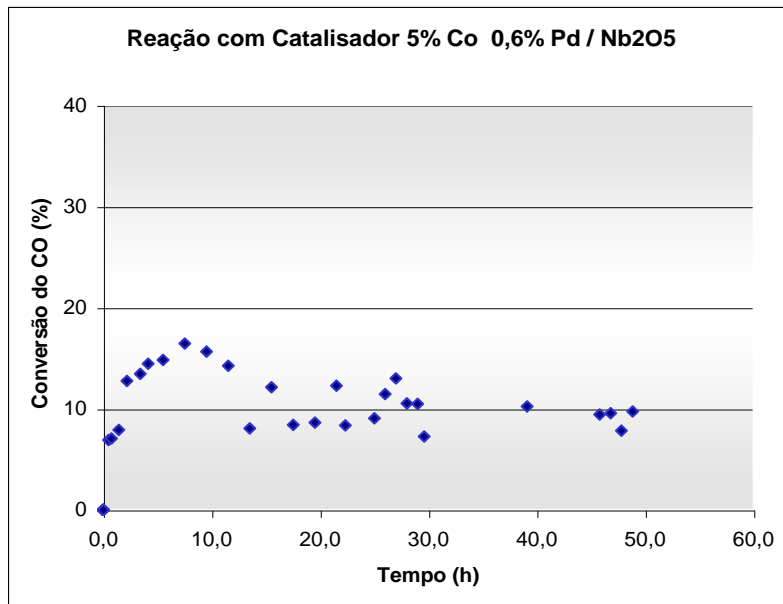


Figura 24 - Conversão do CO para catalisador reduzido a 500°C.

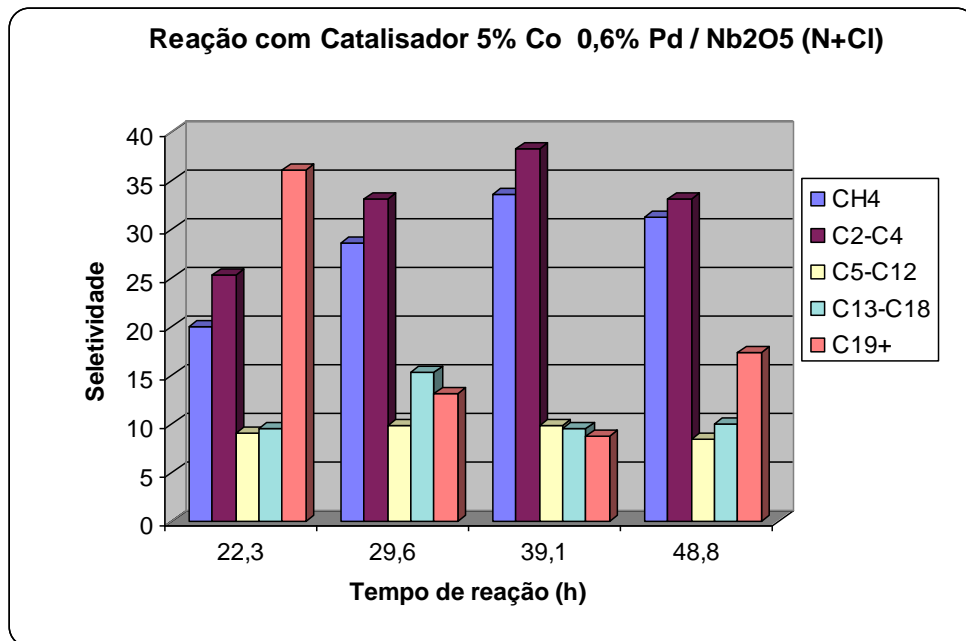


Figura 25 - Seletividade do CO para catalisador reduzido a 500°C.

Há duas possíveis explicações para este fenômeno:

O modelo proposto por NORONHA (1994) para catalisadores bimetalicos, que seriam compostos de PdO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de espécies de Co<sup>2+</sup> dispersas na superfície, mostra que após redução a 500°C o cobalto seria preferencialmente bloqueado pelas espécies de NbO<sub>2</sub> e as reações representariam um balanço entre a proporção de partículas bimetalicas, ricas em paládio e de partículas de Co<sup>0</sup> bem dispersas ou não. Este fato juntamente com o modelo proposto por MENDES (2000) onde o cobalto metálico é necessário para a iniciação da reação e as interfaces de NbOx e as espécies de Co<sup>2+</sup>, que permitem o crescimento da cadeia, poderiam explicar essa excessiva formação de metano e leves.

Também com base nas análises de TPR pode-se observar que com a ativação a 500°C obteve-se uma redução total do Co, ou seja, não há mais espécies Co<sup>2+</sup> para promover o crescimento da cadeia carbônica. Por isso este teste foi realizado novamente alterando a temperatura de redução para 350°C, temperatura na qual ocorre a transformação de Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup> de acordo com o TPR do bimetalico (Figura 19).

Na Figura 26 podem-se observar as mudanças na conversão, utilizando uma velocidade espacial três vezes maior (6000 h<sup>-1</sup>) que o teste anterior e que é a mesma do monometálico e a conversão se manteve em torno de 12%.

A seletividade mudou drasticamente, conforme mostra a Figura 27, a produção de diesel aumentou de 9% para 37%. A produção de metano e leves sofreu uma diminuição, mas ainda se mantém em aproximadamente 40%. A formação de metano foi da ordem de 16%, enquanto que a fração C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub> após 30 horas de reação atingiu uma seletividade de aproximadamente 37% e manteve-se neste patamar até 50 horas de reação.

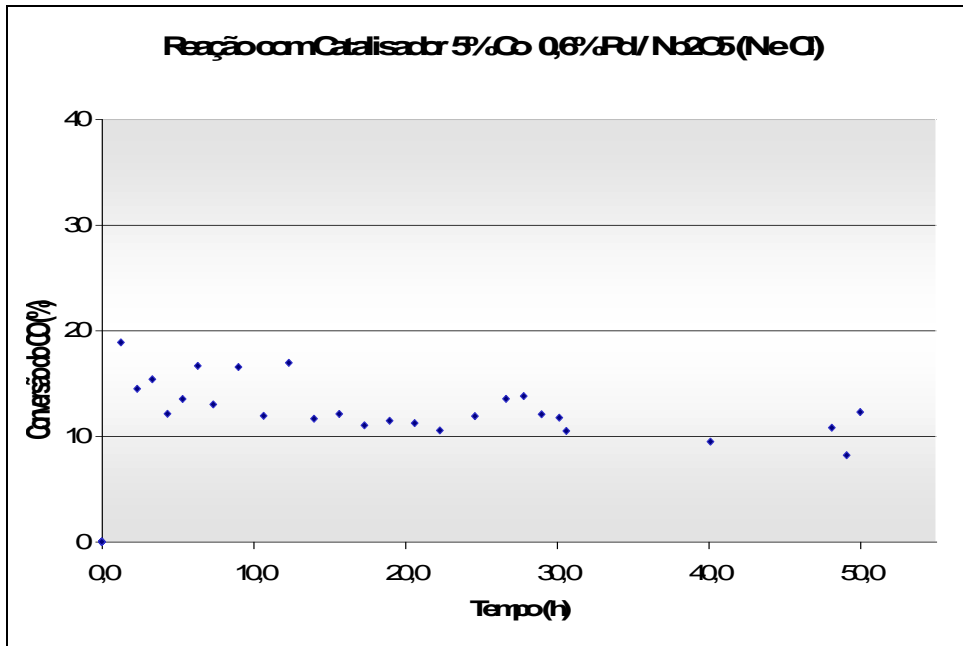


Figura 26 - Conversão do CO para catalisador reduzido a 350°C.

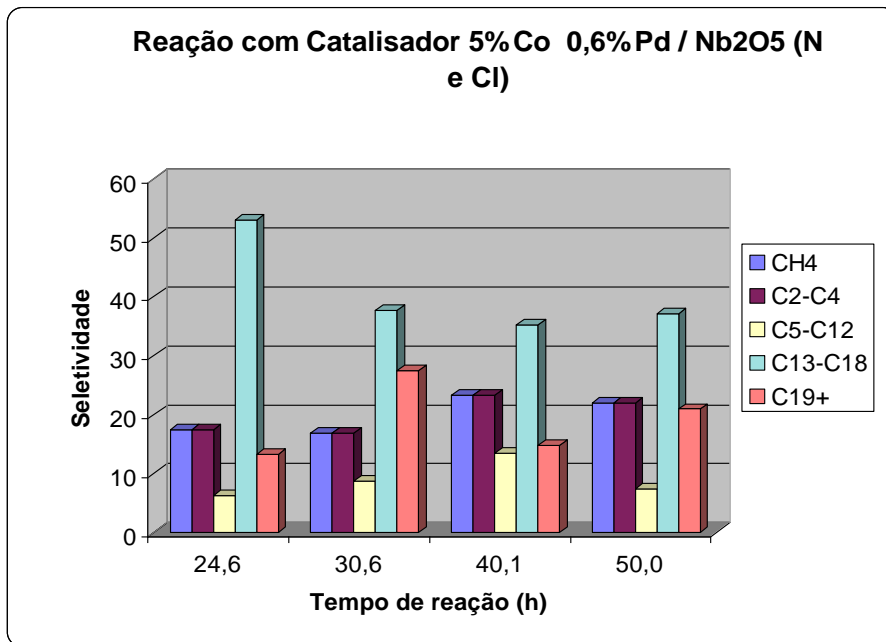


Figura 27 - Seletividade para catalisador reduzido a 350°C.

Para concluir esta etapa de testes catalíticos deve-se salientar que o catalisador bimetálico produz praticamente 100% de alcanos (em vermelho), indicando uma melhor qualidade do produto desejado, em comparação com o monometálico que apresenta uma certa quantidade de olefinas conforme Figura 28.

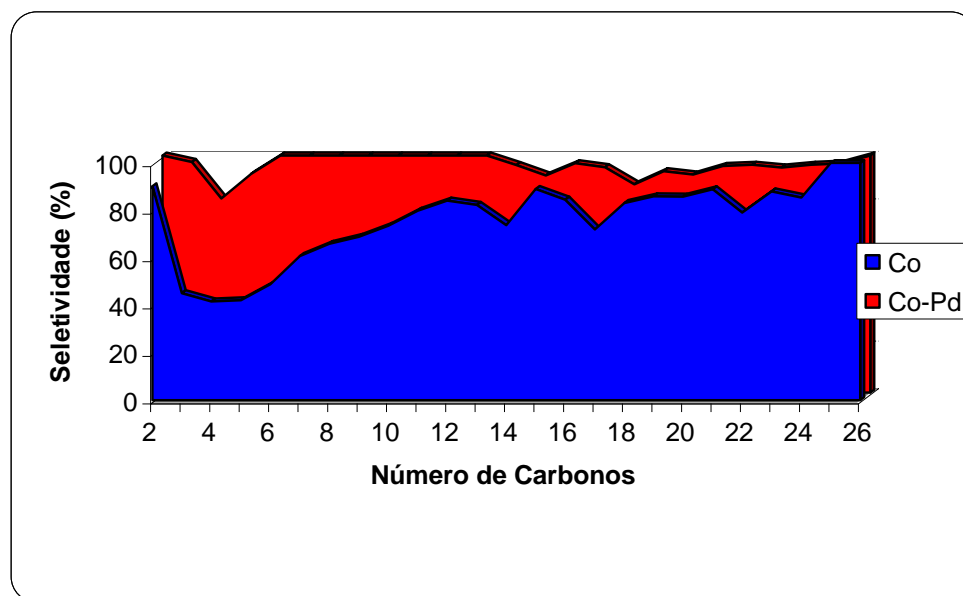


Figura 28 – Comparação na seletividade para alcanos.

#### IV.2.8 Quimissorção de Hidrogênio

Os resultados de quimissorção de hidrogênio nos catalisadores foram obtidos pelo método estático em aparelhagem convencional de vidro e podem ser vistos na Tabela 15 e as principais isotermas de adsorção podem ser vistas na Figura 29.

Tabela 15 – Quantidade de hidrogênio quimissorvido na superfície dos catalisadores.

Amostra	H <sub>2</sub> (μmols/g metal)	Dispersão (%)
1% Pd	973	20,0
2,5% Co-2,5% Pd	228	-
3,6% Co-1,4% Pd	254	-
5% Co	297	3,5
5% Co -0.6% Pd	303	-



A partir da quantidade total de hidrogênio adsorvido a 150°C, pode-se observar que o catalisador monometálico de Pd apresentou um valor de dispersão elevado em relação ao resultado de 11,0% obtido por NORONHA (1994) e o catalisador de Co mostrou um valor de 3,5% compatível com o resultado obtido por SCHMAL e colaboradores (2000), que foi de 3,8% nas mesmas condições.

Como os catalisadores apresentam baixa dispersão foi realizado apenas a quimissorção em baixa temperatura de redução (350°C) na qual eles apresentam maior adsorção de H<sub>2</sub>. A quantidade de hidrogênio quimissorvido na superfície dos catalisadores foram bem próximas e a adição de Pd não aumentou significativamente esse consumo. Apenas o catalisador de 1% Pd apresentou valor de hidrogênio quimissorvido elevado, valor este já esperado devido à conhecida afinidade do metal.

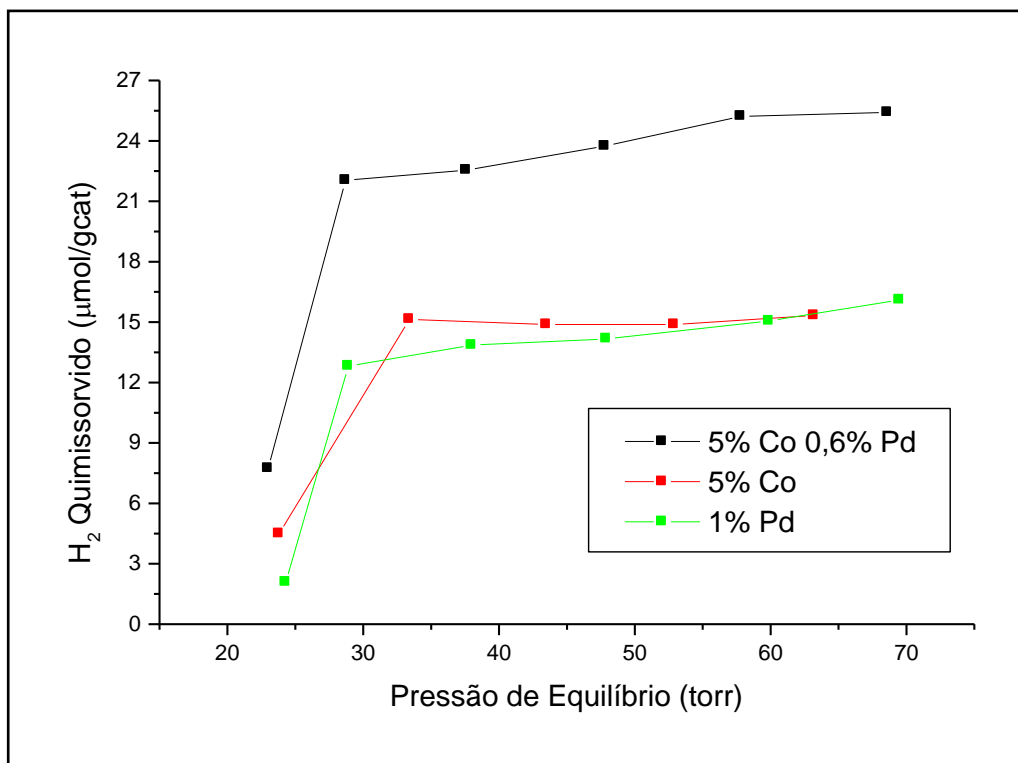


Figura 29 – Isotermas de adsorção total de H<sub>2</sub> para os catalisadores 5%Co-0,6%Pd, 5%Co e 1% Pd a 150°C.

### IV.2.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas com redução *in situ* para os catalisadores de 5% Co e o 5% Co - 0,6% Pd. A identificação das fases do bimetálico ficou comprometida, devido ao baixo teor dos metais e também pela sobreposição das raiais do suporte que apresentou mais de uma fase cristalina, em relação às espécies em estudo.

A Figura 30 mostra os resultados de DRX do catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, após a calcinação, reduzido a 300°C e a 500°C e na Figura 31 pode-se ver uma ampliação para melhor identificar os picos. Além das linhas correspondentes ao suporte, pode-se observar também as linhas correspondentes ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta = 31,27^\circ; 35,24^\circ$ ) e CoO ( $2\theta = 38^\circ$ ) na amostra calcinada e o surgimento de linhas referentes ao Co ( $2\theta = 41,5^\circ; 44,3^\circ$ ) na forma cúbica de face centrada {1, 1, 1}, nas amostras reduzidas.

Os picos principais são referentes ao suporte a nióbia, embora na literatura o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seja descritos por diferentes formas polimórficas como: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O (amorfo), TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pseudo-hexagonal (300 a 500°C), T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> orto-rômbico (500 a 800°C) e H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mono-clínico (>1000°C) [BRAYNER e VERDURAZ, 2003], os resultados de DRX indicam a presença de mais uma fase a temperaturas mais baixas, visto que o suporte foi calcinado a 500°C. A estabilidade das fases da Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depende de uma série de fatores como o método de preparação, impurezas, taxa de aquecimento e a temperatura, mesmo em temperaturas baixas como 600°C (no tratamento do suporte) pode ocorrer também a forma H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [WEISSMAN *et al.*, 1989].

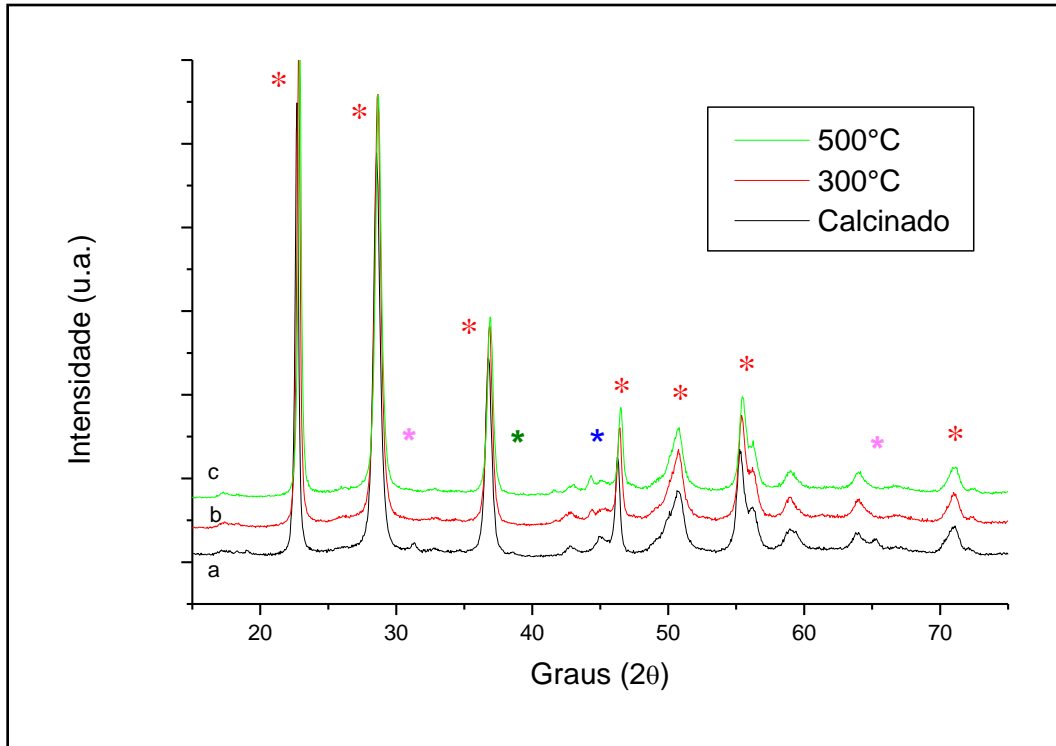


Figura 30 – Difratoformas de raios-x do catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (a) Calcinado, (b) Reduzido a 300°C, (c) Reduzido a 500°C, (\*) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (\*) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (\*) CoO; (\*) Co.

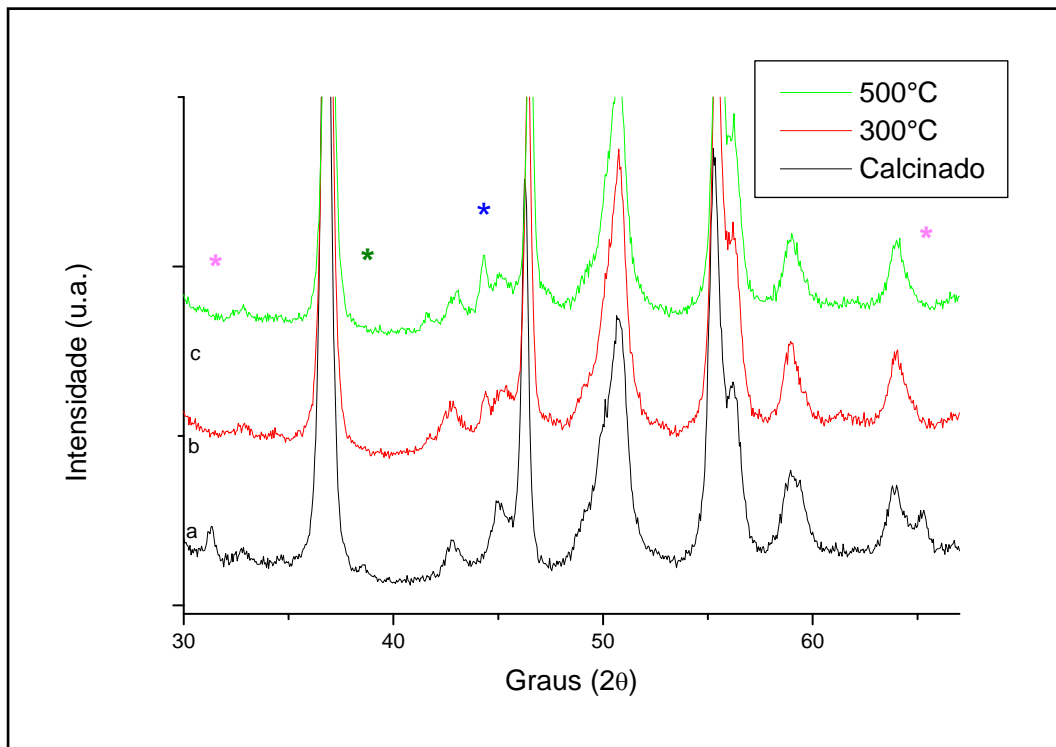


Figura 31 – Ampliação Difratoformas de raios-x do catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (a) Calcinado, (b) Reduzido a 300°C, (c) Reduzido a 500°C, (\*) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (\*) CoO; (\*) Co.

No difratograma do catalisador bimetálico (Figura 32) não foi possível observar uma grande variação em relação difratograma do monometálico, devido as baixas concentrações metálicas dos catalisadores. As linhas referentes ao PdO e ao Pd ficaram encobertas pelo suporte.

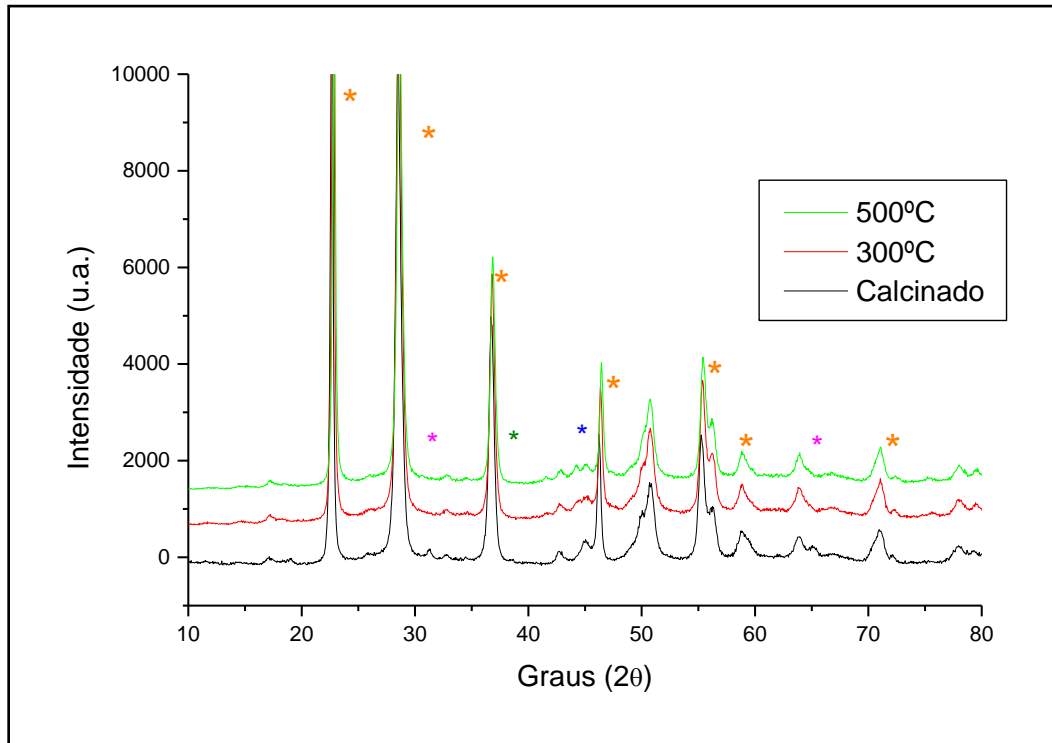


Figura 32 – Difratogramas de raios-x do catalisador Co-Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (a) Calcinado, (b) Reduzido a 300°C, (c) Reduzido a 500°C, (\*) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (\*) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (\*) CoO; (\*) Co.

A principal evidência da influência do Pd pode ser observada nas mudanças que ocorreram com as partículas de cobalto, apresentadas na Tabela 16. No catalisador Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> houve a formação de partículas maiores (35,10 e 29,40 nm) com o aumento da temperatura de redução (500°C), provavelmente pela sinterização de partículas metálicas e a formação de partículas menores (22,90 e 21,20 nm) em baixa temperatura (300°). Resultados semelhantes foram obtidos por BEZEMER *et al.* (2006) que prepararam catalisadores de Co suportados em nanofibras de carbono e sílica e testaram diferentes temperaturas de redução, a 600°C as partículas de Co variaram de 10 a 40 nm, o tamanho médio foi de 35 nm que foi atribuído a uma tendência a sinterização,

comprovada pela evidente diferença observada na quimissorção de hidrogênio. Com redução a 350°C o tamanho médio das partículas de Co foi de 25 nm.

Para o catalisador bimetálico este aumento do tamanho de partícula não ocorre, a redução em baixa temperatura apresenta uma significativa diminuição (22,5 e 14,10 nm) em relação ao monometálico na mesma temperatura. E em redução com alta temperatura o tamanho de partícula diminui muito (12,2 e 16,7 nm), essas pequenas partículas de cobalto não favorecem o crescimento da cadeia carbônica na reação. Essas reduções mostram que o Pd melhora a dispersão do cobalto e evita a sinterização. O espaçamento interplanar e o valor de  $2\theta$  não apresentaram alterações. Como a nióbia apresenta o efeito de interação com o metal muito forte (SMSI) e ocorre o recobrimento da superfície, isto pode explicar o fato do catalisador bimetálico não apresentar atividade no teste catalítico quando reduzido a 500°C.

Tabela 16 – Valores de tamanho de partícula (Tp) e de espaçamento interplanar (d) para as partículas de Co, calculados por análise de DRX em diferentes temperaturas de redução.

Amostra	$2\theta$	d (Å)	Tp (nm)	
			300°C	500°C
5% Co	41,57	2,17	22,90	35,10
	44,35	2,04	21,20	29,40
5% Co-0,6% Pd	41,52	2,17	22,50	12,20
	44,29	2,04	14,10	16,70

## IV.2.10 MICROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

A técnica de HRTEM tem se mostrado uma importante ferramenta na caracterização detalhada das partículas nanometálicas e suas superfícies [RUPPRECHTER *et al.*, 2000] e tem grande aplicação tanto em catalisadores modelos, como em catalisadores reais.

As Figuras 33 e 34 são as microscopias para o catalisador monometálico de Co (passivado) reduzido em baixa e alta temperatura, respectivamente. Para a redução em baixa temperatura (Figura 33) observa-se que não há recobrimento da superfície e pode-se observar linhas do espaçamento interplanar. Na Figura 34 com a redução a alta temperatura o espaço interplanar da estrutura do cobalto está muito bem definido e medindo aproximadamente 2,16 Å confirmando os dados da difração de raios-x que apresentaram o valor de 2,17 Å. Ainda pode-se observar o recobrimento da superfície do cobalto pelo suporte devido à forte interação metal-suporte (SMSI).

Em estudos com amostras de Pt/CeO<sub>2</sub> utilizando a técnica de HRTEM (PENNER *et al.*, 2003) também foi possível observar claramente o recobrimento das partículas de Pt pelo CeO<sub>2</sub>, após a redução a 973K. Foi possível observar, também, a mudança de morfologia das partículas metálicas de acordo com diferentes tratamentos, tais como oxidação e redução em diferentes temperaturas.

Para o catalisador bimetálico, Figura 35, que foi reduzido em temperatura mais baixa, nota-se que as fronteiras estão bem delimitadas, indicando pouca interação entre os metais, algumas partículas de Pd (ver quadro na figura) podem ser observadas na parte inferior e acima o suporte provavelmente em duas formas cristalinas com estruturas similares, T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (orto-rômbico) e/ou TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pseudo-hexagonal) conforme indícios no DRX.

Na Figura 36 a redução em temperatura mais alta, novamente observa-se o recobrimento da superfície pelo suporte devido a forte interação metal-suporte e nota-se que as fronteiras não estão bem definidas fornecendo indícios da formação de uma mistura sólida, que diminui a adsorção de CO no catalisador, reduzindo drasticamente a atividade conforme dados do teste catalítico.

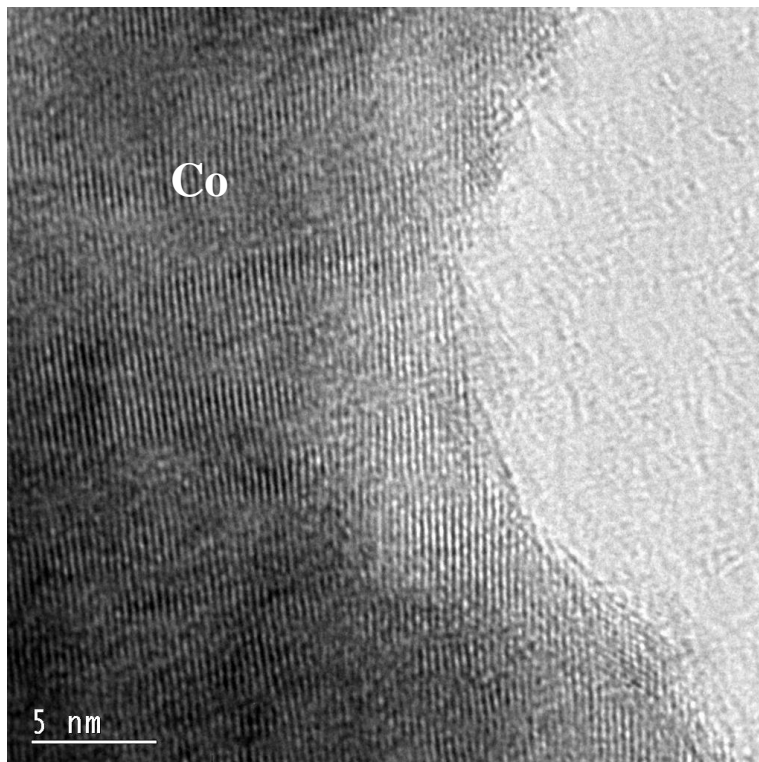


Figura 33 – Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do catalisador de 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 300°C sob fluxo de H<sub>2</sub> (ampliação de 600.000 vezes).

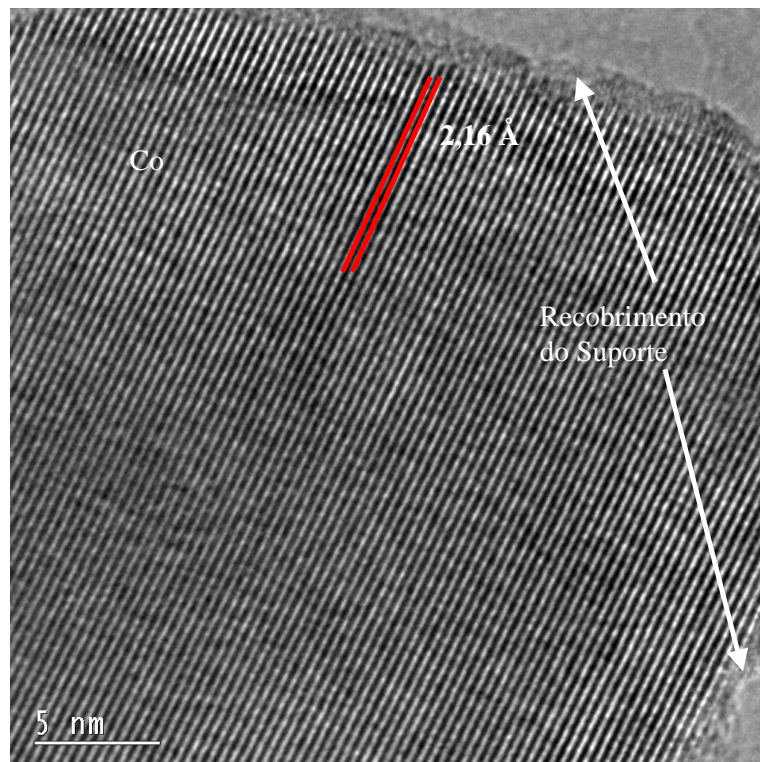


Figura 34 – Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do catalisador de 5% Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 500°C sob fluxo de H<sub>2</sub> (ampliação de 600.000 vezes).



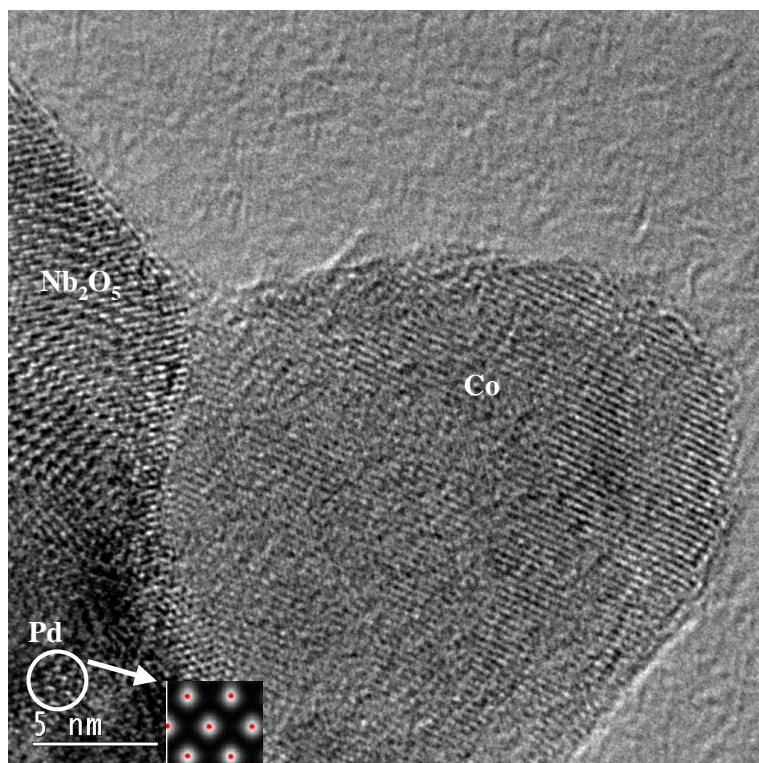


Figura 35 – Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do catalisador de 5% Co 0,6% Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 350°C sob fluxo de H<sub>2</sub> (ampliação de 600.000 vezes).

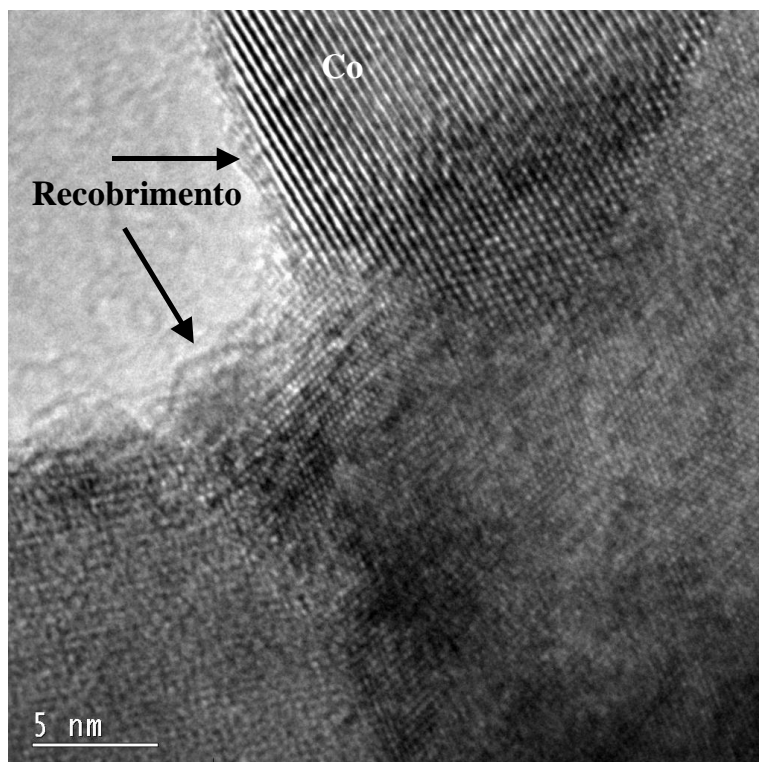


Figura 36 – Microscopia Eletrônica de Alta Resolução do catalisador de 5% Co 0,6% Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 500°C sob fluxo de H<sub>2</sub> (ampliação de 600.000 vezes).

### IV.2.11 DRIFTS

Os espectros do DRIFTS *in situ* foram obtidos para os catalisadores reduzidos em 500°C (monometálicos de Co) ou 350°C (bimetálico) por 6 horas sob fluxo de H<sub>2</sub> puro 30 mL/min, taxa de aquecimento 10°C/min. Após a redução foi realizada uma limpeza na amostra, com fluxo de He por 30 minutos e resfriado até temperatura de reação, em seguida foi admitida à mistura do gás de síntese (razão H<sub>2</sub>/CO = 2 balanço He) com vazão de 25 mL/min. Os espectros FTIR da hidrogenação do CO sobre os catalisadores são apresentados nas Figuras 37 (monometálico) e 38 (bimetálico) foram obtidos a diferentes temperaturas: 200°C, 250°C, 270°C, com fluxo de gás e nos outros espectros com câmara fechada por 30 minutos nas temperaturas de 250°C e 270°C. As bandas de adsorção das espécies foram identificadas por analogia com espectros de compostos conhecidos e por comparação com a literatura.

Em muitos trabalhos são citadas as bandas na faixa de 2000-2050 cm<sup>-1</sup>, como adsorção do CO (HEAL *et al.*, 1978; RAO *et al.*, 1988), estas bandas correspondem a moléculas ligadas linearmente com átomos superficiais de cobalto reduzido, onde são formadas as espécies CH<sub>x</sub>O. Nos espectros do catalisador monometálico, Figura 37, a adsorção do CO só foi observado em 2070 cm<sup>-1</sup> a partir de 250°C (espectro b) e com o aumento da temperatura ou ao decorrer da reação com câmara fechada, ocorre um deslocamento para 2039 cm<sup>-1</sup> referente a presença de espécies iônicas Co<sup>δ+</sup> com menor capacidade de doação de elétrons (ZHANG *et al.*, 2003), indicando um aumento nas espécies de Co oxidadas, que segundo KHISHNAMOORTHY *et al.* (2002) é devido a água formada na reação. Verificam-se bandas referentes ao CO em fase gasosa em 2111 e 2167 cm<sup>-1</sup> (JIANG *et al.*, 2001), na região de 1305 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda referente a deformação angular da ligação C-H do metano formado na reação. As

espécies intermediárias  $\text{CH}_x$  também são observadas na região de 2880 a 2965  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento simétrico do  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) junto com o metano em 3008  $\text{cm}^{-1}$  (BRADFORD e VANNICE, 1999; BUSCA *et al.*, 1987) e em 1641  $\text{cm}^{-1}$  as ligações  $\text{C}=\text{C}$  (SILVERSTEIN *et al.*, 1979). Em 3432  $\text{cm}^{-1}$  são as bandas referentes a regeneração das hidroxilas da superfície do suporte. Com reação em 270°C (espectro c) ocorre o aumento da banda 2364  $\text{cm}^{-1}$  referente à formação de  $\text{CO}_2$  em fase gasosa, que pode ser relacionada a reação de deslocamento.

Portanto, estes resultados sugerem também que as espécies  $\text{CH}_x\text{O}$  são os precursores para a formação de hidrocarbonetos e as caracterizações revelaram que a presença de partículas de Co metálico (partículas grandes devido a baixa dispersão), as quais são circundadas por uma fina camada de espécies  $\text{Co}^{2+}$ . Os radicais  $\text{CH}_x^-$  são formados sobre partículas de Co metálico, como mostram os resultados de Drifts.

Na figura 38 observa-se o espectro da reação utilizando o catalisador bimetálico, bandas com máximos em 3734, 3650  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos grupos OH da superfície do suporte que foram regenerados pela água formada na reação, 3430 e 1607  $\text{cm}^{-1}$  referentes a grupos OH devido à dissociação da água adsorvida (DAVYDOV, 1990). Na região de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  pode-se ver a banda referente ao CO em fase gasosa (JIANG *et al.*, 2001) e em 1973  $\text{cm}^{-1}$  o CO adsorvido em ponte no metal reduzido (DAVYDOV, 1990; ZHANG *et al.*, 2003). Entre 1300 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  ocorre a formação de carbonatos. Com o aumento da temperatura e a câmara do Drifts fechada pode-se observar o aumento da produção de metano em 3013  $\text{cm}^{-1}$  (BRADFORD e VANNICE, 1999; BUSCA *et al.*, 1987) e a diminuição do CO gasoso indica o consumo deste com o decorrer da reação. Há também a formação de  $\text{CO}_2$  que pode ser observado nos espectros com câmara fechada nas bandas de 2340-2367  $\text{cm}^{-1}$  (RYGH *et al.*, 2000). Com a temperatura de reação acima de 250°C ocorre uma mudança, o CO que adsorvia

preferencialmente no Co metálico passa a adsorver no Pd metálico aumentando a formação de metano ( $3013$  e  $1305$   $\text{cm}^{-1}$ ) em detrimento ao crescimento de cadeia carbônica.

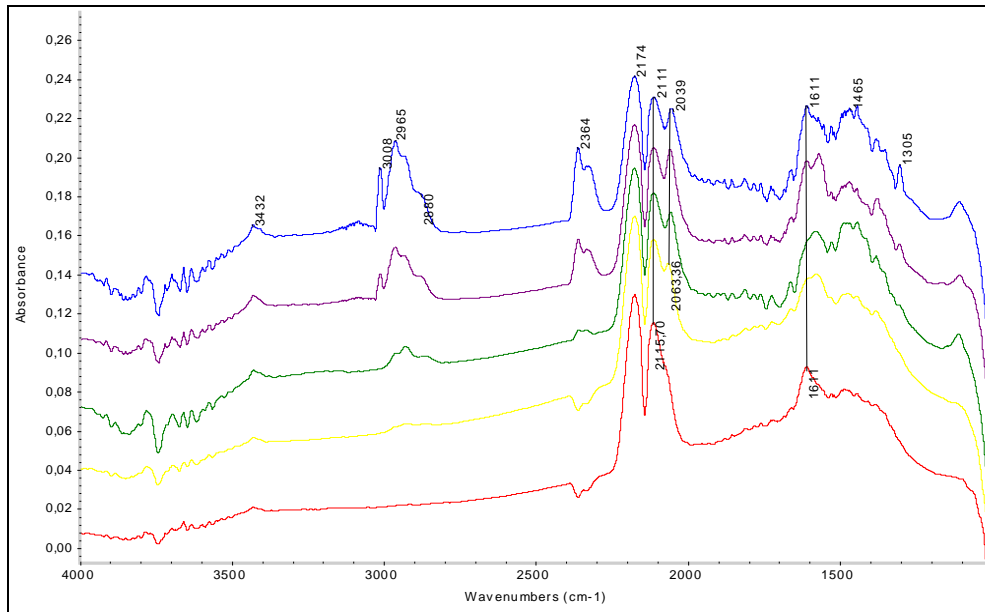


Figura 37 - Espectro FTIR do  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{He}$  no catalisador 5%  $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  reduzido a  $500^\circ\text{C}$  (--)  $200^\circ\text{C}$  (--)  $250^\circ\text{C}$  (--)  $270^\circ\text{C}$  (--)  $250^\circ\text{C}$  câmara fechada 30 minutos (--)  $270^\circ\text{C}$  câmara fechada 30 minutos.

Na Figura 39 para comprovar a adsorção do CO no Pd metálico compara-se o espectro da reação utilizando o catalisador bimetálico e com o aumento do teor de Pd, verifica-se um aumento significativo da banda em  $2036$   $\text{cm}^{-1}$  pela adsorção linear do CO, com o aumento de teor de Pd a banda de  $2361$   $\text{cm}^{-1}$  referente ao  $\text{CO}_2$  desaparece, pois deixa de ser formado na reação.

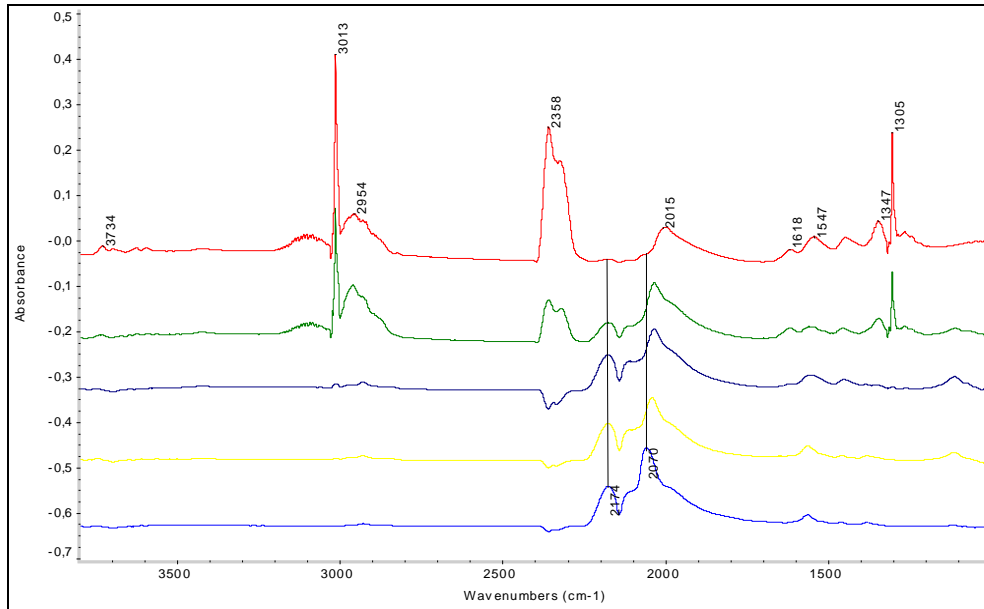


Figura 38 - Espectro FTIR do CO/H<sub>2</sub>/He no catalisador 5%Co-0,6%Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido a 300°C (—) 200°C (—) 250°C (—) 270°C (—) 250°C câmara fechada 30 minutos (—) 270°C câmara fechada 30 minutos.

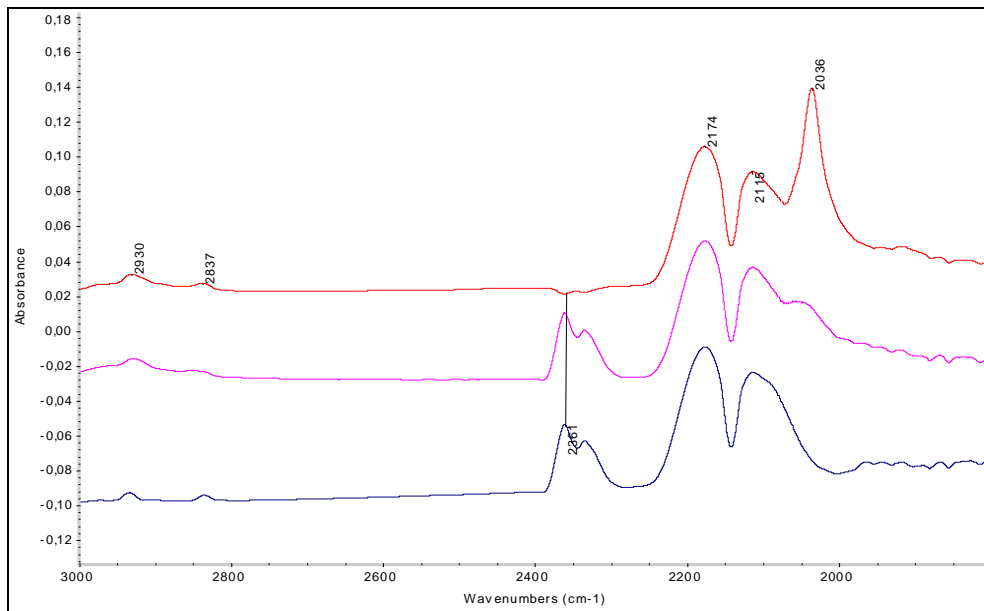


Figura 39 - Espectro FTIR do CO/H<sub>2</sub>/He a 270°C nos catalisadores com aumento do teor de Pd (—) 1%Pd; (—) 3,6%Co – 1,4%Pd; (—) 2,5%Co – 2,5%Pd.

Os resultados deste trabalho mostram que os catalisadores que utilizam nióbia como suporte precisam de temperatura de reação acima de 250°C para iniciar a formação das espécies intermediárias da reação. No catalisador bimetálico ocorre uma maior formação de metano, visto que CO adsorve preferencialmente no Pd, e Co é que possui as propriedades que favorecem o crescimento das cadeias carbônicas.

Os dados obtidos nas análises de DRX, HRTEM e DRIFTS confirmam o modelo proposto por MENDES, (2000) que indica três tipos de sítios para o Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido em alta temperatura e formando partículas grandes. O sítio do Co<sup>0</sup> formado pela redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; a interface Co<sup>0</sup>-Co<sup>2+</sup>, ambos responsáveis pela reação de metanação e outro formado na interface Co<sup>0</sup>-NbOx, responsável pelo crescimento da cadeia.

No caso dos catalisadores bimetálicos, a presença do Pd influi no tamanho das partículas de Co formando partículas menores e com a redução em baixa temperatura não há a formação dos sítios Co<sup>0</sup>-NbOx responsáveis pelo crescimento da cadeia carbônica. No seu lugar ocorre a formação de um sítio de Pd<sup>0</sup> onde ocorre a hidrogenação do CO que explica os elevados teores de metano, observados nos testes catalíticos.

# Capítulo V

## Conclusões

Com os dados obtidos podemos concluir que:

- O sal precursor utilizado na preparação dos catalisadores tem uma grande importância e um grande impacto na natureza química e na interação entre os componentes, alterando conversão e seletividade conforme confirmado pelos testes catalíticos.
- Na impregnação do Co o cloreto reduz a área superficial, dificultando a redução devido à presença de  $\text{Co}^{2+}$  em maior quantidade. Enquanto que o uso do nitrato se mostra mais indicado, apresentando um grau de redução muito maior, aproximadamente o dobro do precursor cloreto, e em temperaturas menores.
- Para o metal nobre (paládio) nota-se o efeito contrário, o cloreto se mostrou mais eficiente, com menor desativação durante o teste catalítico.
- A adição de pequenas quantidades do metal nobre facilita a redução do cobalto, sendo a temperatura de redução do monometálico em  $355^{\circ}\text{C}$  referente ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e a  $496^{\circ}\text{C}$  do  $\text{CoO}$  passando a  $\text{Co}^0$ . O bimetálico apresenta redução do paládio em temperatura ambiente e a  $143^{\circ}\text{C}$  e todo o cobalto sendo reduzido em  $350^{\circ}\text{C}$ . Quanto a seletividade, o monometálico se apresenta mais produtivo na faixa do diesel que o bimetálico, porém, este produz praticamente só alcanos que indica uma maior pureza do produto.

- O aumento da pressão de reação até 20 atm, favorece a formação de produtos na faixa do diesel. E mostra que catalisadores de Co suportados em nióbia não seguem a probabilidade normal de crescimento de cadeia da distribuição ASF, apresentando grandes desvios na faixa dos combustíveis líquidos.
- A razão  $H_2/CO=2$  se mostrou mais adequada para a formação de diesel.
- O teste de longa duração mostrou a desativação do catalisador monometálico mesmo com baixa conversão.
- O balanço de massa para carbono apresentou um desvio aceitável para algumas razões  $H_2/CO$  (0,49; 2,83; 0,79). A partir da verificação destes desvios, foram determinadas possíveis causas dos erros e algumas mudanças foram realizadas na unidade de teste para melhorar o controle de temperatura e pressão.
- Para os testes dos catalisadores bimetálicos é necessário uma temperatura de redução diferenciada para uma melhoria na seletividade, a temperatura de 350°C se mostrou adequada para melhorar a conversão e a seletividade.
- A análise de DRX mostrou a boa cristalinidade do suporte em função da temperatura em que foi calcinado (550°C). Era esperado que o  $Nb_2O_5$  apresentasse uma mistura de fases segundo a literatura estudada, a fase T e TT. As medidas dos tamanhos de partículas do Co foram importantes para confirmar dados obtidos pela microscopia.
- O HRTEM mostrou o efeito SMSI nos catalisadores monometálicos, que pode ser observado o recobrimento da superfície metálica pelo suporte, quando reduzido em temperaturas maiores (500°C). E nos catalisadores



bimetálicos a interação dos elementos é maior, quando a redução é feita em 500°C não há uma definição das estruturas indicando a formação de uma mistura sólida, em 350°C as estruturas metálicas ficam bem definidas.

- As análises do DRIFTS foram relevantes para confirmar o mecanismo de reação dos catalisadores. E sugere que o Pd modifica o mecanismo de reação do Co reduzindo o crescimento da cadeia carbônica e favorecendo a metanação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ADESINA, A. A., “Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs”, *Applied Catalysis A: General*, v. 138, p. 345-367, 1996.

ALI, S. H., GOODWIN Jr., J. G., “SSITKA Investigation of Palladium Precursor and Support Effects on CO Hydrogenation over Supported Pd Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 176, p. 3-13, 1998.

ANDERSON, R. B., *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, New York, 1984.

BANARES, M. A., HUERTA, M. V., GAO, X., FIERRO, J. L., WACHS, I. E., “Dynamic behavior of supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane: In situ Raman, UV-Vis DRS and reactivity studies” *Catalysis Today*, v. 61, p. 295-301, 2000.

BARBIER, A., TUEL, A., ARCON, I., KODRE, A., MARTIN, G. A. “Characterization and catalytic behavior of Co/SiO<sub>2</sub> catalysts: influence of dispersion in the Fischer-Tropsch reaction”, *Journal of Catalysis*, v. 200, p. 106-116, 2001.

BARTHOLOMEW, C. H., “History of Cobalt Catalyst Design for FTS”, National Spring Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, New Orleans, 2003.

BARTHOLOMEW, C. H., “New Trends in CO Activation”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.64, p.158, 1991.

BECHARA, R., BALLOY, D., VANHOVE, D. “Catalytic properties of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for hydrocarbon synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 207, p. 343-353, 2001.

BELAMBE, A. R., OUKACI, R., GOODWIN Jr, J. G. “Effect of Pretreatment on the Activity of a Ru-Promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer–Tropsch Catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 166, p. 8-15, 1997.

BEZEMER, G. L., RADSTAKE, P. B., KOOT, A. J., van DILLEN, A. J., GEUS, J. W., DE JONG, K. P., “Preparation of Fischer-Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation”, *Journal of Catalysis*, v. 237, p. 291-302, 2006.

BIANCHI, C. L., MARTINI, F., MOGGI, P. “Co/SiO<sub>2</sub> sol-gel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”, *Catalysis Letters*, v. 76, n.1-2, p.65-69, 2001.

BOND, G. C., “The modification of catalytic properties by metal-support interactions”, *Studies in Surface Science*, v. 11, p. 1-10, 1982.

BRADFORD, M. C. J., VANNICE, M. A., “The role of metal-support interaction in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>”, *Catalysis Today*, v. 50, p. 87-96, 1999.

BRAYNER, R., VERDURAZ, F. B., “Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.5, p. 1457-1466, 2003.

BRUCE, L. A., HOANG, M., HUGHES, A. E., TURNEY, T. W., “Ruthenium promotion of Fischer-Tropsch synthesis over coprecipitated cobalt/ceria catalysts”, *Applied Catalysis A*, v. 100, p. 51-67, 1993.

BURCH, R., SWARNAKA, R., “Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-molybdenum oxide and vanadium-niobium-molybdenum oxide catalysts”, *Applied Catalysis*, v. 70, p.129-148, 1991.

BUSCA, G., LAMOTTE, J., LAVALLEY, J. C., LORENZELLI, V., “FT-IR Study of the Adsorption and Transformation of Formaldehyde on Oxide Surfaces”, *Journal of American Chemistry Society*, v. 109, p. 5197-5202, 1987.

CHIN, R. L., HERCULES, D. M., “Surface spectroscopic characterization of cobalt-alumina catalysts”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 86, p. 360-367, 1982.

CIOBÎCĂ, I. M., KRAMER, G. J., GE, Q., NEUROCK, M., VAN SANTEN, R. A., “Mechanism for Chain Growth in Fischer-Tropsch Synthesis over Ru (0001) ”, *Journal of Catalysis*, v. 212, p. 136-144, 2002.

CLAEYS, M., VAN STEEN, E., “On the effect of water during Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium catalyst”, *Catalysis Today*, v. 71, p. 419-427, 2002.

COQ, B., FIGUERAS, F. “Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 173, p. 117-134, 2001.

COURTY, P., CHAUMETTE P., RAIMBAULT, C., “Synthetic or Reformulated Fuels: a Challenge for Catalysis”, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, v. 54, p. 357-363, 1999.

COULTER, K. E., SAULT, A. G., “Effects of Activation on the Surface Properties of Silica-Supported Cobalt Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 154, p. 56-64, 1995.

DAVYDOV, A. A., “Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides”, Ed. John Wiley & Sons, 1990.

DIJK, HENRICUS A.J. van, *The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing*, Technische Universiteit Eindhoven, 2001.

DONNELLY, T. J., SATTERFIELD, C. N. “Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 52, p. 93-114, 1989.

DRY, M. “Fischer-Tropsch reactions and the environment”, *Applied catalysis A: General*, v. 189, p. 185-190, 1999.

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

ENACHE, D. I., REBOURS, B., ROY-AUBERGER, M., REVEL, R., “In Situ XRD Study of the Influence of Thermal Treatment on the Characteristics and the Catalytic Properties of Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 205, p. 346-353, 2002.

FOGLER, H. S., “Elements of chemical reaction engineering” 3<sup>rd</sup> ed. Prentice Hall, 1999.

FRYDMAN, A., CASTNER, D. G., CAMPBELL, C. T., SCHMAL, M., “Carbon Monoxide Hydrogenation on Co-Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 188, p. 1-13, 1999.

FRYDMAN, A., SOARES, R.R., SCHMAL, M., “High selectivity of diesel fraction in Fischer-Tropsch synthesis with Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 75, p. 2797-2800, 1993.

GONZALEZ, W. A. “Propriedades Físico-Químicas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Preparado por Diferentes Métodos”, Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro, 1990.

GUCZI, L., BORKÓ, L., SCHAY, Z., BAZIN, D., MIZUKAMI, F., “CO hydrogenation and methane activation over Pd-Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by sol/gel method”, *Catalysis Today*, v. 65, p. 51-57, 2001.

HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, Ed. G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.

HARTOG, M. D., “Latest developments in GTL”, *Hydrocarbon Asia*, Outubro/2001. <http://hcasia.safan.com>.

HEAL, M. J., LEISEGANG, E. C., TORINGTON, R. G., “Infrared studies of carbon monoxide and hydrogen adsorbed on silica-supported iron and cobalt catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 51, p. 314- 325, 1978.

HILMEN, A. M., SCHANKE, D., HOLMEN, A., “TPR study of the mechanism of rhenium promotion of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 38, p. 143-147, 1996.

IGLESIA, E., “Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts”, *Applied Catalysis A, General* 161, p. 59-78, 1997.

IGLESIA, E., REYES, S. C., MADON, R. J., “Transport-enhanced  $\alpha$ -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis”, *Journal of Catalysis*, v. 129, p.238-256, 1991.

IGLESIA, E., SOLED, S. L., BAUMGARTNER, J. E., REYES, S. C., “Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis”, *Journal of Catalysis*, v. 153, p. 108-122, 1995.

IGLESIA, E., SOLED, S. L., FIATO, R. A., VIA, G. H. “Bimetallic synergy in cobalt-ruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 143, p. 345-368, 1993.

IIZUKA, T., TANAKA, Y., TANABE, K., “Hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide over supported rhodium catalysts” *Journal of Molecular Catalysis*, v. 17, p. 381-389, 1982.

JACOBS, G., PATTERSON, P. M., ZHANG, Y., DAS, T., DAVIS, B. H. “Fischer–Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 233, p. 215-226, 2002.

JACOBS, G., TAPAN, K. D., PATTERSON, P. M., LI, J., SANCHEZ, L., DAVIS, B. H. “ Fischer-Tropsch synthesis XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v. 247, p. 335-343, 2003.

JENG, J. M., WACHS, I. E., “The molecular structures and reactivity of supported niobium oxides catalysts” *Catalysis Today*, v. 8, p. 37-55, 1990.

JIANG, M., KOIZUMI, N., OZAKI, T., YAMADA, M., “Adsorption properties of cobalt and cobalt-manganese catalysts studied by in situ diffuse reflectance FTIR using CO and CO+H<sub>2</sub> as probe”, *Applied Catalysis A: General*, v. 209, p. 59-70, 2001.

JOHNSON, B. G., BARTHOLOMEW, C. H., GOODMAN, D. W., “The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt”, *Journal of Catalysis*, v. 128, p. 231-247, 1991.

JUSZCZYK, W., KARPINSKI, Z., LOMOT, D., PIELASZEK, J., PAAL, Z., STAKHEEV, A. Y. “The structure and activity of silica-supported palladium-cobalt alloys”, *Journal of Catalysis*, v. 142, p. 617-629, 1993.

JUSZCZYK, W., KARPINSKI, Z., PIELASZEK, J., PAAL, Z. “The structure and activity of silica-supported palladium-cobalt alloys”, *Journal of Catalysis*, v. 143, p. 583-593, 1993.

KNOTTENBELT, C. “Moss gas-to-liquid diesel fuels – an environmentally friendly option”, *Catalysis Today*, v. 71, p. 437-445, 2002.

KO, E. I., HUPP, J. M., ROGAN, F. H., WAGNER, N. J., “Preparation, reduction, and chemisorption behavior of niobia-supported nickel catalysts” *Journal of Catalysis*, v. 84, p. 85-94, 1983.

KO, E. I., WEISSMAN, J. G., “Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior” *Catalysis Today*, v. 8, p. 27-36, 1990.

KOGELBAUER, A., GOODWIN, J. G., OUKACI, R., “Ruthenium Promotion of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer–Tropsch Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 160, p. 125-133, 1996.

KRAUM, M., BAERNS, M., “Fischer–Tropsch synthesis: the influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance”, *Applied Catalysis A: General* 186, p. 189–200, 1999.

KRAWCZYK, M., SOBCZAK, J. M., “Surface characterization of cobalt-palladium alloys”, *Applied Surface Science*, v.235, p. 49-52, 2004.

KRISHNAMOORTHY, S., TU, M., OJEDA, M. P., PINNA, D., IGLESIA, E., “An investigation of the effects of water on rate and selectivity for the Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 211, p. 422-433, 2002.

KUGLER, E. A., TAUSTER, S. J., United States Patent 4.206.135, 1980.

KUIPERS, E.W., SCHEPER, C., WILSON, J.H., VINKENBURG, I.H., OOSTERBEEK, H., “Non-ASF product distributions due to secondary reactions during Fischer-Tropsch synthesis”, *Journal of Catalysis*, v. 158, p.288-300, 1996.

KURMAEV, E. Z., MOEWES, A., BUREEV, O. G., NEKRASOV, I. A., CHERKASHENKO, V. M., KOROTIN, M. A., EDERER, D. L. “Electronic structure of niobium oxides”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 347, p. 213-218, 2002.

LI, J., JACOBS, G., ZHANG, Y., DAS, T., DAVIS, B. H. “Fischer-Tropsch synthesis: effect of small amounts of boron, ruthenium and rhenium on Co/TiO<sub>2</sub> catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 223, p. 195-203, 2002.

LI, P., LIU, J., NAG, N., CROZIER, P. A. “In situ synthesis and characterization of Ru promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 307, p. 212-221, 2006.

LIU, B.S., JIANG, L., SUN H., AU, C. T., “XPS, XAES, and TG/DTA characterization of deposited carbon in methane dehydroaromatization over Ga-Mo/ZSM-5 catalyst”, *Applied Surface Science* 253, p. 5092–5100, 2007.



LIU, Z., “Positive deviations from Anderson-Schulz-Flory product distributions of Fischer-Tropsch synthesis over iron-based catalysts”, *Fuel and Energy Abstracts*, v. 37, Issue 4, Page 258, 1996.

MADIKIZELA, N. N., COVILLE N. J., “A study of Co/Zn/TiO<sub>2</sub> catalysis in the Fischer-Tropsch reaction”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n.181, p.129-136, 2002.

MAHATA, N., VISHWANATHAN, V. “Influence of palladium precursors on structural properties and phenol hydrogenation characteristics of supported palladium catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 196, p. 262-270, 2000.

MALLMANN, V. M. C., “Hidrogenação seletiva de butadieno sobre catalisadores de Paládio suportado” Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1986, 242p.

MATSUZAKI, T., TAKEUCHI, K., HANAOKA, T., ARAKAWA, H., SUGI, Y., “Hydrogenation of carbon monoxide over highly dispersed cobalt catalysts derived from cobalt (II) acetate”, *Catalysis Today*, v.28, p.251-259, 1996.

MENDES, F. M. T., UHL, A., STARR, D., GUIMOND, S., SCHMAL, M.; KUHLEMBECK, H., SHAIKHUTDINOV, S. K, FREUND, H. J., “Strong metal support interaction on Co/niobia model catalysts”, *Catalysis Letters*, v. 111, p. 35-41, 2006.

MENDES, F. M. T., “Hidrogenação do CO em catalisadores Co/Nióbia/Alumina”. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000, 166p.

MENG, M., LIN, P. Y., FU, Y. L., “The Catalytic Removal of CO and NO over Co-Pt (Pd, Rh) /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts and their Structural Characterizations”, *Catalysis Letters*, 48, p. 213-222, 1997.

MIERZWA, B., “EXAFS studies of bimetallic palladium-cobalt nanoclusters using Molecular Dynamics simulation”, *Journal of Alloy and Compounds*, v. 401, p. 127-134, 2005.

MIERZWA, B., KASZKUR, Z., MORAWECK, B., PIELASZEK, J., “In situ EXAFS study of the alloy catalyst Pd-Co (50%/50%)/SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Alloy and Compounds*, v. 286, p. 93-97, 1999.

NORONHA, F. B. “Caracterização de Catalisadores Bimetálicos Pd-Co Suportados em Grafite e em Óxido de Nióbio”, Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1994, 196p.

NORONHA, F. B., BALDANZA, M. A. S., SCHMAL, M. “CO and NO adsorption on alumina-Pd-Mo catalysts: effect of the precursor salts”, *Journal of Catalysis*, v. 188, p. 270-280, 1999.

NORONHA, F. B., SCHMAL, M., MORAWECK, B., DELICHÈRE, P., BRUN, M., VILLAIN F., FRÉTY, R. “Characterization of niobia-supported palladium-cobalt catalysts”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 23, p. 5478-5485, 2000.

OVERETT, M. J., HILL, R. O., MOSS, J. R., “Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis.” *Coordination Chemistry Reviews*, v. 206-207, p. 581-605, 2000.

PATZLAFF, J., LIU, Y., GRAFFMANN, C., GAUBE, J. “Interpretation and kinetic modeling of product distributions of cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis” *Catalysis Today*, v. 71, p. 381-394, 2002.

PENNER, S., RUPPRECHTER, G., SAUER, H., SU, D. S., TESSADRI, R., PODLOUCKY, R., SCHLOGL, R., Hayek, K., “Pt/ceria thin film model catalysts after high-temperature reduction: a (HR)TEM study”, *Vacuum.*, v. 71, p.71-76, 2003.

PONEC, “New Trends in CO Activation”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.64, p.117,1991.

PUSKAS, I., HURLBUT, R.S. “Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products” *Catalysis Today*, v. 84, p. 99–109, 2003.

RAGAINÉ, V., CARLI, R., BIANCHI, C. L., LORENZETTI, D., VERGANI, D., “Fischer-Tropsch synthesis on alumina-supported ruthenium catalysts I. Influence of K and Cl modifiers”, *Applied Catalysis A: General* 139, p. 17-29, 1996.

RAO, K. M., SCARANO, D., SPOTO, G., ZECCHINA, A., “CO adsorption on cobalt particles supported on MgO: An IR investigation”, *Surface Science*, v. 204, p. 309 - 330, 1988.

REUEL, R. C., BARTHOLOMEW, C. H., “Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt”, *Journal of Catalysis*, v.85, p. 78-88, 1984.

RYGH, L. E. S., NIELSEN, C. J., “Infrared study of CO adsorbed on a Co/Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based Fischer-Tropsch Catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 194, p. 401-409, 2000.

RUPPRECHTER, G., CALVINO, J. J., LÓPEZ-CARTES, C., FUCHS, M., GATICA, J. M., PÉREZ-OMIL, J., HAYECK, A. K., BERNAL, S., “Surface structure and methylcyclobutane hydrogenolysis activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub> after reduction at increasing temperature (373 to 973 K)”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, p. 2021-2026, 2000.

SAIB, A. M., CLAEYS, M., VAN STEEN, E. “Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support”, *Catalysis Today*, v. 71, p. 395-402, 2002.

SANCHEZ-ESCRIBANO, V., VARGAS, M., FINOCCHIO, E., BUSCA, G. "On the mechanisms and the selectivity determining steps in syngas conversion over supported metal catalysts: An IR study", *Applied Catalysis A: General* 316, p. 68-74, 2007.

SARUP, B., WOJCIECHOWSKI, B.W., "Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst: Evaluation of product distribution parameters from experimental-data", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 66, p. 831-842, 1988.

SCHMAL, M., ARANDA, D. A. G., SOARES, R. R., NORONHA, F. B., FRYDMAN, A. "A Study of the Promoting Effect of Noble Metal Addition on Niobia and Niobia Alumina Catalysts", *Catalysis Today*, v.57, p.169-176, 2000.

SCHULZ, H., "Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis", *Applied Catalysis A: General* 186, p. 3-12, 1999.

SCHULZ, H., NIE, Z., OUSMANOV, F. "Construction of the Fischer-Tropsch Regime With Cobalt Catalysts", *Catalysis Today*, v. 71, p. 351-360, 2002.

SCHWANK, J., "New Trends in CO Activation", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.64, p.225, 1991.

SEN, B. K., SAHA, A. V. "On the nature and structure of niobic acid and its pyrolytic products: H NMR, I.R., conductivity and ion exchange studies", *Material Research Bulletin*, v. 16, Issue 8, p. 923-932, 1981.

SILVA, R. R. C. M., SCHMAL, M., FRETU, R., DALMON, J. A. "Effect of the support on the Fischer-Tropsch synthesis with Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 89(21), p. 3975-3980, 1993.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Ed. John Wiley & Sons. Inc., 1979.

SPADARO, L., ARENA, F., GRANADOS, M. L., OJEDA, M., FIERRO, J. G., FRUSTERI, F. “Metal-Support Interactions and Reactivity of Co/CeO<sub>2</sub> Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis Reaction”, *Journal of Catalysis*, v. 234, p. 451-462, 2005.

STELMACHOWSKI, M., NOWICKI, L. “Fuel from the Synthesis Gas – The Role of Process Engineering”, *Applied Energy*, 74, p. 85-93, 2003.

STORSAETER, S., BORG, O., BLEKKAN, E. A., HOLMEN, A. “Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts”, *Journal of Catalysis*, 231, p. 405-419, 2005.

SUN, S., FUJIMOTO, K., YONEYAMA, Y., TSUBAKI, N. “Fischer-Tropsch synthesis using Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from mixed precursors and addition effect of noble metals”, *Fuel*, v. 81, p. 1583-1591, 2002.

SUN, S., TSUBAKI, N., FUJIMOTO, K., “The reaction performances and characterization of Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from mixed cobalt salts”, *Applied Catalysis A*, v. 202, p. 121-131, 2000.

TANABE, K. “Catalytic application of niobium compounds”, *Catalysis Today*, v. 78, p. 65-77, 2003.

THE SHELL GROUP, acessado em Fevereiro de 2007, <http://www.shell.com/technology>.

TSUBAKI, N., SUN, S., FUJIMOTO, K. “Different functions of the noble metals added to cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”, *Journal of Catalysis*, v. 199, p. 236-246, 2001.

TSUBAKI, N., ZHANG, Y., SUN, S., MORI, H., YONEYAMA, Y., LI, X., FUJIMOTO, K. “A new method of bimodal support preparation and its application in Fischer-Tropsch synthesis”, *Catalysis Communications*, v. 2, p. 311-315, 2001.

VAN DER LAAN, G. P., BEENACKERS, A. A. C. M., “Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review” *Catalysis Review*, v.41, p. 255-318, 1999.

WACHS, I. E., BRIAND, L. E., JEHNIG, J. M., BURCHAM, L., GAO, X., “Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides”, *Catalysis Today*, v. 57, p. 323–330, 2000.

WACHS, I. E., CHENA, Y., JEHNIG, J. M., BRIAND, L. E., TANAKA T., “Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides”, *Catalysis Today*, v. 78, p. 13–24, 2003.

WACHS, I. E., JEHNIG, J. M., DEO, G., HU, H., ARORA, N., “Redox Properties of Niobium Oxide Catalysts”, *Catalysis Today*, v. 28, p. 199–205, 1996.

WEISSMAN, J. G., KO, E. I., WYNBLATT, P., HOWEX, J. M., “ High-Resolution Electron Microscopy and Image Simulation of TT-, T-, and H-Niobia and Model Silica-Supported Niobium Surface Oxides”, *Chemistry of Materials*, v.1, p. 187-193, 1989.

XU, D., LI, W., DUAN, H., GE, Q., XU, H. “Reaction performance and characterization of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru”, *Catalysis Letters*, vol. 102, n° 3-4, p. 229-235, 2005.

YATES, I. C., SATTERFIELD, C. N., “ Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst”, *Energy & Fuels*, v. 5, p. 168-173, 1991.

ZENNARO, R., TAGLIABUE, M., BARTHOLOMEW, C. H. “Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on titania-supported cobalt”, *Catalysis Today*, v. 58, p. 309-319, 2000.

ZHANG J., CHEN J., REN, J., SUN, Y., “Chemical Treatment of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 121-133, 2003.

ZHANG, Y., JACOBS, G., SPARKS, D. E., DRY, M., DAVIS, B. H. “CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts”, *Catalysis Today*, v. 71, p. 411-418, 2002.

ZIMMERMAN, W. H., ROSSIN, J. A., BUKUR, D. B., “Effect of particle size on the activity of a fused iron Fischer-Tropsch catalyst”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 28, p. 406-413, 1989.

ZIOLEK, M. “Niobium-containing catalysts – the state of the art”, *Catalysis Today*, v. 78, p. 47-64, 2003.