UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ANDRE CARVALHO

Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch

Lorena - SP

2014

ANDRE CARVALHO

Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos

Orientador: Dr. Ricardo Vieira

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Outubro, 2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Carvalho, André
Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch. /André Carvalho;. –ed. reimpr., corr.– 2014.
90 f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo
Orientador: Ricardo Vieira.

1. Síntese de Fischer-Tropsch 2. Nanofibras de carbono 3. Promotores catalíticos 4. Metais nobres I. Título.

CDU 669.018

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a DEUS por colocar esta etapa de enriquecimento pessoal e profissional no meu caminho, e a Nossa Senhora Auxiliadora por cuidar de mim em todos os momentos de dificuldade.

Aos meus pais, Edna e Laércio, pelo carinho e pelo apoio em minhas decisões, pois sem eles nenhuma conquista seria possível, nem tão gratificante.

Aos amigos Luís Gustavo, João Manoel e Juliano, pela ajuda no decorrer do trabalho, e pela amizade e companheirismo dedicados ao longo deste período, tornando os dias de trabalho mais agradáveis.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMar) da EEL-USP e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), por fornecer as condições necessárias à realização deste trabalho.

À FAPESP pelo financiamento do projeto e à CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Finalmente, gostaria de agradecer ao meu orientador, Dr. Ricardo Vieira, pela grande paciência, compreensão e pelo apoio que sempre me dedicou. Pelas inúmeras ideias e conselhos que me deu e, especialmente, pela grande amizade alimentada ao longo desses anos.

RESUMO

Carvalho, A. **Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch.** 2014. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

A síntese de Fischer-Tropsch é um processo de conversão do gás de síntese (CO + H_2) em hidrocarbonetos de cadeias longas. Os catalisadores clássicos para a hidrogenação do CO são, principalmente, o Fe e o Co suportados em diferentes óxidos. O desempenho catalítico do catalisador é influenciado pelo tamanho, dispersão e grau de redução das partículas metálicas. Estudos recentes mostram uma promissora aplicação de materiais à base de nanofibras de carbono na catálise heterogênea. Estes materiais apresentam algumas vantagens em relação aos suportes catalíticos tradicionais, tais como: uma baixa interação metal-suporte, elevada área superficial, ausência de poros fechados, alta condutividade térmica, elevada inércia química e hidrofobicidade. Neste trabalho foram fabricados suportes catalíticos macroscópicos à base de nanofibras de carbono, empregando o método de vapor deposição, a partir da decomposição do etano. Os catalisadores foram preparados pela impregnação incipiente do Co e de promotores na superfície do suporte. Foram empregados os metais nobres, Ir, Pt e Ru, como promotores catalíticos, com o objetivo de incrementar a redutibilidade e a atividade do catalisador. Todos os catalisadores foram caracterizados por Quimissorção de CO, Fisissorção de N_2, Redução a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os catalisadores foram, então, testados na síntese de Fischer-Tropsch, utilizando um reator de leito fixo e fluxo contínuo, com análise simultânea dos produtos gasosos e controle sistemático da temperatura, pressão e vazão dos reagentes. Finalmente, foram analisados os produtos líquidos obtidos na reação com objetivo de conhecer a influência dos promotores na seletividade dos hidrocarbonetos formados.

Palavras chave: Síntese de Fischer-Tropsch. Nanofibras de Carbono. Promotores catalíticos. Metais nobres.

ABSTRACT

Carvalho, A. **Promoter effects on catalytic performance of cobalt supported on carbon nanofibers in the Fischer-Tropsch synthesis.** 2014. 90 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

Fischer-Tropsch synthesis is a process of converting the syngas (CO + H_2) to long-chain hydrocarbons. The traditional catalysts for the CO hydrogenation are Fe and Co supported on different oxides. Catalytic performance of the catalyst is influenced by size, dispersion and degree of reduction of metal particles. Recent studies show a promising application of materials based on carbon nanofibers in heterogeneous catalysis. These materials have some advantages compared to traditional catalyst supports, such as a low metal support interaction, high surface area, no closed pores, high thermal conductivity, high chemical resistance, and hydrophobicity. In this work, based on macroscopic carbon nanofiber catalyst supports have been manufactured by employing the method of chemical vapor deposition from ethane decomposition. Catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of Co and promoters on the support surface. Noble metals, Ir, Pt and Ru were used as catalytic promoters, with the aim of increasing the reductibility and catalyst activity. All catalysts were characterized by CO Chemisorption, N_2 Physisorption, Temperature Programmed Reduction (TPR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and Transmission Electron Microscopy (TEM). The catalysts were then tested in the Fischer-Tropsch synthesis using a fixed bed reactor, continuous flow, with simultaneous analysis of gaseous products and systematic temperature control, pressure, and flow rate of the reactants. Finally, the liquid products obtained in the reaction were analyzed in order to determine the influence of promoters on the selectivity of hydrocarbons formed.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis. Carbon nanofibers. Catalytic promoters. Noble metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo do carbeno 18

Figura 2 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno 19

Figura 3 - Representação esquemática da formação de álcool e aldeído 20

Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO 21

Figura 5 - Modificações na estrutura do catalisador de cobalto suportado em alumina durante ativação e síntese de FT. 34

Figura 6 - Fotografia da unidade de síntese de NFC 38

Figura 7 - Imagem das pastilhas de feltro recoberto com NFC sendo impregnado com Co 39

Figura 8 - Unidade micro-piloto para a síntese de Fischer-Tropsch 41

Figura 9 - Isoterma de adsorção do suporte à base de nanofibras de carbono 51

Figura 10 - Imagem obtidas por MEV da fibra de carbono in natura (A), da dispersão do Ni na superfície da fibra (B), da fibra recoberta por NFC (C) e detalhes das NFC (D) 52

Figura 11 - Mecanismo de crescimento das nanofibras de carbono 53

Figura 12 - Micrografias associadas as etapas de crescimento das NFC 54

Figura 13 - TPR do catalisador 20% Co/NFC 56

Figura 14 - Curvas de dispersão metálica, área metálica e tamanho dos cristais em função do tempo de redução. 59

Figura 15 - Curvas de TPR para os catalisadores 20% Co/NFC promovidos ou não com 0,1% de Ir, Ru ou Pt (5% H_2/N_2 a 5°C/min) 61

Figura 16 - Transferência de hidrogênio favorecida pelo promotor 62

Figura 17 - Mecanismos de promoção dos metais nobres sobre o catalisador. (A) Partículas do promotor segregadas sobre o cobalto; (B) Formação de liga metálica entre o promotor e cobalto. 63
Figura 18 - Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cobalto dos catalisadores suportados em NFC 66
Figura 19 - Espectro de XPS para a região da linha Ir4f do catalisador Ir-Co/NFC 66
Figura 20 - Espectro de XPS para a região da linha O1s do Ir do catalisador Ir-Co/NFC 67
Figura 21 - Espectro de XPS para a região da linha Ru3p do catalisador Ru-Co/NFC 68
Figura 22 - Espectro de XPS para a região da linha O1s do Ru do catalisador Ru-Co/NFC 69
Figura 23 - Espectro de XPS para a região da linha Pt4f do catalisador Pt-Co/NFC 69
Figura 24 - Espectro de XPS para a região da linha O1s da Pt do catalisador Pt-Co/NFC. 70
Figura 25 - Imagem obtida por MET do sistema catalítico 20%Co/NFC 72
Figura 26 - Imagem por MET dos sistemas catalíticos 0,1%Ir-20%Co/NFC (A) e 0,1%Pt-20%Co/NFC (B) 72
Figura 27 - Imagem obtida por MET do sistema catalítico 0,1%Ru-20%Co/NFC . 73
Figura 28 - Curvas de Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/NFC (A), Ir-Co/NFC (B), Pt-Co/NFC (C) e Ru-Co/NFC (D). 75
Figura 29 - Curva de distribuição média dos produtos em função do tamanho da cadeia durante as 30 horas de reação 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de medidas de superfície específica 51

Tabela 2 – Resultados de quimissorção de CO para 20% Co/NFC em diferentes atmosferas redutoras 58

Tabela 3 - Dados do teste do tempo de redução 58

Tabela 4 - Valores de dispersão metálica, área metálica e tamanho de partículas para os quatro catalisadores testados 64

Tabela 5 - Dados de conversão de CO e seletividade em metano para os catalisadores testados 76

SUMÁRIO

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA....13
1.1 A tecnologia G*as-To-Liquide* (GTL) 13
1.2 A síntese de Fischer-Tropsch 14
1.2.1 Síntese de Fischer-Tropsch a Baixas Temperaturas (LTFT) 16
1.2.2 Síntese de Fischer-Tropsch a Altas Temperaturas (HTFT) 16
1.3 Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch 17
1.3.1 Mecanismo do Carbeno 17
1.3.2 Mecanismo do hidroxicarbeno 18
1.3.3 Mecanismo de inserção de CO 20
1.4 Os catalisadores 21
1.4.1 Cobalto....22
1.4.2 Ferro 23
1.5 Os Suportes Catalíticos 24
1.5.1 Os suportes à base de óxidos....25
1.5.2 Os suportes à base de carbono 28
1.6 Os promotores catalíticos 31
2 OBJETIVOS....36
2.1 Objetivos Específicos....36
3 METODOLOGIA 37
3.1 Preparação dos Suportes à Base de Nanofibras de Carbono 37
3.2 Preparação dos Catalisadores....38
3.3 Teste Catalítico 40
3.4 Tratamento dos Dados....42
3.4.1 Cálculo da Conversão de CO 42
3.4.2 Cálculo das Seletividades e dos Rendimentos em CO_2 e CH_4 44

3.4.3 Seletividade em Hidrocarbonetos Líquidos 45
3.4.4 Cálculo do Tempo de Contato (t_c)..... 46
3.5 Técnicas de Caracterização dos Catalisadores..... 46
3.5.1 Adsorção de Nitrogênio (BET) 46
3.5.2 Quimissorção de CO..... 47
3.5.3 Redução à Temperatura Programada (TPR) 47
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 48
3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 48
3.5.6 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) 49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 50
4.1 Caracterização do Suporte 50
4.1.1 Análise de Área Superficial..... 50
4.1.2 Morfologia do Suporte 52
4.2 Estudo da Redutibilidade do Cobalto..... 55
4.2.1 Redução à Temperatura Programada (TPR)..... 56
4.2.2 Estudo da Atmosfera Redutora..... 57
4.2.3 Estudo do Tempo de Redução 58
4.3 Estudo da Influência dos Promotores 60
4.3.1 Influência dos Promotores na Redutibilidade do Cobalto 60
4.3.2 Influência dos Promotores na Química de Superfície do Catalisador..... 65
4.3.3 Influência dos Promotores na Morfologia das Partículas..... 71
4.4 Estudo da Atividade dos Catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch .. 74
4.4.1 Testes Catalíticos 74
4.4.2 Produtos da Reação de Fischer-Tropsch 77
5 CONCLUSÕES..... 80
REFERÊNCIAS..... 79

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será feita uma revisão bibliográfica a respeito dos principais aspectos tecnológicos envolvidos na produção de combustíveis sintéticos a partir da síntese de Fischer-Tropsch.

1.1 A tecnologia *Gas-To-Liquide* (GTL)

A tecnologia GTL consiste na conversão de um gás rico em carbono em um combustível liquido. Este gás pode ser proveniente da gasificação do carvão, biomassa, gás natural ou mesmo do petróleo.

A transformação do carvão em combustível líquido foi o principal motivo da introdução da tecnologia GTL no mundo. Durante a segunda guerra mundial, a Alemanha buscou utilizar suas reservas de carvão mineral com o objetivo de suprir a necessidade de combustíveis para sua frota bélica. Foi quando Frans Fischer e Hans Tropsch desenvolveram uma tecnologia de hidrogenação do CO, denominada de processo Fischer-Tropsch, na década de 20.

A gaseificação do carvão ou de qualquer outra matéria prima orgânica produz um gás contendo em torno de 25% de CO e 25% de H_2, além de CO_2, N_2 e CH_4, chamado gás pobre ou gás de síntese. Um dos maiores desafios para a utilização deste gás na conversão GTL é a presença de impurezas, especialmente do enxofre, que atua fortemente na desativação do catalisador.

A utilização do gás natural na tecnologia GTL é a mais amplamente utilizada e consiste em duas formas principais: conversão direta e conversão indireta.

A conversão direta do gás natural, contendo entre 85% e 90% em volume de CH_4, diminui o custo associado à implantação da planta, pois elimina o investimento na unidade para a produção do gás de síntese. Em contrapartida, a energia de ativação necessária para esta reação é alta, tornando difícil o controle da reação. Já foram desenvolvidos diversos processos de conversão direta, porém, até o momento, nenhum foi comercialmente atrativo.

Já a conversão indireta é a rota mais empregada e tecnologicamente mais simples. As principais etapas dos processos envolvidos nesta rota são bem conhecidas, por apresentarem tecnologias antigas e com mais atratividade comercial. Porém, o maior problema está ligado a uma melhor combinação das três etapas envolvidas neste processo, levando em consideração o custo e benefício associados a cada uma delas. O processo de conversão indireta possui uma etapa preliminar, onde o gás natural é convertido em gás de síntese. Em seguida, o gás de síntese é convertido, geralmente, em uma espécie de graxa através da síntese de Fischer-Tropsch. Finalmente este produto obtido, chamado de *syncrude* ou petróleo sintético, é hidrocraqueado, ou seja, moléculas dos hidrocarbonetos de alto peso molecular são quebradas em moléculas menores, obtendo assim produtos líquidos, tais como: gasolina, óleo diesel, óleos lubrificantes e outros.

Diversos fatores são, frequentemente, citados com o objetivo de justificar o crescente interesse visto nos últimos anos pela tecnologia de conversão de gás natural em combustíveis líquidos. Dentre eles, a crescente demanda mundial por combustíveis menos poluentes e mais limpos, livres de poluentes como o enxofre e produtos nitrogenados, e a monetização das reservas “irrecuperáveis” de gás natural.

1.2 A síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch consiste, basicamente, na conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos de cadeias longas, ou seja, na hidrogenação catalítica do CO. Os produtos desta síntese são considerados combustíveis limpos, pois estão, essencialmente, livres de enxofre e de compostos nitrogenados, e ainda, contendo pouca quantidade de compostos oxigenados (DRY, 2004). A natureza dos compostos oxigenados é função do tipo de catalisador utilizado e dos parâmetros empregados na reação (CLAEYS; STEEN, 2004). Uma das principais limitações desta reação está relacionada a problemas difusionais, problema este, que afeta fortemente a distribuição dos produtos finais.

Segundo Kapteijn, Deugd e Moulijn (2005), estas limitações difusionais favorecem, também, a desativação dos catalisadores.

Post et al. (1989) observaram alguns problemas em relação a difusão dos reagentes na síntese de Fischer-Tropsch. Foi notada uma diminuição significativa na conversão do CO, em função do aumento do tamanho dos grãos do catalisador. A principal causa na diminuição da velocidade da reação foi associada à limitação da mobilidade das moléculas dos reagentes no interior dos poros do catalisador, que durante a reação, são preenchidos por produtos líquidos.

Outro fato importante a ser considerado é que a dessorção das olefinas, ligadas aos sítios catalíticos, é muito mais rápida do que a das parafinas. Liu et al. (2007) mostram que a dessorção das olefinas é reversível, acarretando em reações secundárias, tais como: *(i)* Hidrogenação, levando à parafina correspondente; *(ii)* Incorporação no crescimento da cadeia; *(iii)* Formação de olefinas internas via mudança na ligação dupla; *(iv)* Hidroformilação para formar alcoóis ou aldeídos e; *(v)* Hidrogenólise.

Cumpre ainda ressaltar que a síntese de Fischer-Tropsch é altamente exotérmica, sendo necessária a retirada do calor gerado rapidamente, para evitar o superaquecimento do catalisador. Este fato pode favorecer a desativação do mesmo, devido à sinterização da fase metálica e obstrução dos poros, além de uma alta produção de metano (DRY, 2002).

A temperatura e a pressão, durante a síntese de Fischer-Tropsch, são alguns dos parâmetros que exercem grande influência na taxa de conversão do CO e na natureza dos produtos formados. Atualmente existem duas opções bem definidas: a síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas, quando a temperatura é inferior a 250°C, e a reação em altas temperaturas, quando esta é superior a 250°C. As pressões, geralmente, variam na faixa de 10 a 40bar.

1.2.1 Síntese de Fischer-Tropsch a Baixas Temperaturas (LTFT)

A síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas, geralmente conduzidas entre 200°C e 240°C, usando ferro ou cobalto como catalisador, é mais aplicada à produção de hidrocarbonetos de cadeias longas, favorecendo a formação de frações líquidas e sólidas (graxas). A temperatura, neste caso, depende do tipo de catalisador usado (Fe ou Co), mas sempre inferior a 250°C, a fim de minimizar a produção de metano e maximizar a seletividade em hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O processo LTFT favorece a produção de óleo diesel, sendo este de alta qualidade e com baixíssimas quantidades de impurezas. Além disso, os hidrocarbonetos produzidos pela síntese de Fischer-Tropsch apresentam alta linearidade e, consequentemente, a fração diesel tem número de cetano elevado, de aproximadamente 75. Atualmente, o número de cetano para o diesel, exigido pelo mercado norte americano, é 40 (DRY, 1999). Testes realizados com óleo diesel produzido pelo processo SASOL (*Suid Afrikaanse Steenkool en Olie* - Carvão e Óleo Sul-Africanos) mostraram que este é biodegradável. Os compostos aromáticos ficaram em torno de 2%, em massa, contra 32% do diesel combustível utilizado nos USA (SCHWABERG et al., 1998).

1.2.2 Síntese de Fischer-Tropsch a Altas Temperaturas (HTFT)

A síntese de Fischer-Tropsch a altas temperaturas é conduzida entre 300°C e 350°C e, geralmente, utiliza catalisadores à base de ferro. Esta reação é utilizada na produção de gasolina, diesel e olefinas de baixo peso molecular. Devido à maior temperatura de reação, os hidrocarbonetos produzidos são mais leves (C_3-C_5) e contém um maior número de ramificações, em comparação com as obtidas a baixas temperaturas. O número de cetano do diesel obtido por este processo de Fischer-Tropsch é cerca de 55. Esta observação ocorre devido à presença de reações secundárias na superfície do catalisador, sendo a inserção de grupos CH_x nos carbonos não terminais, responsável pelas ramificações na molécula. Os compostos oxigenados como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos e

aromáticos são produtos secundários, geralmente indesejados, sendo favorecidos pelas altas temperaturas (DRY, 1983).

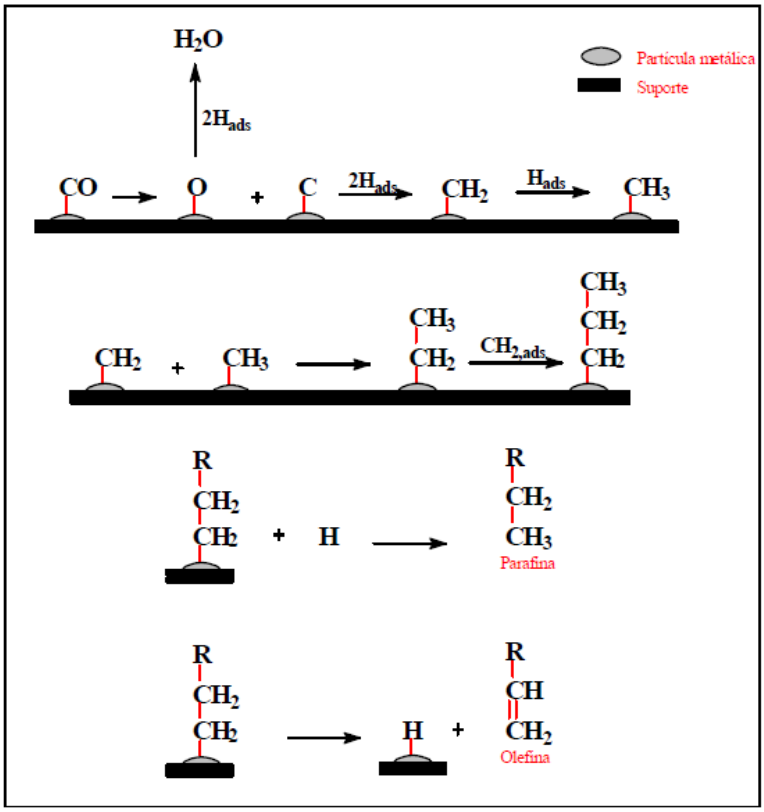
1.3 Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch é conhecida há quase 80 anos, porém ainda há controvérsias a respeito do mecanismo pelo qual a reação se processa, uma vez que esta síntese envolve uma serie de reações complexas, compostas por diversas etapas intermediárias distintas. Alguns mecanismos foram propostos na literatura, sendo o do carbeno, o do hidroxicarbeno e o de inserção de CO os mais citados (DRY, 1996).

1.3.1 Mecanismo do Carbeno

No mecanismo do carbeno (Figura 1) ocorre, primeiramente, a dissociação do CO e do H_2 sobre as partículas metálicas suportadas, formando o intermediário C^1 (carbono superficial livre de oxigênio) e hidrogênio adsorvido. Em seguida, o carbono reage com hidrogênio adsorvido, gerando os intermediários CH, CH_2 e/ou CH_3, devido à facilidade de hidrogenação dos átomos de carbono. Estes intermediários formados podem, posteriormente, ligar-se entre si e formar hidrocarbonetos de cadeias maiores. O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH_x em uma espécie C_xH_y, que está adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia procede por: *(i)* Desidrogenação de uma cadeia crescida para formar uma olefina; *(ii)* Hidrogenação de um intermediário C_xH_y para formar uma parafina ou; *(iii)* Crescimento desproporcional de um intermediário C_xH_y para formar parafina ou olefina. Neste mecanismo, o metileno (CH_2 adsorvido) é a espécie intermediária chave (CIOBICA et al., 2002).

Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo do carbeno



Fonte: Ciobica et al. (2002)

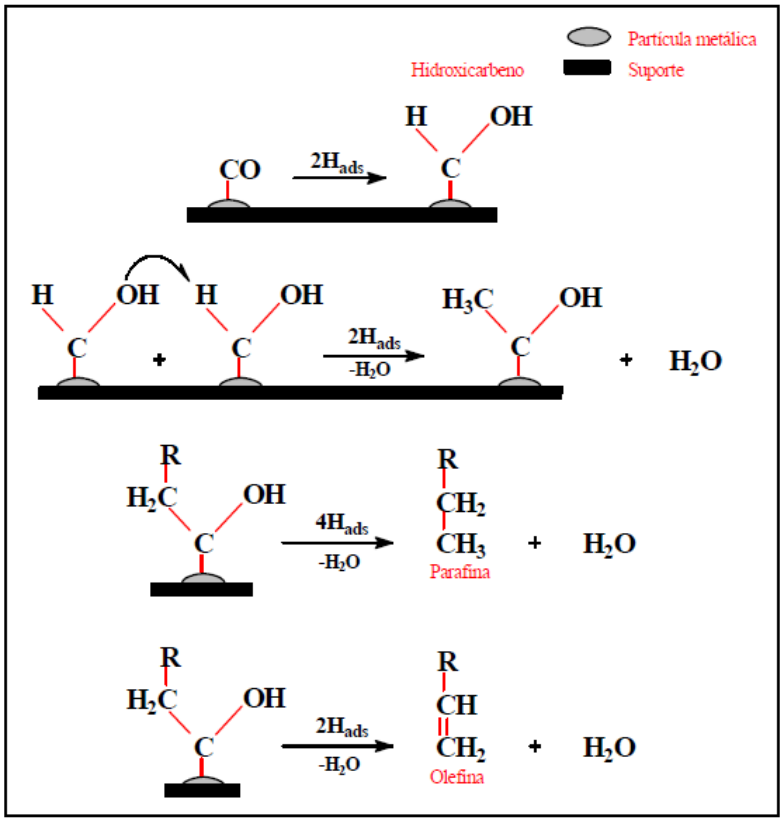
Este mecanismo foi inicialmente proposto por Fischer e Tropsch, em 1926, formulando que a síntese ocorre pela hidrogenação de carbenos superficiais a grupos metileno. Estes grupos metileno se polimerizam em espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação. Há um amplo número de estudos que apoiam o mecanismo do carbeno, sendo este o mais aceito pela comunidade cientifica para a síntese de Fischer-Tropsch.

1.3.2 Mecanismo do hidroxicarbeno

No mecanismo do hidroxicarbeno, são formados, inicialmente, intermediários hidroxicarbenos (CHOH), a partir da hidrogenação parcial do CO adsorvido. Acredita-se que dois vizinhos intermediários do CO, reajam com hidrogênio, formando dois hidroxicarbenos intermediários e reativos. Posteriormente, ocorre uma reação de condensação das duas espécies hidroxicarbeno (CHOH), com

consecutiva eliminação de água, gerando intermediários RCHOH. O crescimento da cadeia do hidrocarboneto ocorre a partir da adição do hidrogênio aos intermediários RCHOH adsorvidos e subsequente eliminação da água (Figura 2). Neste mecanismo as espécies hidroxicarbeno são as intermediárias chaves (DAVIS, 2001).

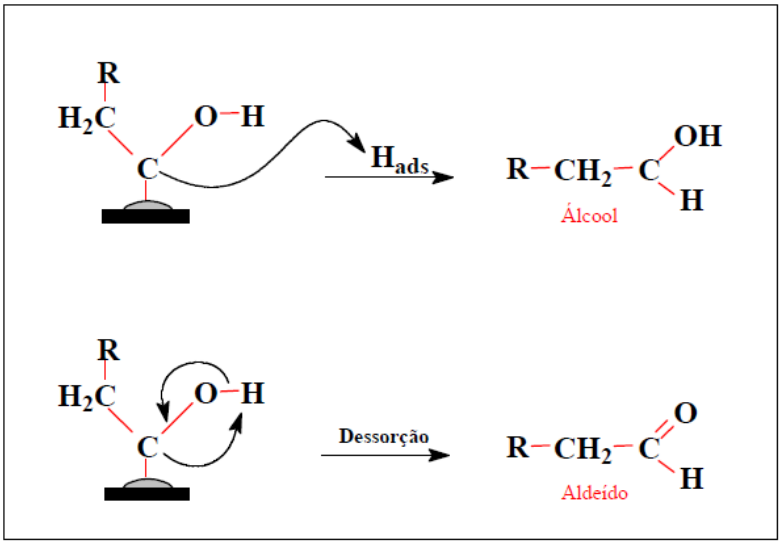
Figura 2 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno



Fonte: Davis (2001)

Este mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) pela eliminação do grupo OH, assistida pelo hidrogênio (Figura 2). Explica também a formação de alcoóis, através da hidrogenação da espécie intermediária RCHOH e de aldeídos pela dessorção do intermediário RCHOH, conforme apresentado na Figura 3. A base deste mecanismo está na ocorrência de uma co-alimentação de alcoóis durante a reação de Fischer-Tropsch e estes alcoóis participam no crescimento da cadeia (CIOBICA et al., 2002).

Figura 3 - Representação esquemática da formação de álcool e aldeído

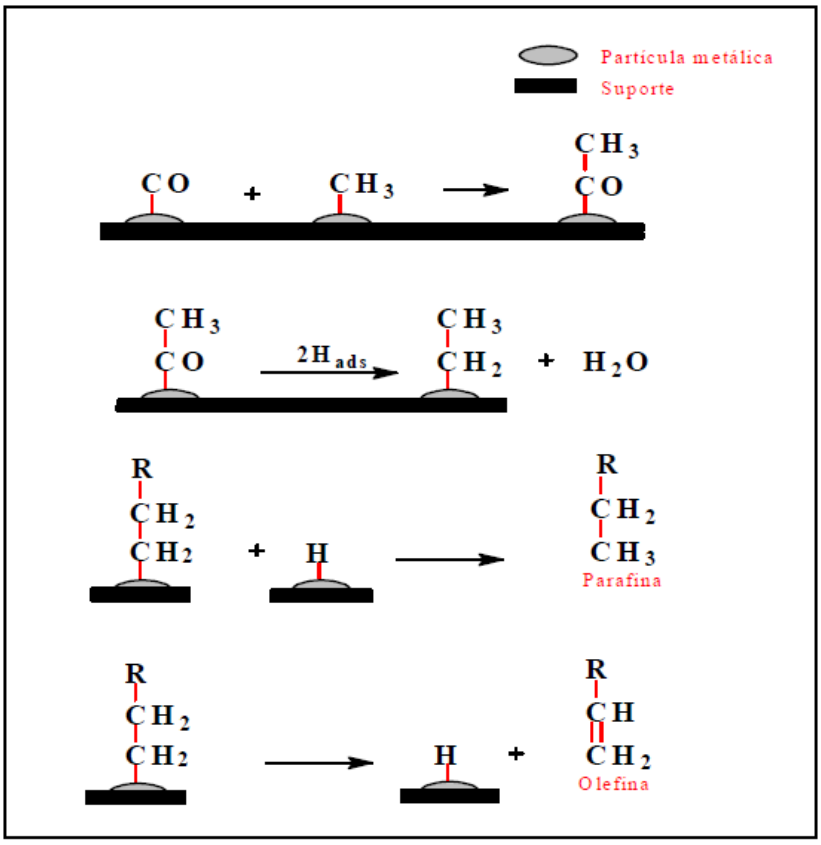


Fonte: Ciobica et al. (2002)

1.3.3 Mecanismo de inserção de CO

O mecanismo de inserção de CO é essencialmente diferente dos dois mecanismos mencionados anteriormente, pois o CO se mantém inalterado. Os hidrocarbonetos se ligam através da inserção do CO nas moléculas dos hidrocarbonetos intermediários, formando C_xH_y. Assim sendo, o mecanismo de crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um composto intermediário carbonil, adsorvido na ligação metal-alquila (Figura 4). Para que a reação de acoplamento de C-C possa ocorrer, as espécies resultantes são, primeiramente, hidrogenadas a uma cadeia alquila. O oxigênio terminal (remanescente da molécula do CO) é então removido pela hidrogenação da superfície do intermediário C_xH_yO, com consecutiva dessorção de água. Alguns resultados indicam que o CO é reduzido, inicialmente, a carbono elementar e, posteriormente, convertido nos intermediários CH e CH_2. Modelos experimentais também mostraram que o CH_2 intermediário pode ser formado facilmente e, em seguida, reagir, formando hidrocarbonetos de cadeias mais longas (CIOBICA et al., 2002). Neste mecanismo o grupo carbonil é a espécie intermediária chave. O mecanismo de inserção de CO é baseado em complexos organometálicos e foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz (1970).

Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO



Fonte: Pichler e Schulz (1970)

A inserção do CO em um complexo metal-alquila ocorre com frequência quando complexos à base de ferro ou rutênio são usados. Contudo, a inserção do metileno pelo mecanismo do carbeno também é observada em sistemas organometálicos. Não há ainda evidência experimental que considere a inserção de CO como mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos, durante a síntese de Fischer-Tropsch (PICHLER; SCHULZ, 1970).

1.4 Os catalisadores

A escolha do catalisador a ser empregado na síntese de Fischer-Tropsch é um dos principais fatores para um bom desempenho da reação. Alguns metais podem ser usados como catalisadores nesta reação, sendo os principais: Co, Fe, Ti, Ru e Ni, porém os mais usados são o Co e o Fe (VAN DIJK, 2001).

1.4.1 Cobalto

O uso de catalisadores à base de Co para produção de hidrocarbonetos teve seu inicio em 1913 com a concessão da patente à BASF (BASF, 1913). Mais de noventa anos depois, a tecnologia dos catalisadores evoluiu de um simples óxido de cobalto suportado em asbestos para sofisticados catalisadores de Co suportados em alumina modificada, sílica e titânia, entre outros, fazendo, ainda, uso de metais nobres ou óxidos básicos como promotores para a reação.

A evolução dos catalisadores de cobalto no processo de Fischer-Tropsch pode ser dividida em cinco períodos históricos, sendo eles: *(i)* A descoberta (1902-1928); *(ii)* O desenvolvimento comercial dos catalisadores de ferro e cobalto (1929-1949); *(iii)* A era do ferro (1950-1974); *(iv)* A redescoberta do cobalto (1975-1990) e; *(v)* GTL com o retorno do cobalto (1991 - até o presente).

Durante o primeiro período, os catalisadores de Co foram largamente utilizados por serem os mais ativos e seletivos na síntese de Fischer-Tropsch. No segundo período, processos comerciais baseados na tecnologia dos catalisadores de Co foram desenvolvidos na Alemanha e contribuíram com suma importância para a produção de hidrocarbonetos, especialmente a gasolina, a partir do carvão. No decorrer do terceiro período, conhecido como a era do ferro, os catalisadores à base de ferro foram desenvolvidos e comercializados, principalmente, na África do Sul, enquanto apenas poucos trabalhos focaram nos catalisadores de cobalto para a síntese de Fischer-Tropsch. Isto devido a maior resistência do Fe ao envenenamento pelo enxofre, abundante no carvão sul-africano. No quarto e quinto períodos, catalisadores de cobalto foram redescobertos e desenvolvidos para aplicações comerciais, principalmente com o objetivo de converter gás natural em combustíveis líquidos (BARTHOLOMEW, 2003).

Atualmente o cobalto se destaca como um eficiente catalisador, pois permite a obtenção de um alto rendimento em hidrocarbonetos de cadeias longas, bem como uma baixa produção de compostos oxigenados, alta estabilidade sob condições operacionais e baixa tendência para formação de carbetos (ERNST et al., 1999). Indesejavelmente, os catalisadores à base de cobalto têm elevada tendência à desativação em função do tempo. Esta desativação é devida à oxidação do catalisador pelos compostos oxigenados que são formados durante a

reação, em particular a água, bem como pela formação de carbono sólido na superfície do catalisador, bloqueando o acesso dos reagentes aos sítios ativos (MADANI, 2005). O catalisador desativado, frequentemente, pode ser regenerado, utilizando redução sob fluxo de hidrogênio. Este tratamento permite eliminar os produtos que foram depositados na superfície do catalisador e, também, reduzir o óxido formado à sua forma elementar.

1.4.2 Ferro

Os catalisadores de ferro são os mais empregados na síntese de Fischer-Tropsch a alta temperatura, principalmente, nas reações que utilizam o *syngas* produzido a partir do carvão, por possuir uma elevada resistência à desativação pelo enxofre. Os catalisadores à base de ferro são interessantes, também, devido ao seu baixo custo e a sua alta atividade, ideal para a reforma a vapor (NEWSOME, 1980). Além disso, estes catalisadores apresentam um bom desempenho em fontes de *syngas* ricas em CO ou CO_2, devido a sua alta atividade na reação de deslocamento do gás d'água (*water gas shift*), tendendo à conversão do CO na reação (DRY, 1996; JIN; DATYE, 2000).

As principais desvantagens dos catalisadores à base de ferro são sua alta capacidade de desativação por oxidação ou pela sinterização das partículas metálicas (JAGER; ESPINOZA, 1995). Um dos maiores inconvenientes relativos ao emprego deste é a sua degradação física, produzindo catalisadores frágeis, devido à mudança de volume durante a reação. Este fato pode ocasionar o entupimento do reator de leito fixo, gerando gradientes de pressão e, dificultando a separação do catalisador quando empregado em um reator de lama (KALAKKAD et al., 1995). A adição de alguns tipos de promotores pode melhorar o desempenho dos catalisadores à base de ferro. Um exemplo típico é o manganês, que aumenta a seletividade em olefinas de cadeias curtas, além de elevar também a conversão do CO (DAS et al., 1994).

Comparando os catalisadores de cobalto e o de ferro, observa-se que o primeiro é muito mais resistente a oxidação pelo vapor d'água do que o de ferro, sugerindo assim que a adsorção de água é mais fraca sobre o cobalto. Desta

forma, a maioria das equações cinéticas para a síntese de Fischer-Tropsch, empregando catalisadores de cobalto, não contém o termo pressão parcial da água. Isto significa que, em processos com condições equivalentes, espera-se que o catalisador de cobalto resulte em maior conversão de CO, pois a água produzida não inibe a taxa de reação, como ocorre com o catalisador de ferro. O cobalto também é visto como mais hidrogenante do que o ferro, e a razão olefina/parafina é menor para o catalisador de cobalto. Por outro lado, a pressão da reação tem um efeito muito pequeno na seletividade dos produtos, com o uso do catalisador à base de ferro, enquanto que usando o catalisador de cobalto, este efeito é mais significativo. (DRY, 1996; JAGER; ESPINOZA, 1995). O cobalto é intrinsecamente mais ativo do que o ferro na síntese de Fischer-Tropsch e, ainda, a cinética da reação é mais favorável para o cobalto (DRY, 1996). Ambos (Fe e Co) são envenenados irreversivelmente pelo enxofre, além disso, vale lembrar que a água reoxida, tanto o Fe como o Co, sendo o Co mais resistente do que o Fe à reoxidação (ESPINOZA et al., 1999).

De maneira geral, os dois catalisadores apresentam vantagens e desvantagens, porém a escolha do catalisador mais adequado depende de diversos fatores de projeto, como a matéria-prima à disposição, da síntese desejada e do orçamento disponível.

1.5 Os Suportes Catalíticos

Os sistemas catalíticos mais empregados na síntese de Fischer-Tropsch são os à base de cobalto suportado em óxidos metálicos. Todavia, uma das principais desvantagens do emprego destes suportes é a reatividade em relação ao CoO, que durante a preparação pode resultar na formação de compostos mistos, redutíveis somente a altas temperaturas (VAN BERGE et al., 2000; LI et al., 2002).

1.5.1 Os suportes à base de óxidos

Diversos materiais têm sido estudados como suporte para catalisadores na reação de Fischer-Tropsch, dentre eles: sílica, alumina, titânia, magnésia, zircônia e zeólitas. A escolha do suporte ideal para os catalisadores desta reação leva em conta a influência de diversos fatores, tais como: a acidez, os efeitos na dispersão metálica, a porosidade, as modificações eletrônicas e a interação do metal com o suporte (ADESINA, 1996). O suporte, também, pode exercer forte influência na redutibilidade, na atividade e na seletividade da fase ativa (REUEL; BARTHOLOMEW, 1984; IGLESIA; SOLED; FIANTO, 1993).

Ernst et al. (1999) observaram que a presença do cobalto não reduzido, devido a uma forte interação metal/suporte, conduz a uma maior seletividade nas frações C_8-C_{13} (gasolina), sugerindo que a distribuição dos hidrocarbonetos resultantes da reação, está diretamente relacionada ao grau de redução do metal. Em contrapartida, um maior grau de redução do cobalto favorece a produção de hidrocarbonetos com altos pesos moleculares (C_{22+} com seletividade maior que 40%).

Xiong et al. (2005) estudaram o efeito da porosidade do suporte de alumina (Al_2O_3) em catalisadores à base de Co. Os resultados mostraram que o tamanho dos poros influencia significativamente no tamanho dos cristais, na redutibilidade do catalisador e na atividade da síntese de Fischer-Tropsch. Os poros com diâmetros maiores favoreceram o crescimento das partículas metálicas depositadas na superfície do suporte, ocasionando uma diminuição do número de sítios ativos que, consequentemente, resultou em um decréscimo na atividade da reação.

Khodakov et al. (2002) também demostraram que a estrutura porosa do suporte apresenta um grande efeito na dispersão do cobalto suportado, bem como na sua redutibilidade e no seu desempenho catalítico.

Sendo assim, alguns destes fatores devem ser considerados na escolha do suporte ideal para a síntese de Fischer-Tropsch. Tanto a textura quanto as propriedades de superfície exercem grande influência na dispersão e redutibilidade do catalisador e, portanto, na seletividade dos produtos formados. É essencial, ainda, que um bom suporte catalítico apresente uma grande

capacidade de carga e uma alta dispersão da fase ativa. Além disso, por se tratar de uma reação extremamente exotérmica, o suporte deve facilitar a dispersão do calor gerado durante a reação, evitando assim a formação de pontos quentes, que podem provocar a sinterização da fase ativa, prejudicando assim o desempenho do catalisador. O suporte precisa, também, exibir uma morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, bem como uma fácil evacuação dos produtos formados.

Em relação ao tamanho de partículas, a maioria dos sistemas catalíticos, empregando cobalto como metal ativo para a síntese de Fischer-Tropsch, apresenta um diâmetro médio de partículas metálicas em torno de 20nm e uma baixa dispersão. Sendo assim, 95% dos átomos do metal não estão localizados na superfície e, consequentemente, não participam efetivamente como catalisador da reação (OUKACI; SINGLETON; GOODWIN, 1999).

Reuel e Bartholomew (1984) relataram que a frequência de rotação do catalisador à base de cobalto é incrementada com o aumento da dispersão do metal. Este fenômeno foi explicado pela mudança da superfície, onde houve uma diminuição do tamanho da partícula metálica ou, ainda, por modificações nas camadas eletrônicas, causadas por uma maior interação entre o metal e o suporte. Os autores concluíram também que a atividade específica e o número médio de carbono dos produtos variam significativamente com três fatores, a saber: o teor metálico, a temperatura de redução e o método de preparação do catalisador. Estas mudanças foram atribuídas a variações na dispersão, indicando que a síntese de Fischer-Tropsch sobre Co/Al_2O_3 é sensível à estrutura. Por outro lado, Iglesia (1997); relatou que partículas de cobalto com diâmetros entre 9-200 nm não exercem influência significativa sobre a frequência de rotação durante a síntese de Fischer-Tropsch, ou seja, esta é uma variável pouco dependente do tamanho das partículas metálicas e da natureza do suporte (TiO_2, SiO_2, Al_2O_3), classificando assim esta reação como insensível à estrutura.

Li e Coville (1999) estudaram o efeito da redutibilidade e da dispersão da fase ativa, bem como o efeito do boro na hidrogenação do CO, utilizando um catalisador de cobalto suportado em titânia. Os autores notaram que a conversão e a taxa de hidrogenação são diretamente proporcionais a redutibilidade e a dispersão do cobalto, sendo assim, diminui com a diminuição de ambas, e são alteradas pela presença do boro. Eles observaram também que a frequência de

rotação não sofre alteração, independentemente do nível de redução e da dispersão do catalisador, sugerindo que esta reação é insensível à estrutura.

Alguns grupos de pesquisadores constataram que partículas menores proporcionam menor atividade catalítica, enquanto outros observaram o oposto. Esta discordância é causada, principalmente, pela dificuldade em gerar pequenas partículas de cobalto, completamente reduzidas sobre a superfície de suportes à base de óxidos. O CoO pode reagir com esse tipo de suporte, tanto durante a síntese, quanto durante a redução, formando compostos mistos, tais como: $CoAl_2O_4$, $CoSiO_3$ ou $CoTiO_3$. Estes compostos mistos necessitam de uma temperatura de redução muito elevada para expor o metal, o que leva à perda de cobalto metálico, resultando em catalisadores com menor atividade (VAN BERGE et al., 2000; JACOBS et al., 2004; BEZEMER, 2006).

Portanto existem, ainda, algumas incertezas de que o tamanho da partícula afete tanto a seletividade como a atividade do catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. Contudo, Johnson, Bartholomew e Goodman (1991) constataram que partículas pequenas apresentam uma maior facilidade em interagir com o suporte, resultando em um menor grau de redução do cobalto no catalisador e, consecutivamente, uma menor atividade do sistema.

Iglesia (1997) observou que a seletividade em hidrocarbonetos depende de uma relação entre a difusão dos produtos e dos reagentes no suporte catalítico. Os problemas de difusão dos produtos da reação conduzem a um aumento da readsorção das α-olefinas, gerando produtos de maiores pesos moleculares e parafinas. Ao mesmo tempo, esta readsorção reduz o acesso do CO ao interior dos poros do catalisador, favorecendo assim a formação de produtos mais leves. Portanto, o efeito de transferência de massa, ou seja, da saída dos produtos do leito catalítico, é muito importante na síntese de Fischer-Tropsch, pois ainda que os reagentes estejam na fase gasosa, os poros do catalisador, já no inicio da reação, ficam preenchidos por produtos líquidos, causando uma diminuição do contato dos reagentes com a fase ativa, que, consequentemente, leva a perda de atividade do catalisador.

Iglesia et al. (1993) observaram também que o aumento do tempo de residência dos reagentes nos sítios ativos, situados no interior dos poros, causado pela fraca difusão dos reagentes através do suporte catalítico, propicia a formação de olefinas e parafinas de cadeias mais longas. Estas moléculas

encontram maiores dificuldades para saírem do interior dos poros, o que dificulta o acesso de novas moléculas de reagentes aos sítios ativos do catalisador.

Outras propriedades estruturais podem também influenciar a atividade e a seletividade do catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, tais como: a granulometria do catalisador, a porosidade e o diâmetro médio dos poros.

Certos problemas são inerentes ao processo, como a perda de carga em função da passagem dos reagentes pelo leito catalítico, a dificuldade em fazer com que todo o reagente entre em contato com os sítios ativos e a retirada dos produtos formados no leito catalítico. Mas estes problemas podem ser minimizados, empregando um suporte que facilite a dispersão metálica e a difusão dos reagentes e produtos no leito catalítico.

1.5.2 Os suportes à base de carbono

Os suportes à base de carbono começaram a ser efetivamente estudados na década de 80, primeiramente sob a forma de carvão ativo. Jones, Neubauer e Bartholomew (1986) investigaram este suporte, usando o Fe como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, observando que a seletividade em olefinas deste sistema catalítico era a mesma dos Fe/Al_2O_3 e Fe/SiO_2. Os autores observaram, também, que a atividade especifica e a razão olefina/parafina têm seu crescimento inversamente proporcional ao tamanho dos cristais metálicos.

Apesar dos resultados interessantes do sistema catalítico contendo Fe suportado em carvão ativo, por apresentar alta seletividade em olefinas, os estudos destes materiais foram significativamente reduzidos e pouco foi publicado sobre este assunto desde então. Provavelmente, as limitações de transferência de massa, bem como o tamanho e distribuição das partículas, foi influenciado pela microporosidade do carvão ativo, característica intrínseca deste material.

A descoberta dos nanotubos de carbono renovou o interesse pela utilização destes materiais nanoestruturados, especialmente como suportes catalíticos (DE JONG; GEUS, 2000). Estes materiais apresentam diversas vantagens em relação aos suportes catalíticos tradicionais, sendo as principais: *(i)* Baixa interação metal/suporte; *(ii)* Elevada superfície específica, proporcionando maior contato

entre os reagentes e os sítios ativos e; *(iii)* Ausência de poros fechados, diminuindo os problemas da difusão, tanto dos produtos quanto dos reagentes, principalmente em reações em meio liquido e/ou extremamente rápidas.

Bahome et al. (2007) investigaram os efeitos dos promotores cobre e potássio na conversão do CO, na seletividade dos produtos e na atividade de catalisadores bimetálicos (Ru-Fe/NTC) na síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores apresentaram elevada estabilidade (120 horas de reação), indicando que as partículas metálicas não sofreram sinterização e, também, não foram desativadas por recobrimento com carbono ou por adsorção de hidrocarbonetos. Foi estudada ainda a influência do teor de metal (2,5 ; 5 e 10% Fe) na redutibilidade do catalisador. Os resultados mostraram que quanto menor o teor, maior a temperatura necessária para a redução. Este fenômeno foi atribuído à dispersão do metal, aumentando, assim, a interação do ferro com a superfície do carbono.

Tavasoli et al. (2008), também, sugeriram a aplicação de nanotubos de carbono (NTC) como suporte catalítico do cobalto na síntese de Fischer-Tropsch. Eles observaram que a maioria das partículas de cobalto está distribuída de forma homogênea dentro e fora dos NTC. Os autores relataram um alto rendimento em hidrocarbonetos, cerca de 75% maior do que aquele obtido com o cobalto suportado em alumina. Em contrapartida, os NTC causaram um leve decréscimo na distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch em hidrocarbonetos de pesos moleculares mais baixos.

As nanofibras de carbono (NFC) também têm sido largamente empregadas como suporte catalítico em diversas reações químicas (DE JONG; GEUS, 2000). Estes materiais são muito similares aos NTC. A distinção entre estes dois materiais não é muito clara. Os NTC são constituídos por folhas de grafite enroladas, dispostas paralelamente em relação ao eixo dos tubos, apresentando na sua superfície, planos basais poucos reativos. As NFC, por sua vez, são constituídas por placas de grafite na forma de cones, empilhadas ao longo do eixo da fibra, apresentando os planos prismáticos bastante reativos expostos na sua superfície (VIEIRA et al., 2003).

As NFC apresentam propriedades similares às dos NTC, a única diferença é a presença dos planos prismáticos na superfície deste nanofilamento. Esta disposição do carbono na superfície das NFC tende a facilitar a dispersão e a

ancoragem da fase metálica sobre a superfície do material, proporcionando uma interação metal/suporte bastante peculiar (PHAM-HUU et al., 2001; LI et al., 2006).

Yu et al. (2007) empregaram NFC como suporte catalítico do cobalto na síntese de Fischer-Tropsch. Os resultados foram comparados aos dos suportes à base de alumina. Os testes de quimissorção de hidrogênio mostraram uma alta dispersão do catalisador (10%) sobre as NFC, valor este considerado alto para o método de impregnação incipiente. Embora a área superficial da alumina fosse maior do que a das NFC, a dispersão alcançada foi, significativamente, menor sobre a alumina. Esta alta dispersão foi atribuída à grande quantidade de planos prismáticos associados com sítios nas NFC, os quais consistem, principalmente, de grupos carboxilas na superfície, que promovem a ancoragem das partículas de cobalto. Segundo os autores, a possível explicação para a alta seletividade foi dada pela ausência de microporos nas NFC, exercendo menor limitação de transporte para reagentes e produtos. Eles mencionaram que as NFC foram tratadas com ácido nítrico concentrado a fim de incorporar grupos carboxilas na superfície e obter melhor dispersão das partículas de cobalto, prevenindo, assim, possível sinterização. Porém, os catalisadores foram desativados, provavelmente pela oxidação das partículas de cobalto, devido aos grupos oxigenados que foram gerados na superfície das NFC.

Contudo, a utilização direta de NTC e NFC em reatores de configuração clássica ainda é limitada. O tamanho nanométrico do substrato dificulta o seu emprego em reatores de leito fixo, devido à perda de carga causada pelo alto grau de empacotamento e a problemas de arraste do catalisador pelo gás reacional. A fim de eliminar estes inconvenientes, foi desenvolvido um suporte catalítico à base de NFC, unindo a forma macroscópica às características nanométricas destes materiais (LEDOUX et al., 2003). Tal procedimento consiste em crescer NFC sobre a superfície de um suporte macroscópico (feltro, espuma, tecido…) com uma forma pré-definida, através do método de vapor-deposição (VIEIRA; LEDOUX; PHAM-HUUA, 2004). Este suporte macroscópico à base de NFC foi empregado com sucesso em diversas reações, tais como: na decomposição catalítica da hidrazina (VIEIRA et al., 2005), na oxidação do H_2S em enxofre elementar (COELHO et al., 2012), na hidrogenação do cinamaldeido (LEDOUX et al., 2003) e na síntese do estireno (DELGADO et al., 2006). Além

destas reações, o feltro de carbono recoberto por NFC apresentaram bons resultados como suporte catalítico do cobalto na síntese de Fischer-Tropsch (FURTADO, 2009), produzindo quase que exclusivamente produtos líquidos nesta reação. Não foi observada a produção de graxas nestes experimentos.

1.6 Os promotores catalíticos

Apesar dos avanços com novos sistemas catalíticos, a atividade destes materiais na síntese de Fischer-Tropsch e a seletividade em hidrocarbonetos mais desejados estão, ainda, aquém do esperado. Assim, para melhorar o desempenho dos catalisadores nesta reação, frequentemente, tem sido adicionado metais nobres ou óxidos metálicos como promotores dos sistemas catalíticos.

A incorporação de metais nobres sobre o catalisador de cobalto pode resultar em diversas alterações, tais como: *(i)* melhor redutibilidade do cobalto; *(ii)* maior dispersão da fase ativa; *(iii)* aumento da resistência à desativação; *(iv)* formação de ligas metálicas; *(v)* alta concentração de sítios ativos e *(vi)* atividade intrínseca pela modificação dos sítios de superfície (KHODAKOV, 2009).

Os promotores são compostos adicionados sobre o catalisador, com o objetivo de alterar suas características. Estes promotores são em geral, adicionados em pequenas quantidades e nem sempre são ativos cataliticamente.

Existem diversas classificações quanto ao tipo dos promotores, sendo as duas principais: os promotores estruturais e os promotores eletrônicos (MORALES; WECKHUYSEN, 2006).

Os promotores estruturais tendem a influenciar na dispersão do catalisador sobre o suporte, bem como na interação entre eles. Este tipo de promotor, geralmente, evita a aglomeração e o crescimento dos cristais metálicos, favorecendo a dispersão do catalisador sobre o suporte. Quando a dispersão é incrementada, uma elevação na área metálica e no número de sítios ativos é observada. Promotores estruturais, normalmente, exercem pouca ou nenhuma influência sobre a seletividade dos produtos.

Os promotores eletrônicos tendem a engendrar uma interação química entre o promotor e o catalisador. A promoção eletrônica pode ocorrer de duas formas: a primeira, quando o promotor interage com os sítios ativos do catalisador, e a segunda, quando ocorre a formação de ligas metálicas entre os dois metais, alterando as propriedades eletrônicas da superfície. Os promotores eletrônicos podem exercer influência tanto na atividade quanto na seletividade do catalisador (MORALES; WECKHUYSEN, 2006).

Jacobs et al. (2007) notaram que a adição de metais nobres como promotores incrementam a redutibilidade das espécies de óxido de cobalto, provavelmente através do mecanismo *spillover*, onde o hidrogênio molecular é dissociado na superfície do metal nobre. Os autores observaram que o aumento do teor de Co no catalisador, também, facilita a redutibilidade, isto devido ao aumento do tamanho das partículas metálicas. Todavia, em catalisadores com forte interação metal-suporte são necessárias maiores temperaturas para reduzir eficientemente as espécies de óxido de cobalto. Neste caso, a adição do metal nobre diminui a temperatura para reduzir o óxido de cobalto para cobalto metálico.

Ali et al. (2011) mostraram que a adição de Nb como promotor catalítico do Co/NTC, para a síntese de Fischer-Tropsch, incrementou a dispersão do cobalto, mas diminuiu a redutibilidade do catalisador. Os testes foram conduzidos a 270°C, 1atm e razão de $H_2/CO = 2$. Contudo, a adição de Nb aumentou a seletividade em hidrocarbonetos C_{5+} em 39% e reduziu a seletividade em metano em 59%. Os melhores resultados foram alcançados com a adição de 0,04% de Nb.

Cook et al. (2012) investigaram a influência de metais nobres como promotores químicos, em catalisadores comerciais, na síntese de Fischer-Tropsch, contendo 25%, em peso, de Co e até 0,6%, em peso, de metais nobres, suportados em alumina. Foi investigado, principalmente, o estado químico e as ligações dos metais nobres (Pt, Re, e Ru) com o cobalto, bem como suas influências na redutibilidade e na dispersão das partículas de Co. Os autores observaram que cerca de 50 a 70% das partículas metálicas dos catalisadores Ru-Co e Pt-Co, respectivamente, reduzidos a 360°C, tinham diâmetro médio na faixa de 6-12nm. Em contraste, 83 a 95% das partículas metálicas dos catalisadores Co e Re-Co, reduzidos também a 360°C, apresentavam diâmetros inferiores a 6 nm. As medidas de XAS após redução por 1 h, em 4% de H_2 a 360°C, indicaram que o catalisador Pt-Co sofreu formação de ligações bimetálicas

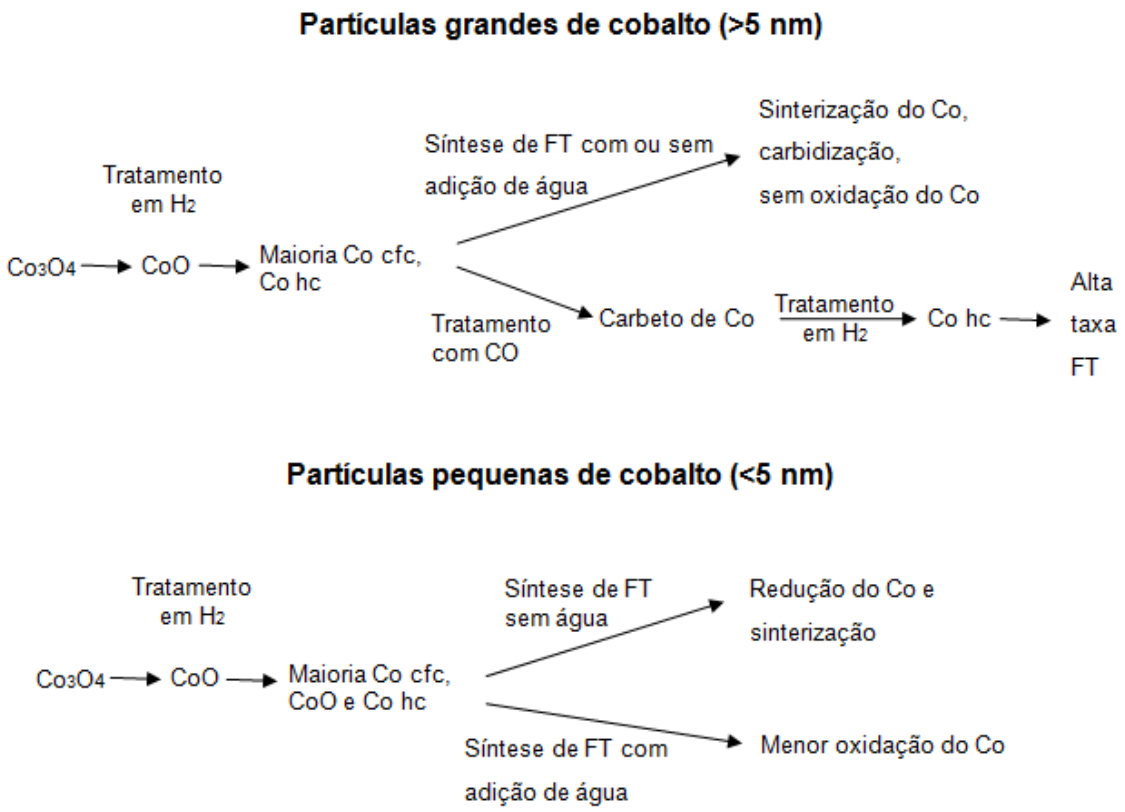
na superfície, entre a Pt e o Co. Já o catalisador Ru-Co, foi observado que o Ru permanecia sob a forma metálica e separado do Co. Finalmente, observou-se certa resistência à redução do catalisador Re-Co, formando uma fase óxido (Re_2O_7) que não foi reduzida na temperatura empregada. Apesar das consideráveis diferenças no estado químico e nas ligações dos catalisadores de Co, promovidos com Pt, Ru e Re, todos os promotores facilitaram a redução do Co, contudo, a Pt foi o mais eficiente para a redução. O catalisador Re-Co foi aquele que apresentou o maior consumo de H_2 (Re-Co > Pt-Co > Ru-Co > Co), sendo o Re responsável pela maior dispersão do Co.

Borg et al. (2007) identificaram as fases formadas pelo cobalto, por Redução a Temperatura Programada (TPR) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), em um catalisador para a síntese de Fischer-Tropsch. Foram empregados catalisadores contendo 12-20%, em peso, de cobalto e 0,5% de rênio, preparados pelo método da impregnação incipiente. Os catalisadores foram reduzidos a 400°C durante três horas com 5% de hidrogênio diluído em hélio. As medidas de XANES mostraram que o Co_3O_4 foi reduzido em duas etapas até o cobalto metálico, sendo o CoO a fase intermediária em todos os suportes testados (SiO_2, TiO_2, α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3). A temperatura de redução para a primeira etapa de transformação coincide com a temperatura de transformação de Co_3O_4 em CoO observada na análise de TPR. Segundo os autores, no final do processo de redução, todo o cobalto estava presente como CoO e Co^0.

Karaca et al. (2011) investigaram a estrutura do sistema catalítico contendo 25% de Co e 0,1% de Pt, suportados em Al_2O_3 e, o seu desempenho na síntese de Fischer-Tropsch. Os autores observaram duas etapas de redução, pela análise de TPR, a primeira em torno de 300°C, correspondente a redução do Co_3O_4 a CoO, e a segunda em, aproximadamente, 550°C, relativo a redução do CoO a Co^0. O pré-tratamento do catalisador com CO puro, a 180°C, conduz a formação do Co_2C na superfície. Os resultados indicaram que a impregnação realizada com nitrato de cobalto gerou partículas metálicas maiores do que àquelas obtidas a partir do acetato de cobalto. Durante as primeiras horas na síntese de Fischer-Tropsch foi notada uma sinterização e uma carburação parcial do Co, seguida, consequentemente, de uma queda significativa da atividade catalítica na reação. Foi reportado, ainda, que as partículas de Co menores que 5 nm, parcialmente oxidadas, são mais dificilmente reduzidas, durante a reação, do que as maiores

que 5 nm. Já a oxidação do Co pela água não foi expressiva nas partículas metálicas com diâmetros superiores a 5 nm. Interessante ressaltar que a hidrogenação do Co_2C conduziu a formação Co^0 com fase hexagonal compacta, enquanto que a redução do CoO formou a fase cúbica de face centrada e, que a fase hexagonal apresentou maior atividade do que a fase cúbica. O fluxograma apresentado na Figura 5 mostra as modificações da estrutura que ocorrem no catalisador durante a ativação e a reação de Fischer-Tropsch.

Figura 5 - Modificações na estrutura do catalisador de cobalto suportado em alumina durante ativação e síntese de FT.



Fonte: Adaptado de Kacara et al. (2011).

Tendo em vista o exposto anteriormente e dando continuidade ao trabalho de Furtado (2009), desenvolvido no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE, empregando o feltro de grafite recoberto por NFC como suporte catalítico do cobalto na síntese de Fischer-Tropsch, foi estudada a influência dos metais nobres Ru, a Pt e o Ir, como promotores catalíticos do Co,

na redutibilidade do catalisador, na atividade na reação de hidrogenação do CO e na seletividade dos produtos formados nesta reação.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo estudar a influência da adição de metais nobres (Ir, Pt e Ru), atuando como promotores catalíticos, na redutibilidade do catalisador de cobalto suportado em NFC, bem como na atividade e seletividade para a síntese de Fischer-Tropsch.

2.1 Objetivos Específicos

Visando alcançar o objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- ✓ Efetuar melhorias na bancada de teste piloto para a síntese FT;
- ✓ Sintetizar suportes catalíticos à base de NFC;
- ✓ Preparar os catalisadores de Co, promovidos ou não com Ir, Pt e Ru;
- ✓ Otimizar as condições de redução do Co (tempo, temperatura e atmosfera redutora);
- ✓ Estudar a redutibilidade dos catalisadores promovidos e compara-los ao não promovido;
- ✓ Observar a influência que os metais nobres exercem na morfologia do Co e nas interações superficiais entre o Co e os promotores;
- ✓ Analisar a influência dos metais nobres na atividade e seletividade na síntese de Fischer-Tropsch.

3 METODOLOGIA

Este capítulo aborda, inicialmente, o método empregado na preparação do suporte catalítico macroscópico à base de nanofibras de carbono (NFC). Em seguida, é apresentada a metodologia utilizada para a impregnação do cobalto e dos promotores no suporte. Logo depois é delineada a unidade micropiloto de síntese de Fischer-Tropsch, onde foram realizados os testes catalíticos. Também são indicados os cálculos utilizados para determinação da conversão de CO, da seletividade e rendimento dos produtos. Finalmente, são descritas todas as técnicas usadas para a caracterização dos catalisadores preparados.

3.1 Preparação dos Suportes à Base de Nanofibras de Carbono

Os suportes catalíticos empregados neste trabalho são constituídos, basicamente, de NFC ancoradas na superfície das fibras constituintes do feltro de carbono.

O feltro de carbono, fornecido pela *Seecil Carbon Technologies*, foi escolhido como material precursor para a preparação dos compósitos. Este material é composto de microfibras de carbono, produzidas a partir de fibra de *Rayon*, entrelaçadas, medindo aproximadamente 15 µm de diâmetro e alguns centímetros de comprimento. A superfície deste material foi limpa por meio da imersão do material em ácido nítrico concentrado por duas horas, para remover impurezas e introduzir grupos oxigenados na superfície do mesmo, incrementando assim a dispersão das partículas metálicas a serem impregnadas na superfície das fibras. Em seguida, o feltro foi enxaguado com água destilada, para a completa remoção do ácido nítrico, e secado em estufa a 120°C durante 12 horas. Após esta etapa, o feltro de carbono foi cortado em peças retangulares, medindo 3 cm x 5 cm, por 5 mm de altura (espessura original do feltro). As peças foram impregnadas, pelo método incipiente, empregando uma única impregnação, respeitando o volume poroso do substrato. Foram impregnados 2%, em peso, de níquel, utilizando nitrato de níquel hexa-hidratado (Acrōs) como sal precursor do

metal em solução aquosa, contendo 50%, em volume, de etanol. O álcool é imprescindível nesta etapa, para reduzir a tensão superficial do líquido e aumentar a molhabilidade do substrato. O material foi mantido à temperatura ambiente por seis horas em movimento rotacional para evitar a segregação do sal. Em seguida, o material foi secado em estufa a 120°C por 12 horas e calcinado a 350°C por 2 horas.

As peças retangulares, impregnadas com Ni, foram transferidas para um reator tubular de quartzo com 60 mm de diâmetro. Este reator foi, então, disposto horizontalmente em um forno tubular (Figura 6), onde o Ni foi reduzido a uma temperatura de 400°C por uma hora, sob fluxo de hidrogênio (200 ml/min). Posteriormente, este fluxo foi substituído pela mistura reacional, contendo hidrogênio e etano, com a razão volumétrica de 4:1 (H_2:C_2H_6), perfazendo uma vazão total de 250 ml/min, regulada por controladores mássicos de vazão da marca MKS, modelo 1179. O material foi mantido sob esta mistura a 700°C por 2 horas e nestas condições ocorreu o crescimento das NFC na superfície do feltro.

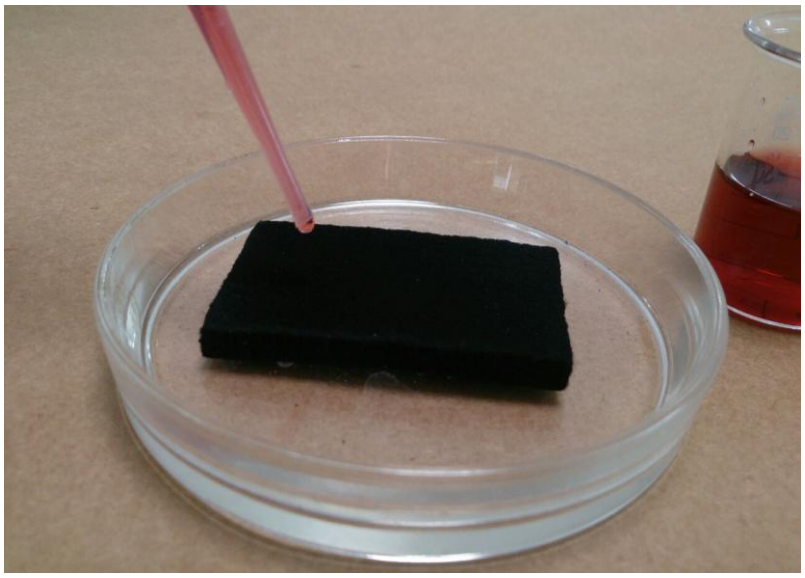
Figura 6 - Fotografia da unidade de síntese de NFC

Fonte: Próprio autor

3.2 Preparação dos Catalisadores

Após a síntese dos compósitos, as peças de feltro recobertas por NFC foram impregnadas com a fase ativa, cobalto, a partir do $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Acrõs). A impregnação foi feita pelo método incipiente, empregando uma solução aquosa contendo 50% de etanol. Este método consiste na introdução, gota a gota, da solução do sal precursor até a saturação do suporte (Figura 7). Foi efetuada apenas uma impregnação, respeitando o volume poroso do material. Todos os suportes foram carregados com 20% de cobalto, em massa. Para definição do volume poroso, foram realizados testes empíricos a fim de conhecer o *wet point* das nanofibras de carbono. Isso ocorreu por meio da preparação de uma solução equivalente a utilizada para impregnação, e adicionada gota a gota até que ocorresse o completo molhamento das fibras, sendo esta massa final pesada, pode-se conhecer o volume poroso das NFC.

Figura 7 - Imagem da pastilhas de feltro recoberto com NFC sendo impregnado com Co



Fonte: Próprio autor

Após a impregnação, as peças foram mantidas a temperatura ambiente, por aproximadamente, 6 horas. Posteriormente, o material foi secado em estufa a 120°C por 12 horas e calcinado a 350°C por 2 horas em atmosfera inerte com gás argônio.

Finalmente, o catalisador 20% Co/NFC foi impregnado com 0,1% em massa dos metais nobres, utilizando, também, o método de impregnação incipiente, a partir dos sais de acetilacetonato de rutênio, irídio e platina solubilizados em acetona. Após mais esta etapa de impregnação, as peças foram secadas em estufa por 12 horas, calcinadas a 370°C por 2 horas em atmosfera inerte e cortadas na forma cilíndrica medindo 12mm de diâmetro (diâmetro interno do reator) por 5 mm de espessura (espessura original do feltro).

3.3 Teste Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade laboratorial para a síntese de Fischer-Tropsch conforme apresentado na Figura 8. Esta unidade é composta, basicamente, por um sistema de distribuição e controle de vazão dos gases de síntese, um reator de leito fixo inserido em um forno elétrico, um sistema de amostragem dos produtos líquidos formados na reação, um controlador de pressão e um cromatógrafo a gás, utilizado para análise simultânea dos produtos gasosos.

O reator de leito fixo foi fabricado a partir de um tubo de aço inox ½″ Schedule 160, com 300 mm de comprimento e 12 mm de diâmetro interno. Este reator foi posicionado verticalmente em um forno tubular artesanal, controlado por um regulador de temperatura do tipo PID, da marca Novus modelo N480D, ligado a um termopar tipo K inserido a meia altura do forno. A temperatura do leito catalítico foi monitorada com um termopar do tipo K inserido dentro do reator.

Figura 8 - Unidade laboratorial para a síntese de Fischer-Tropsch

Fonte: Próprio autor

Os catalisadores foram avaliados na reação de hidrogenação do CO, carregando o reator com aproximadamente 10 discos do compósito de feltro recoberto com NFC, impregnados com cobalto e promotores, perfazendo 1,6 g do catalisador. O catalisador foi reduzido *in situ*, sob fluxo de hidrogênio (20 ml/min) por 5 horas a 370°C. Após este período, a temperatura foi conduzida até a temperatura de reação (230°C), substituindo fluxo de hidrogênio por argônio. O objetivo da injeção do gás inerte é de impedir o início da reação antes da estabilização da pressão e de diluir a mistura reacional, evitando o aumento abrupto da temperatura no início da reação, uma vez que a síntese de Fischer-Tropsch é uma reação altamente exotérmica. Uma vez que a temperatura foi ajustada em 230°C e a pressão da reação em 15 bar foi, então, introduzida uma mistura reacional (gás de síntese), com razão H_2/CO igual a 2. A vazão desta mistura foi acertada em 85 ml/min, mantendo assim um tempo de contato de 4

segundos. Os testes foram conduzidos por 30 horas, monitorando os produtos gasosos oriundos da reação a cada hora.

A síntese foi realizada em fase gasosa em um reator de leito fixo e fluxo contínuo com pressão controlada, seguido de ampolas para recuperação dos produtos líquidos de síntese. Toda linha que liga o reator às ampolas foi aquecida a 80°C, com o objetivo de evitar a condensação dos produtos de reação ao longo desta linha. A mistura reacional gasosa foi analisada em um cromatógrafo a gás marca Perkin Elmer modelo Clarus 500, munido de detector de condutividade térmica, válvula de injeção pneumática e coluna empacotada Chromosorb 102. Esta análise teve como objetivo principal o monitoramento da conversão total, pelo consumo do CO, e acompanhar a formação do CH_4.

Os produtos líquidos desta síntese foram analisados neste mesmo cromatógrafo, em períodos intercalados com as reações, porém utilizando um detector de ionização de chama, um sistema de injeção tipo *split* e uma coluna capilar Elite 1 (0,25 mm x 30 m). A fração oleosa contendo hidrocarbonetos foi separada da fração aquosa da amostra por meio de uma pipeta Pasteur. Em seguida foi adicionado sulfato de sódio à fração oleosa para remoção de resquícios de água. Esta fração foi filtrada, diluída em diclorometano anidro antes da análise cromatográfica.

3.4 Tratamento dos Dados

3.4.1 Cálculo da Conversão de CO

A concentração molar dos gases foi medida através de análises em branco (curva de calibração). Para isso, os gases CO, H_2, CO_2 e CH_4, foram utilizados para a construção das curvas de calibração. As concentrações dos produtos gasosos da reação de Fischer-Tropsch foram determinadas a partir destas curvas. Com estes dados foi possível calcular a conversão de CO e o rendimento

dos diferentes produtos formados durante a reação. Os cálculos foram realizados da seguinte maneira:

Primeiramente calcula-se a vazão molar inicial de CO pela equação:

$$CO_{inicial}(mol/min) = \frac{V_{inicial}(cm^3/min) \cdot PCO_{inicial}(\%)}{(25926\ (cm^3/mol) \cdot 100)} \quad (1)$$

Onde, $PCO_{inicial}$ é a porcentagem molar de CO no fluxo inicial (16,66 %); $V_{inicial}$ é a vazão inicial dos gases reagentes; o valor 25926 (cm^3/min) (denominador) é o volume molar do gás já corrigido para as condições do local de realização dos experimentos (T = 298,15K, P = 0,9435atm).

A vazão de CO é ajustada com a ajuda de um controlador mássico de fluxo. A porcentagem de CO antes da reação é medida por cromatografia (curva de calibração).

Depois, calcula-se da mesma maneira o número de moles/min de CO após um determinado tempo de reação:

$$CO_t(mol/min) = \frac{V_t(cm^3/min) \cdot PCO_t(\%)}{(25926\ (cm^3/mol) \cdot 100)} \quad (2)$$

Onde: PCO_t (%) é a porcentagem molar de CO no fluxo a um dado instante *t*, obtido por cromatografia (curva de calibração) e; V_t é a vazão dos gases reagentes nesse instante *t*.

Com os dados de vazão molar inicial e vazão molar em um dado instante *t* calculadas pelas Equações (1) e (2), é possível calcular a conversão de CO nesse dado instante, pela seguinte equação:

$$CO_{conversão}(\%) = \frac{CO_{inicial}(mol/min) - CO_t(mol/mim)}{CO_{inicial}(mol/min)} \times 100 \quad (3)$$

Na equação (3) o numerador corresponde à quantidade de reagentes transformados em produtos no instante *t*.

3.4.2 Cálculo das Seletividades e dos Rendimentos em CO_2 e CH_4

Para o cálculo da seletividade em uma espécie química *X* em um determinado tempo *t*, primeiramente é necessário calcular o número de moles/min dessa espécie *X* nesse instante, usando a Equação (2). Este cálculo é semelhante ao cálculo do número de moles/min de CO no tempo *t*.

A seletividade na formação de *X* é então definida como sendo a razão entre a quantidade desse produto *X* formado e a quantidade de CO convertido, de acordo com a seguinte equação:

$$Seletividade\ X_t(\%) = \frac{X_t(mol/min) \cdot nC_x}{CO_{inicial}(mol/min) - CO_t(mol/min)} \times 100 \qquad (4)$$

Na equação (4), o número de moles/min de *X* deve ser multiplicado por nC_x, que é o número de carbono contido na molécula *X*, de modo a manter um balanço entre o número de moles/min de *X* formado e o número de moles/min de CO transformado. Assim, o numerador corresponde ao número de moles/min de CO transformado em *X* e o denominador é a quantidade total dos produtos formados a partir do CO, ou seja, o número de CO reagidos.

O rendimento de uma espécie química *X* pode ser calculado pela seguinte equação:

$$Rendimento\ X_t(\%) = \frac{Seletividade\ X_t(\%) \cdot CO_{conversão}(\%)}{100} \qquad (5)$$

É importante ressaltar que, se a seletividade de uma espécie química *X* for 100%, então o rendimento da reação nesta espécie química é igual à conversão de CO, ou seja, todo CO que entra no reator é convertido nesta espécie *X*. O resultado do teste catalítico é expresso por um gráfico da conversão de CO em função do tempo de reação.

3.4.3 Seletividade em Hidrocarbonetos Líquidos

Ao final de cada teste, com duração de trinta horas, foi analisada a mistura líquida recuperada na ampola de amostragem. O cromatograma obtido forneceu as áreas dos picos dos produtos detectados. A partir deste dado, foi possível calcular a porcentagem molar de cada produto da síntese de Fischer-Tropsch.

O número de moles N_x de um produto X injetado é dado pela seguinte equação:

$$N_x = \frac{A_x}{\alpha \cdot r_x \cdot M_x} \tag{6}$$

Onde: A_x é a área do pico correspondente ao constituinte X; α_s é o fator de sensibilidade do detector; r_x é o fator de Dietz do constituinte X e; M_x é a massa molar do constituinte X.

Como o fator de Dietz é próximo de 1 para todos os hidrocarbonetos lineares, ramificados e olefínicos, e como o fator de sensibilidade α_s é constante, a Equação (6) pode ser simplificada como segue:

$$N_x = C \times \frac{A_x}{M_x} \tag{7}$$

Sendo, C uma constante, a porcentagem molar de cada produto será obtida pela seguinte equação:

$$n_x(\%)molar = \frac{\frac{A_x}{M_x}}{\sum_{x=1}^{N} \frac{A_x}{M_x}} \tag{8}$$

3.4.4 Cálculo do Tempo de Contato (t_c)

O cálculo do tempo de contato leva em conta o fluxo total dos gases reagentes (CO, H_2) e o volume do catalisador de acordo com a equação (9).

$$t_c(s) = \frac{V_{cat}(cm^3)}{V_t(cm^3/\min)} \times 60 \qquad (9)$$

Onde: V_{cat} é o volume do catalisador e V_t a vazão total dos gases.

Na equação (9), o resultado da razão foi multiplicado por 60, a fim de converter minutos em segundos.

3.5 Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

3.5.1 Adsorção de Nitrogênio (BET)

A adsorção de nitrogênio é uma técnica que permite avaliar a área especifica de materiais porosos por meio da volumetria de nitrogênio, operando em regime estático. O principio desta técnica consiste na determinação da quantidade de adsorbato necessária para formar uma monocamada superficial sobre a área a ser medida, empregando a isoterma de Braunauer, Emmet e Teller (BET).

A determinação da área específica e do volume poroso dos suportes, por adsorção reversível do nitrogênio a -196°C, foi realizada com o emprego de um aparelho volumétrico estático, da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020C, disponível no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE, em Cachoeira Paulista.

Os suportes foram previamente secados a 200°C, por 2 horas, em vácuo dinâmico, antes de cada medida. A adsorção de nitrogênio foi feita em diferentes pressões relativas.

3.5.2 Quimissorção de CO

A quimissorção de CO, obtida pelo método estático, consiste em injetar CO na amostra com pressões conhecidas e medir o volume do gás quimissorvido. Este volume é obtido pela diferença entre o volume de CO injetado na amostra e o volume de CO ejetado através do vácuo. Este procedimento é realizado até o ponto de saturação da amostra, onde é possível calcular o número de moles quimissorvido a partir do volume medido.

Esta técnica foi utilizada para avaliação da dispersão da fase metálica, da área metálica e do diâmetro médio das partículas metálicas e, também, foi realizada no aparelho volumétrico estático, da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020C, disponível no LCP, em Cachoeira Paulista.

3.5.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A Redução à Temperatura Programada (TPR) é uma técnica que mede a quantidade de H_2 consumida, de acordo com a temperatura a qual a amostra é submetida. Este método permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução das espécies metálicas do material, analisando a redutibilidade destas espécies.

As análises de TPR foram realizadas em um equipamento da marca Quantachrom, modelo CHEMBET 3000, também disponível no LCP, em Cachoeira Paulista. A temperatura foi elevada de 25°C até 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C /min e fluxo de 130 ml/min. A mistura redutora foi 5% de H_2 com N_2 em balanço.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que permite a obtenção de informações estruturais de amostras diversas. Seu principio de funcionamento é baseado na análise de elétrons secundários ou retro-espalhados resultante do bombardeamento da amostra com auxilio de um canhão de elétrons. O feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra provoca uma interação. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em uma imagem. Cada feixe derivado fornece um tipo de informação, que está relacionada com a topografia da superfície, contornos e tamanhos de grãos, contrastes entre elementos de diferentes números atômicos, regiões interfaciais, taxa de nucleação, etc. As imagens de MEV deste trabalho foram obtidas com a utilização de um microscópio Leica-Zeiss LEO 440, pertencente ao Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) da Université de Strasbourg, França. As amostras à base de NFC foram colocadas diretamente no equipamento, não necessitando qualquer tratamento superficial para incrementar a condutividade da mesma.

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica pela qual um feixe de elétrons é transmitido através de uma amostra ultrafina e a imagem formada é o resultado da interação entre este feixe e a amostra. Esta técnica permite avaliar as características morfológicas dos catalisadores após o processo de preparação e decomposição dos precursores. Dessa forma, é possível obter informações sobre a distribuição e tamanho das partículas metálicas sobre a superfície do suporte. As imagens de MET deste trabalho foram obtidas por meio de um microscópio da marca JEOL 2100F, operado a 200kV, pertencente ao Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) da Université de Strasbourg, França.

3.5.6 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS)

A Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X é uma ferramenta utilizada para fornecer informações a respeito da composição de materiais nanoestruturados, bem como sobre o estado químico e o número de coordenação dos átomos presentes na superfície dos materiais. A análise da superfície é realizada por meio da avaliação da energia de elétrons que são emitidos por uma amostra atingida por raios x monoenergéticos. O XPS reproduz diretamente a estrutura do material em nível eletrônico abrangendo as camadas superficiais. Como as energias cinéticas dos elétrons emitidos são características de cada elemento, a distribuição de energias desses elétrons revela os elementos presentes na superfície.

As análises de XPS foram realizadas em um equipamento da marca Thermo, modelo VG Multilab 2000, com fonte Mg a Al 600W, disponível no Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) da Université de Strasbourg, França. Foi utilizada uma fonte não cromática de Al K_α (1486,6eV) a uma potencia de 200 W.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização dos catalisadores e dos testes de atividade e seletividade dos materiais na síntese de Fischer-Tropsch, descritos no capítulo anterior.

O capítulo foi dividido, essencialmente, em seis subseções. Primeiro, foram avaliadas as propriedades do suporte macroscópico à base de nanofibras de carbono (NFC). Em seguida foi efetuado um estudo da redutibilidade do cobalto, impregnado na superfície das NFC, com o objetivo de identificar os parâmetros ideais relacionados a essa etapa de preparação do catalisador. Uma vez identificados estes parâmetros, foi, então, estudada a influência da adição de metais nobres, como promotores, na temperatura de redução, na química de superfície do catalisador, na redutibilidade do cobalto e na morfologia das partículas. Finalmente, foi avaliada a atividade dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch, bem como a seletividade destes materiais nos diversos produtos líquidos formados na reação.

4.1 Caracterização do Suporte

O suporte catalítico empregado neste trabalho, a saber, pastilha de feltro de carbono recoberta com nanofibras de carbono, foi caracterizada, basicamente, por Fisissorção de N_2 e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi, ainda, utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para explanar o mecanismo de crescimento das nanofibras na superfície do feltro.

4.1.1 Análise de Área Superficial

Esta análise permite controlar o nível de recobrimento da superfície das fibras do feltro carbono pelas nanofibras de carbono. A Tabela 1 apresenta os

resultados obtidos por meio desta técnica para amostras de NFC in natura, ou seja, logo depois de retiradas do reator de síntese de NFC, e após impregnação com 20% de Co e redução a 370°C sob fluxo de hidrogênio (20 ml/min) por 5 horas.

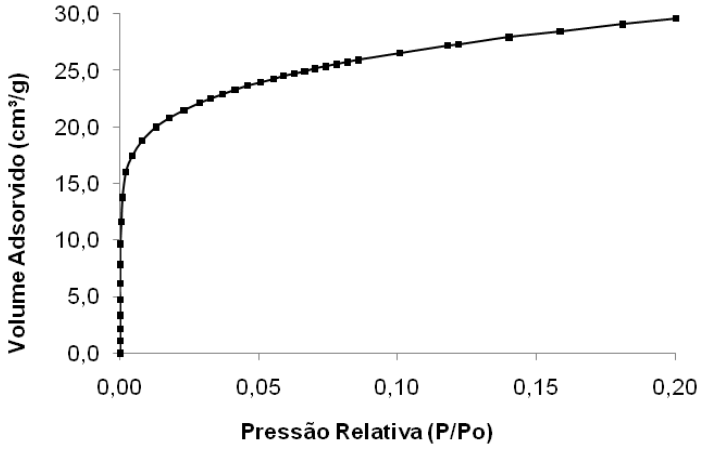
Tabela 1 - Resultados de medidas de superfície específica

Catalisador	Área superficial (m^2/g)
NFC	154
20%Co/NFC após redução	142

A partir destes resultados, pode-se observar que o processo de redução ocasionou uma leve diminuição da superfície específica do sistema catalítico. Isto pode ser atribuído ao consumo de uma pequena parte das NFC, depositadas no feltro de carbono, a qual reagiu com o gás redutor, formando metano. Este fato foi, posteriormente, confirmado por meio de análise de cromatografia a gás, realizada *in situ,* durante a redução do catalisador, monitorando os gases produzidos durante o processo.

A Figura 9 mostra uma curva típica de isoterma de adsorção do suporte catalítico à base de NFC. Pode-se observar que o nitrogênio foi significativamente adsorvido a baixas pressões relativas (< 0,2 P/P_0), implicando em uma estrutura microporosa (isoterma do tipo I), provavelmente causada pelas cavidades internas e interplanares das NFC.

Figura 9 - Isoterma de adsorção do suporte à base de nanofibras de carbono

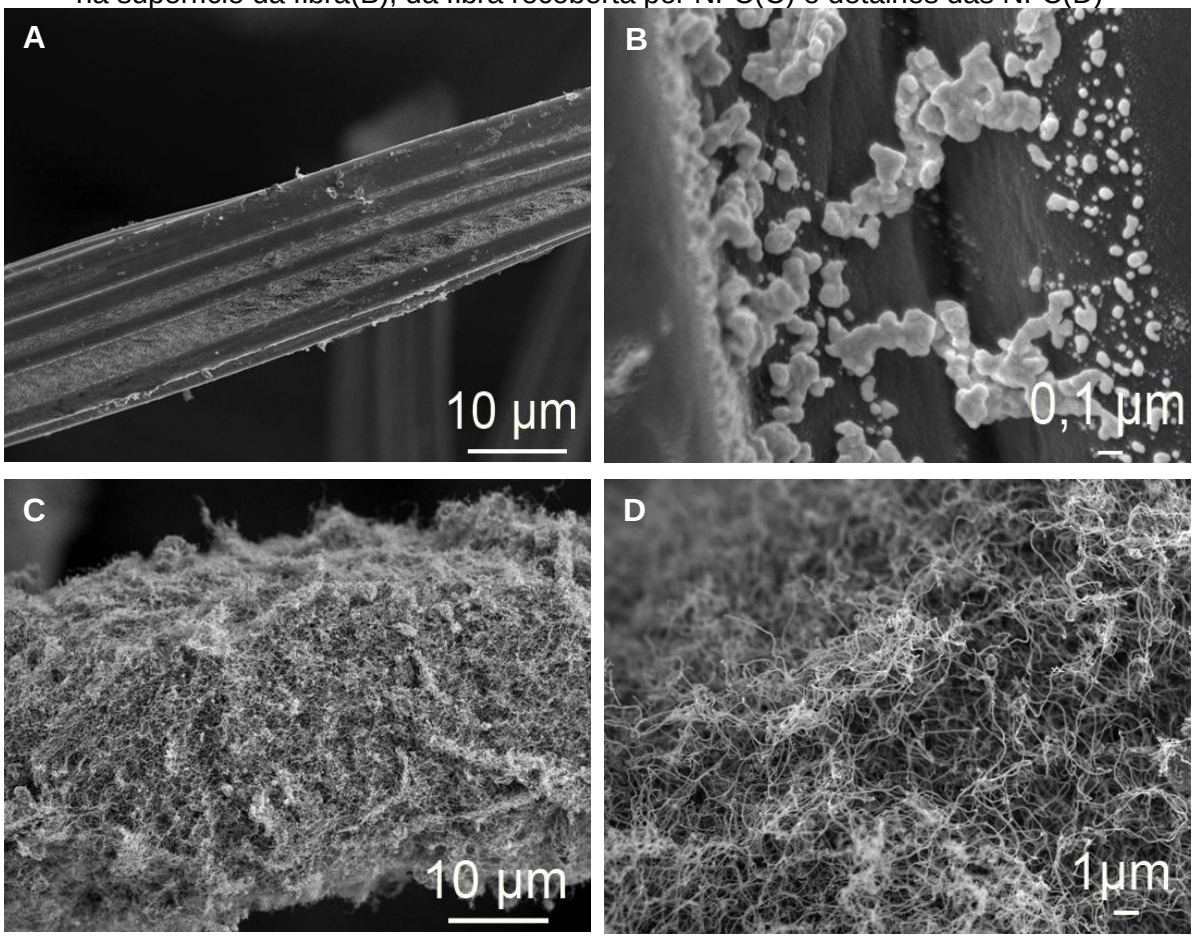


Fonte: Vieira et al. 2005

4.1.2 Morfologia do Suporte

A técnica de MEV foi utilizada, inicialmente, para verificar a distribuição do níquel sobre a superfície das fibras do feltro de carbono, empregado para o crescimento das NFC, e para verificar a estrutura morfológica do suporte.

Figura 10 - Imagem obtidas por MEV da fibra de carbono in natura(A), da dispersão do Ni na superfície da fibra(B), da fibra recoberta por NFC(C) e detalhes das NFC(D)



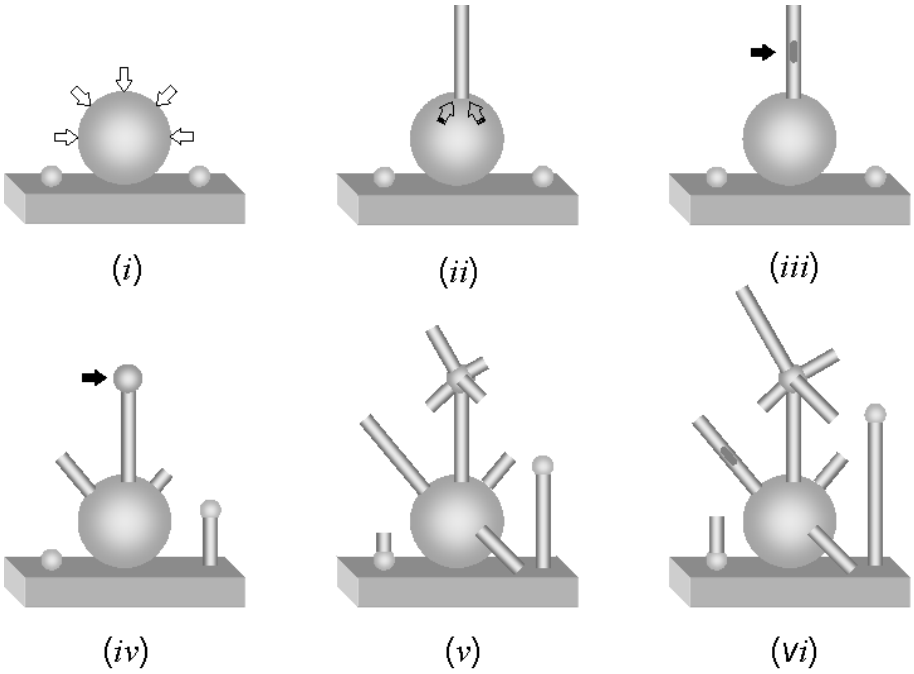
Fonte: Próprio autor

A morfologia da fibra de carbono apresentada na Figura 10A indica que se trata de uma fibra oriunda do *Rayon*, medindo, aproximadamente, 15 µm de diâmetro. Na figura 10B, pode ser observado que as partículas de níquel, impregnadas para o crescimento das NFC, apresentaram baixa distribuição sobre a superfície das fibras do feltro. Contudo, este fato não aparenta prejudicar a uniformidade do crescimento das nanofibras, uma vez que toda a superfície das

fibras constituintes do feltro de carbono foi recoberta por uma densa camada de NFC (Figura 10C). Esta homogeneidade no crescimento das nanofibras foi atribuída ao peculiar mecanismo de crescimento destes nanofilamentos.

A Figura 11 ilustra o mecanismo proposto por Vieira et al. (2005), sugerindo que, inicialmente, ocorre uma adsorção do gás rico em carbono na superfície da partícula de níquel (*i*), formando carbeto de níquel meta estável, o qual migra para determinadas faces da partícula, precipitando os nanofilamentos (*ii*). Parte do carbeto de níquel é sorvido por capilaridade para o interior das nanofibras (*iii*). Esta partícula é reexposta (*iv*), adsorvendo o gás, formando carbeto e gerando novos nanofilamentos (*v*), e assim sucessivamente, reduzindo o tamanho das partículas para a formação de partículas menores, incrementando, assim, a distribuição das nanofibras na superfície das fibras constituintes do feltro.

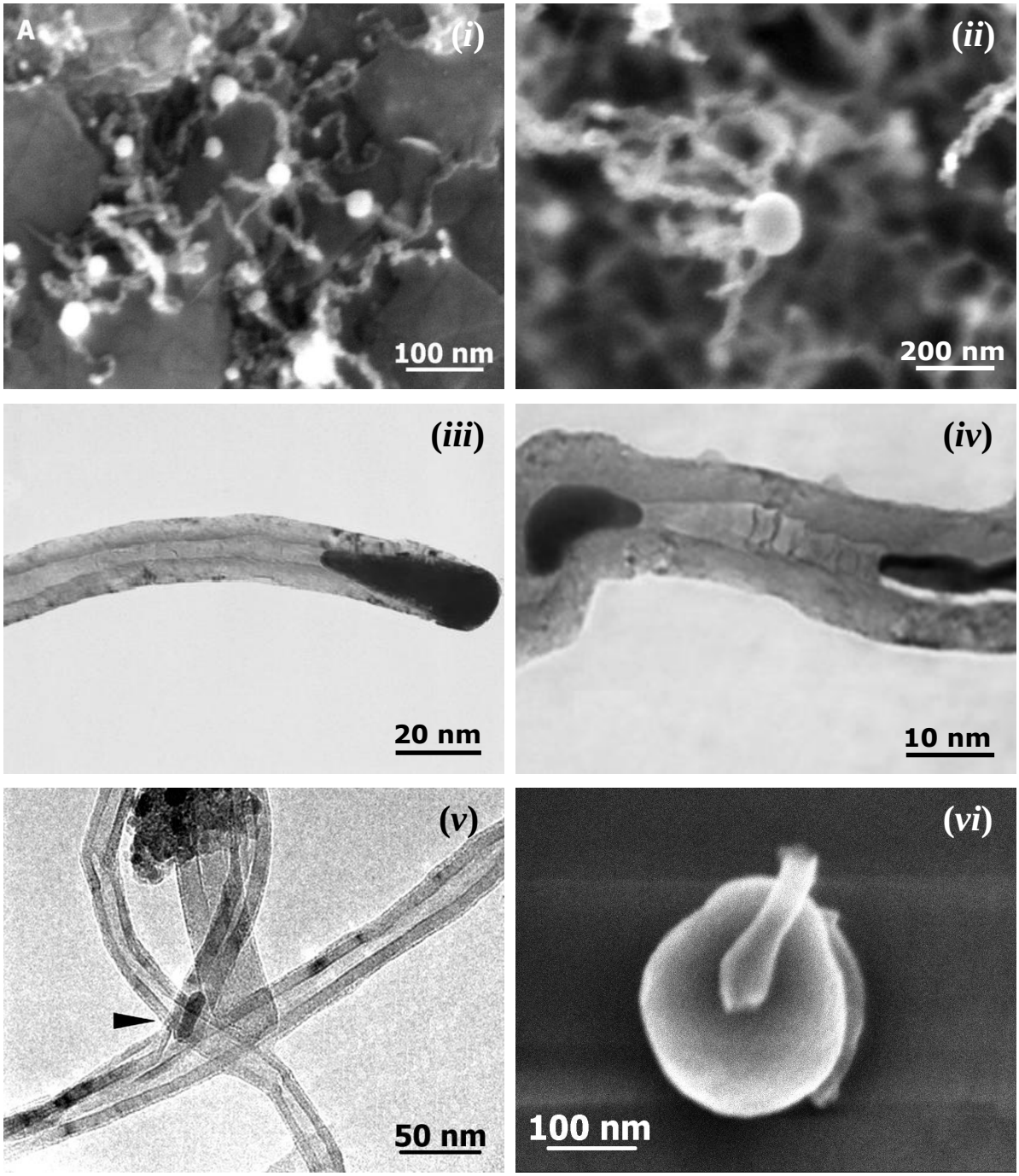
Figura 11 - Mecanismo de crescimento das nanofibras de carbono



Fonte: Vieira et al. (2005)

Este mecanismo pode ser comprovado pelas imagens de microscopia eletrônica (Figura 12) que ilustram cada etapa do mecanismo proposto para explicar o crescimento de NFC sobre partículas metálicas de níquel depositadas sobre fibras de carbono (PHAM-HUU et al. 2006).

Figura 12 - Micrografias associadas as etapas de crescimento das NFC



Fonte: Adaptado de Pham-Huu et al. (2006).

Cumpre ressaltar que, praticamente, todas as partículas de níquel, empregadas no crescimento das NFC, ficam encapsuladas pelo carbono. Foi efetuada uma análise de quimissorção de CO nestes materiais, porém os resultados sugeriram a inexistência de níquel exposto na superfície do material.

4.2 Estudo da Redutibilidade do Cobalto

O processo de redução apresenta, basicamente, três variáveis experimentais que podem ser controladas, sendo elas: (*i*) a temperatura, (*ii*) o tempo de exposição, e (*iii*) o ambiente redutor. Sendo assim, antes dos testes catalíticos serem iniciados, é necessário estudar os parâmetros ideais do processo de redução do catalisador utilizado no presente trabalho.

A temperatura possui importante papel no processo de redução, uma vez que a energia usada para ativação do catalisador se da por meio do fornecimento de energia térmica. A utilização de uma temperatura inferior à ideal não permitirá a ativação. Enquanto que o uso de uma temperatura superior a ideal tende a facilitar a atuação de mecanismos difusionais, que podem favorecer a aglomeração das partículas metálicas, consequência indesejada para um bom desempenho dos catalisadores na reação de Fischer-Tropsch.

Já o tempo de exposição na temperatura previamente definida será, também, estudado com o objetivo de conseguir o maior número de sítios ativos com o menor tempo de exposição a elevadas temperaturas, uma vez que essa combinação é o principal fator de aglomeração do cobalto.

O ambiente redutor será, ainda, estudado, uma vez que o gás utilizado no processo de redução pode influenciar, significativamente, nas espécies de cobalto formadas. Foi testada a utilização do gás hidrogênio puro e diluído em nitrogênio para o processo de redução do cobalto.

Todas as amostras utilizadas neste estudo foram impregnadas com 20%, em peso, de cobalto impregnado no suporte macroscópico à base de NFC. Este sistema catalítico foi, previamente, calcinado a 300°C em atmosfera inerte durante 2 horas. Foram empregadas as técnicas de Redução à Temperatura Programada e Quimissorção de CO.

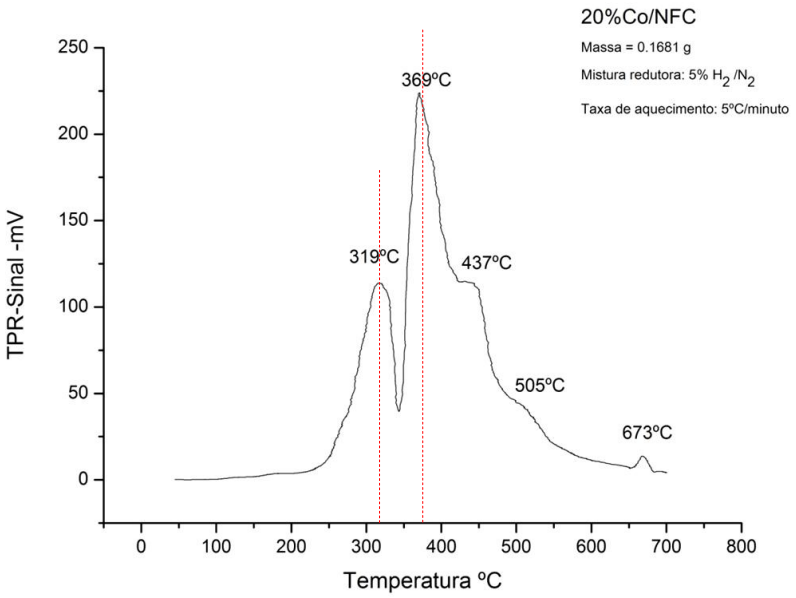
4.2.1 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A metodologia da Redução à Temperatura Programada foi empregada para determinar as fases redutíveis do material, bem como a temperatura envolvida em cada etapa da redução.

A Figura 13 apresenta a curva de TPR do sistema catalítico 20% Co/NFC. Nesta figura pode-se observar a presença de dois picos, bem definidos, um ocorrendo a 319°C e o outro a 369°C. O primeiro pico identifica a redução da espécie Co_3O_4 para CoO, enquanto o segundo, com intensidade máxima em 369°C, é atribuído a uma segunda etapa de redução do CoO para Co^0. Esta baixa temperatura de redução do cobalto metálico sugere não haver significativa interação entre o metal e o suporte, em contraste observado, por exemplo, quando empregada a alumina como suporte, atingindo temperaturas de redução do CoO em torno de 600°C, devido a alta interação metal suporte (BAE et al., 2008; TAVASOLI et al., 2008).

O ombro que ocorre sobre o segundo pico, a 437°C, pode ser atribuído à redução de partículas de tamanhos menores. É sabido que pequenas partículas de óxido de cobalto são mais difíceis de reduzir do que as partículas de tamanhos maiores (DIEHL; KHODAKOV, 2009).

Figura 13 - TPR do catalisador 20% Co/NFC



Fonte: Próprio autor

Já o ombro ocorrendo a 505°C e o pequeno pico a 673°C podem ser considerados como gaseificação das fibras do feltro de carbono e das NFC, respectivamente. Ali et al. (2012), utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas como suporte para o cobalto também observou, por análise de TPR, um pequeno pico a 680°C e atribuiu ao consumo dos nanofilamentos.

Assim, uma vez que a fase ativa para a síntese de Fischer-Tropsch é o cobalto metálico, a temperatura correspondente ao segundo pico (370°C) foi definida como sendo a temperatura de redução ideal para todos os catalisadores testados.

4.2.2 Estudo da Atmosfera Redutora

A técnica de Quimissorção de CO foi utilizada com objetivo de estudar o ambiente redutor mais adequado para as características do sistema catalítico 20% Co/NFC, verificando a área e a dispersão metálica em função da atmosfera redutora.

Foram selecionadas as duas atmosferas redutoras mais empregadas em estudos similares, a saber, uma mistura contendo 5% de hidrogênio diluído em nitrogênio, e outra com hidrogênio puro. O tempo de redução foi de 2 horas e a temperatura fixada em 370°C.

Os resultados apresentados na Tabela 2 identificam a atmosfera contendo apenas o H_2 como aquela mais eficiente na redução das espécies, devido a maior quantidade de moléculas disponíveis para a reação com o óxido de cobalto. Assim, foi definido para todos os testes subsequentes, o emprego do H_2 puro na etapa de redução dos catalisadores.

Tabela 2 – Resultados de quimissorção de CO para 20% Co/NFC em diferentes atmosferas redutoras

Atmosfera redutora	Área metálica (m^2/g)	Dispersão metálica (%)
$5\%H_2/N_2$	0,45	0,33
H_2	0.92	1,23

4.2.3 Estudo do Tempo de Redução

O grau de redução do catalisador depende, essencialmente, da temperatura e do tempo do processo de redução. Uma vez que a temperatura foi fixada em 370°C, torna-se necessário o estudo do tempo de processo, visando sempre, a maximização da superfície metálica. Tempos de exposição excessivamente altos pode favorecer a sinterização do cobalto, diminuindo assim a superfície metálica e, consequentemente, a atividade catalítica do material.

Assim, também foi empregada a técnica de Quimissorção de CO para investigar a influência do tempo de redução nas propriedades texturais do catalisador. Foi, então, monitorada a área metálica, a dispersão metálica e o tamanho médio dos cristais de cobalto em função do tempo de redução (Tabela 3).

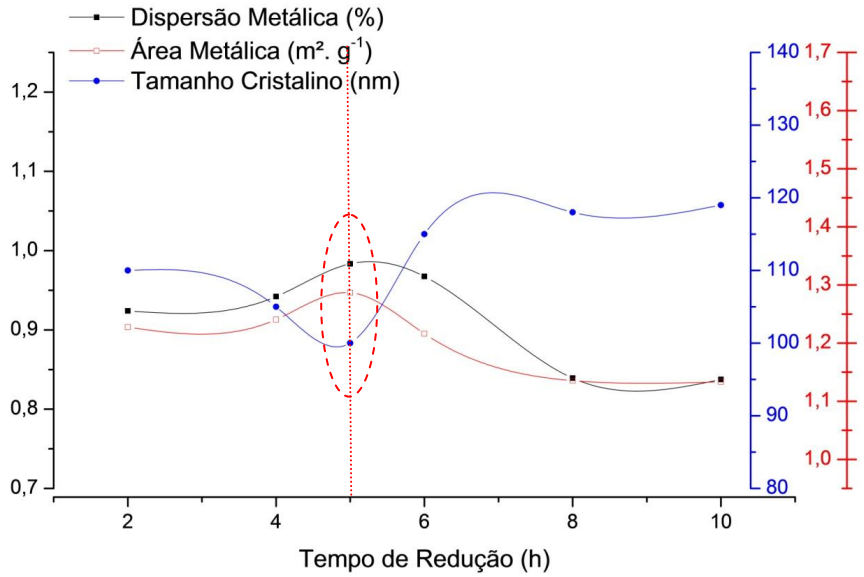
Tabela 3 - Dados do teste do tempo de redução

Tempo de redução (h)	Dispersão metálica (%)	Área metálica (m^2/g)	Tamanho dos cristais (nm)
2	0.92	1,23	110
4	0,94	1,24	105
5	0,98	1,29	100
6	0,97	1,22	115
8	0,84	1,13	118
10	0,84	1,13	119

Sabe-se que quanto menor o tamanho das partículas, maior deve ser a superfície metálica e a dispersão das partículas. Por outro lado, se a dispersão metálica for baixa, isso indica que houve uma aglomeração do metal, crescendo o tamanho das partículas e, por consequência, induzindo a uma redução da superfície metálica. Obviamente, quanto maior for a área metálica, maior será os sítios ativos disponíveis e, consequentemente, maior será a atividade catalítica do material (MORALES; WECKHUYSEN, 2006). Desta forma, o objetivo é obter um catalisador com uma combinação destes três parâmetros.

Com base nos resultados apresentados na Figura 14, pode-se observar que o tempo de redução de 5 horas foi aquele mais adequado para obtenção de uma melhor dispersão da fase metálica, uma maior área metálica e um menor tamanho dos cristalitos. Nota-se, ainda, que após o tempo de 5 horas de redução, o tamanho dos cristais cresce notoriamente, indicando que a exposição do catalisador à temperatura de redução, por períodos superiores ao ideal, tende a favorecer a sinterização do cobalto.

Figura 14 - Curvas de dispersão metálica, área metálica e tamanho dos cristais em função do tempo de redução.



Fonte: Próprio autor

4.3 Estudo da Influência dos Promotores

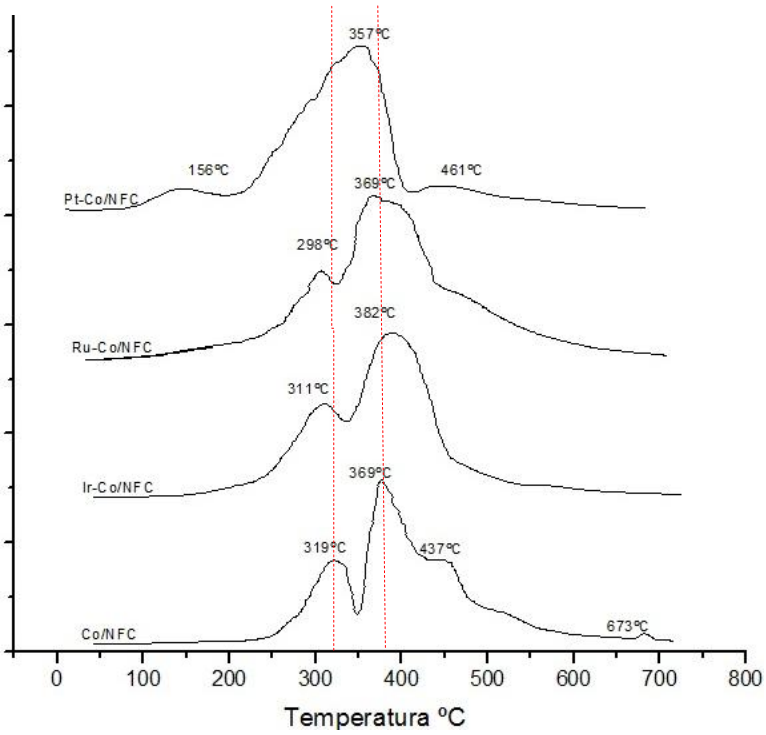
Estudos demonstram que o número de átomos do metal cataliticamente ativo pode ser incrementado pela adição de pequenas quantidades de elementos promotores. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi de verificar a influência do irídio, da platina e do rutênio como promotores do cobalto suportado em nanofibras de carbono, estudando a influência destes metais nobres na temperatura de redução do cobalto, na química de superfície, na morfologia do catalisador e no desempenho catalítico destes materiais na síntese de Fischer-Tropsch, verificando a atividade e a seletividade dos catalisadores nesta reação.

4.3.1 Influência dos Promotores na Redutibilidade do Cobalto

Muitos trabalhos indicam que a adição de metais nobres em catalisadores de cobalto pode diminuir a temperatura de redução, evitando a aglomeração das partículas e até mesmo aumentando a vida útil do catalisador. Dessa forma, foi inicialmente empregada a metodologia da Redução à Temperatura Programada (TPR) para verificar a influência da presença dos metais nobres (Ir, Pt e Ru) na temperatura de redução do cobalto.

A figura 15 apresenta os perfis de redução do catalisador monometálico, bem como dos catalisadores bimetálicos, promovidos com Ir, Pt e Ru, todos suportados em nanofibras de carbono.

Figura 15 - Curvas de TPR para os catalisadores 20% Co/NFC promovidos ou não com 0,1% de Ir, Ru ou Pt (5% H_2/N_2 a 5°C/min)



Fonte: Próprio autor

Observa-se que o irídio favorece a redução do Co_3O_4 para CoO, diminuindo a temperatura de redução desta espécie de 319°C para 311°C, como pode ser visto no primeiro pico de redução. Porém, o mesmo promotor tende a dificultar a redução do CoO para Co^0, incrementando a temperatura de redução desta espécie de 369°C para 382°C, sendo este metal nobre prejudicial a este processo de redução.

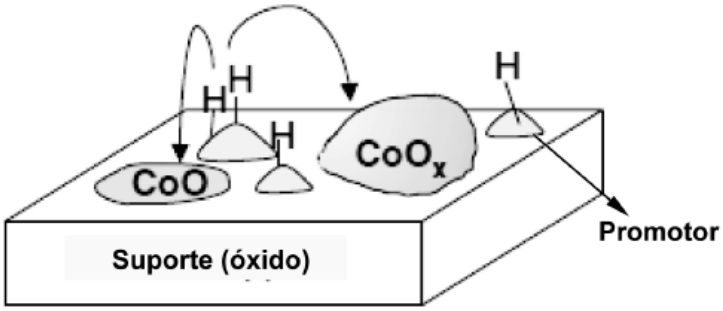
A adição de rutênio como promotor seguiu a mesma tendência do irídio, ou seja, diminuiu significativamente a primeira etapa de redução (de 319°C para 298°C), porém pouco interferiu na segunda etapa.

Já a adição da platina, como promotor, favoreceu a redutibilidade do sistema catalítico. Apesar de não ter sido possível observar a temperatura de redução das espécies Co_3O_4 para CoO, foi evidente a diminuição da temperatura para a obtenção do Co^0.

O aumento da redutibilidade dos óxidos de cobalto pela adição de um promotor metálico foi explicado por Kapoor et al. (1992) através do fenômeno de *spillover* do hidrogênio. Neste caso, ocorre a adsorção do hidrogênio, na forma atômica, pelo metal promotor e a subsequente redução do CoO_x. A adição de

metais nobres pode promover a adsorção e a dissociação de moléculas de hidrogênio na vizinhança do catalisador. Desta forma, o hidrogênio atômico pode ser transferido para o catalisador, promovendo sua redução em temperaturas menores, conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Transferência de hidrogênio favorecida pelo promotor

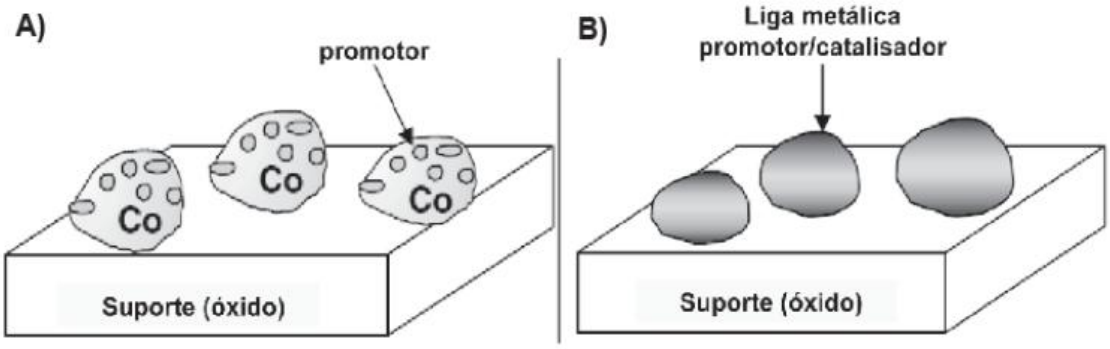


Fonte: Adaptado de Morales e Weckhuysen (2006)

Diehl e Khodakov (2009) sugeriram que a facilidade de redução do cobalto na presença de metais nobres pode ser devida, principalmente, a dois fenômenos distintos. Primeiramente os autores propuseram que a redução do cobalto procede via modelo autocatalítico de nucleação e crescimento, onde os núcleos do metal são formados na superfície da partícula, facilitando o processo de redução, provavelmente, através da dissociação e *spillover* do hidrogênio. Sabe-se que metais nobres podem ser facilmente reduzidos em temperaturas significativamente inferiores as dos óxidos de cobalto. No seu estado metálico, os metais nobres tendem a facilitar a dissociação e a ativação do H_2 e, assim, melhorar o processo de redução do cobalto. Isto reduziria a temperatura para a formação do cobalto metálico. O modelo envolvendo o *spillover* do H_2 e a redução autocatalítica foi também confirmado por HILMEN, SCHANKE e HOLMEN (1996), para catalisadores Co-Re/Al_2O_3. Os autores sugerem que o contato direto entre o metal nobre e o cobalto não é necessário a fim de obter um efeito de promoção do metal nobre na redutibilidade do catalisador. Já o segundo mecanismo sugerido por Diehl e Khodakov (2009) para explicar a influência de metais nobres no processo de redução do cobalto, prevê a formação de ligas entre o cobalto e os metais nobres. Nestas ligas, o cobalto fica diretamente ligado aos átomos do

metal nobre, e essa presença de átomos de metal nobre nas partículas bimetálicas pode afetar as propriedades eletrônicas da partícula. A Figura 17 ilustra os dois fenômenos explicados por Diehl e Khodakov (2009).

Figura 17 - Mecanismos de promoção dos metais nobres sobre o catalisador. (A) Partículas do promotor segregadas sobre o cobalto; (B) Formação de liga metálica entre o promotor e cobalto.



Fonte: Adaptado de Morales e Weckhuysen (2006).

Sendo assim, pode-se observar que a platina, por apresentar maior potencial de redução do que os outros metais nobres empregados neste trabalho, foi o promotor mais eficiente na diminuição da temperatura de redução das espécies de óxidos de cobalto, devido, provavelmente, a geração de uma maior quantidade de hidrogênio atômico sobre as partículas de óxidos de cobalto (*spillover* de H_2). Todavia, ainda serão realizadas análises de XPS para verificar se houve formação de ligas metálicas entre o cobalto e os metais nobres na superfície do catalisador.

Ainda dentro do estudo da redutibilidade do cobalto, a partir da promoção do sistema catalítico 20%Co/NFC com diferentes metais nobres, foram investigadas as propriedades texturais dos catalisadores pela determinação da área, da dispersão e do tamanho médio das partículas metálicas, empregando a metodologia da Quimissorção de CO (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores de dispersão metálica, área metálica e tamanho de partículas para os quatro catalisadores testados

Catalisador	Dispersão (%)	Área (m^2/g)	Tamanho (nm)
Co/NFC	0,97	1,32	100
Ir-Co/NFC	0,91	1,23	110
Pt-Co/NFC	0,99	1,34	95
Ru-Co/NFC	1,18	1,60	84

Aparentemente, apenas a presença do Ru favoreceu a redução do tamanho das partículas de cobalto e consecutivo aumento da dispersão metálica. Este incremento na redutibilidade pode ser atribuído ao fenômeno de ativação do hidrogênio, que ocorre quando a molécula de H_2 entra em contato com o metal nobre, facilitando a sua dissociação e tornando uma fonte de *spillover* para o óxido de cobalto (OUKACI; SINGLETON; GOODWIN, 1999). Resultados semelhantes também foram publicados por outros autores, mostrando que a promoção com rutênio de catalisadores de cobalto suportados em sílica aumenta consideravelmente o grau de redução do cobalto e a sua atividade na síntese de FT (TAKEUCHI et al. 1989, REINIKAINEN et al. 1998).

Nota-se ainda que a promoção com Pt, praticamente, não interferiu nas propriedades texturais do catalisador, enquanto que o Ir parece ter sido nefasto ao sistema, aumentando o tamanho dos cristalitos e diminuindo, consequentemente, a dispersão metálica. Tsubaki, Sun e Fujimoto (2001), e Qiu et al. (2002) também observaram que a modificação com Pt não apresentou qualquer efeito sobre a redutibilidade do catalisador.

Diehl e Khodakov (2009) sugeriram que a interação entre o promotor e o cobalto, podendo até formar ligas, não parece ser uma condição *sine qua non* para incrementar a redutibilidade do cobalto. Os autores sugerem ainda que o efeito da promoção com metais nobres na redutibilidade do cobalto é mais pronunciado em catalisadores suportados em alumina. Este fato se deve ao enfraquecimento da interação cobalto/suporte, devido à presença do promotor, o que favorece a redução das pequenas partículas menores de cobalto com forte interação com o suporte. Estas partículas tendem a formar complexos com o suporte ($CoAl_2O_4$ e $CoSiO_3$), necessitando assim de temperaturas mais elevadas para a sua redução.

4.3.2 Influência dos Promotores na Química de Superfície do Catalisador

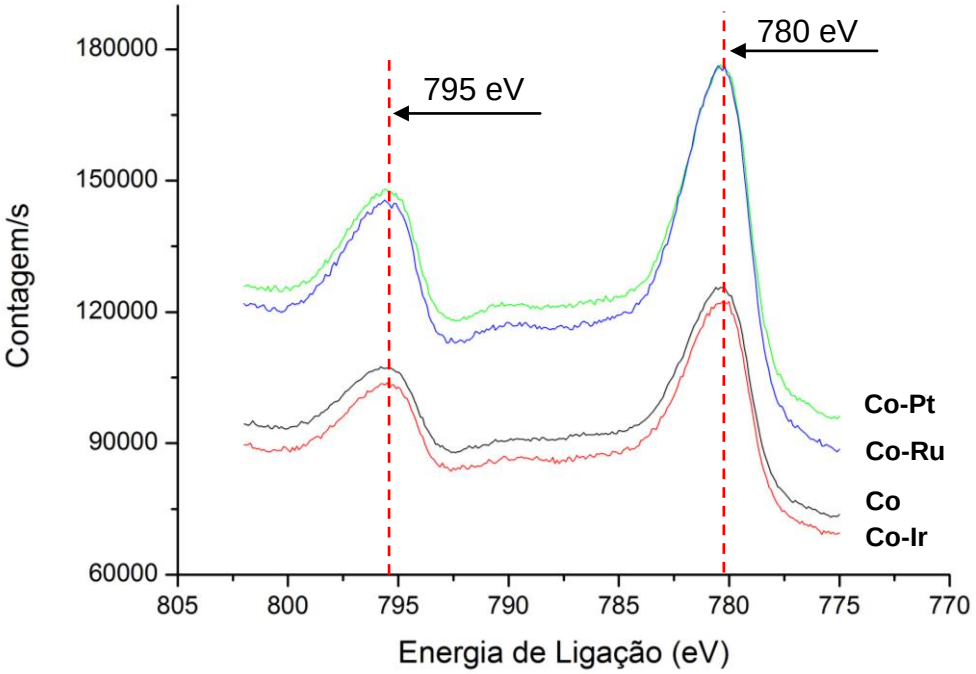
A Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) é uma técnica usada para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais dos materiais. Esta técnica pode ser usada para identificar as espécies presentes na superfície do catalisador e a energia de ligação de um ou mais estados eletrônicos dos cátions envolvidos.

Os sistemas catalíticos selecionados para a análise de XPS foram: 20%Co/NFC, 0,1%Pt-20%Co/NFC, 0,1%Ru-20%Co/NFC e 0,1%Ir-20%Co/NFC. Nas análises por XPS foram registrados o espectro geral, com *pass energy* de 30eV, e os espectros em alta resolução, com *pass energy* de 20eV. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C1s a 284,8eV.

A seguir são apresentadas análises dos espectros em alta resolução dos elementos contidos nas amostras.

A Figura 18 mostra os espectros XPS na região 2p do cobalto, para os quatro catalisadores analisados. Existem dois picos nesta região, referentes aos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. O pico $Co2p_{3/2}$, para todas as amostras, está situado próximo ao valor da energia de ligação de 780eV, o que corresponde ao Co no estado de oxidação +3, enquanto o pico do $Co2p_{1/2}$ localizado na energia 795eV, refere-se ao estado de oxidação +2 (LI et al., 2014). Este resultado está de acordo com os dados obtidos na TPR, relacionados à redução de Co_3O_4 para CoO, e indica a presença do cobalto não estequiométrico em todas as amostras analisadas.

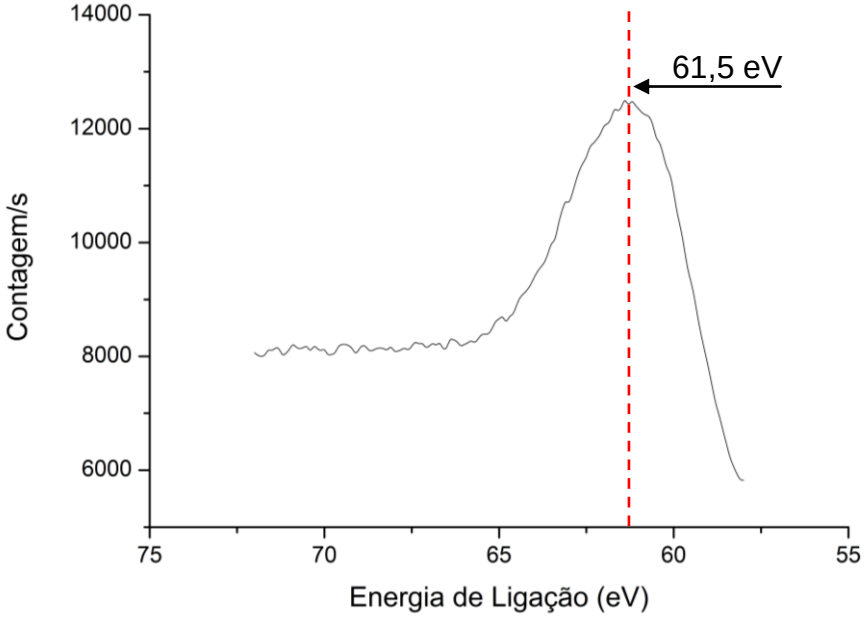
Figura 18 - Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cobalto dos catalisadores suportados em NFC



Fonte: Próprio autor

A análise do catalisador contendo 0,1% de Ir, em peso (Figura 19), revela apenas um pico principal em 61,5eV, próximo ao valor encontrado por Kim et al. (2014).

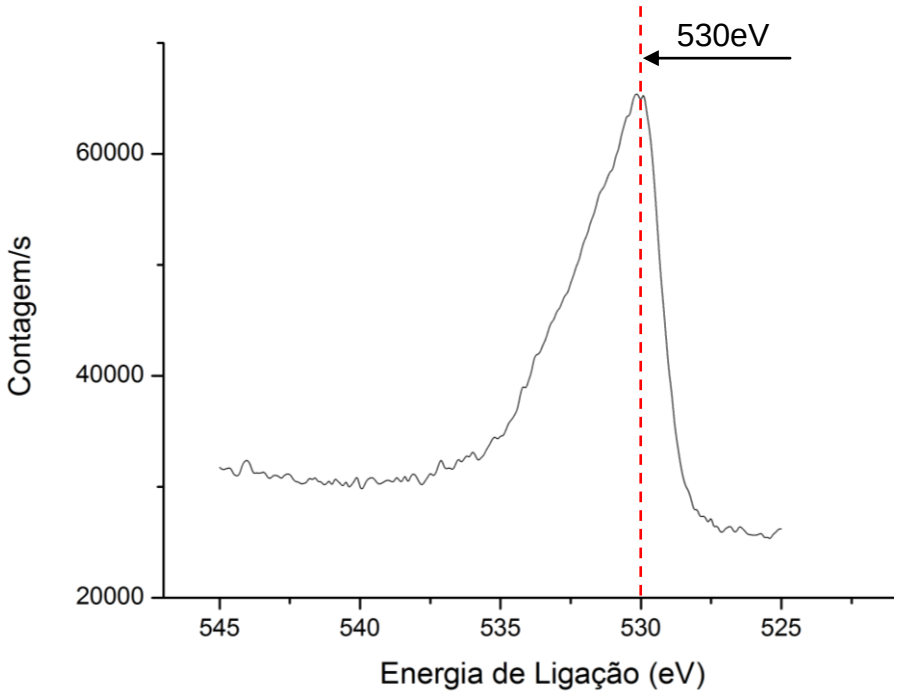
Figura 19 - Espectro de XPS para a região da linha Ir4f do catalisador Ir-Co/NFC



Fonte: Próprio autor

No entanto, devido aos diferentes estados de oxidação observados para o irídio, na forma de IrO_x, torna-se necessário analisar o espectro do irídio com o da região O1s, o qual é apresentado na Figura 20, para determinação do seu estado de oxidação. O pico na região O1s presente no catalisador promovido com irídio se apresenta de forma larga e assimétrica, cujo máximo situa-se na energia de ligação de 530eV. Isto significa que o oxigênio presente na amostra encontra-se ligado ao Ir, sob a forma de IrO_2 (THANAWALA et al., 2007). Assim, o irídio adicionado ao sistema catalítico Co/NFC se encontra no estado de oxidação +4 e todo o oxigênio apresentado pelo XPS está ligado a este metal.

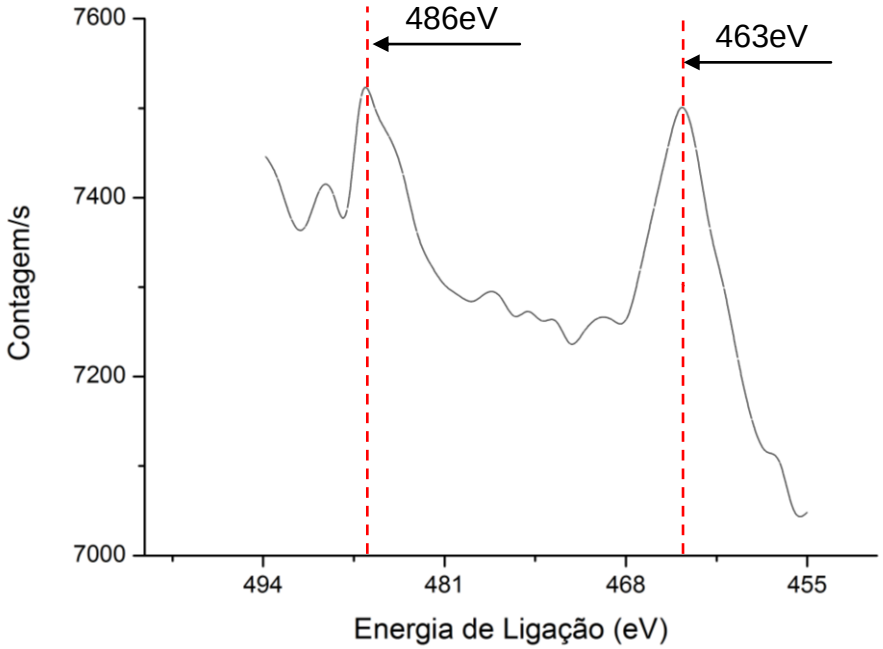
Figura 20 - Espectro de XPS para a região da linha O1s do catalisador Ir-Co/NFC



Fonte: Próprio autor

O espectro XPS da amostra contendo rutênio é apresentado na Figura 21 e refere-se à região de ligação Ru3p, uma vez que, a região do spin-orbital 3d se encontra sobreposta pelo pico intenso da região do C1s tornando difícil a sua avaliação.

Figura 21 - Espectro de XPS para a região da linha Ru3p do catalisador Ru-Co/NFC

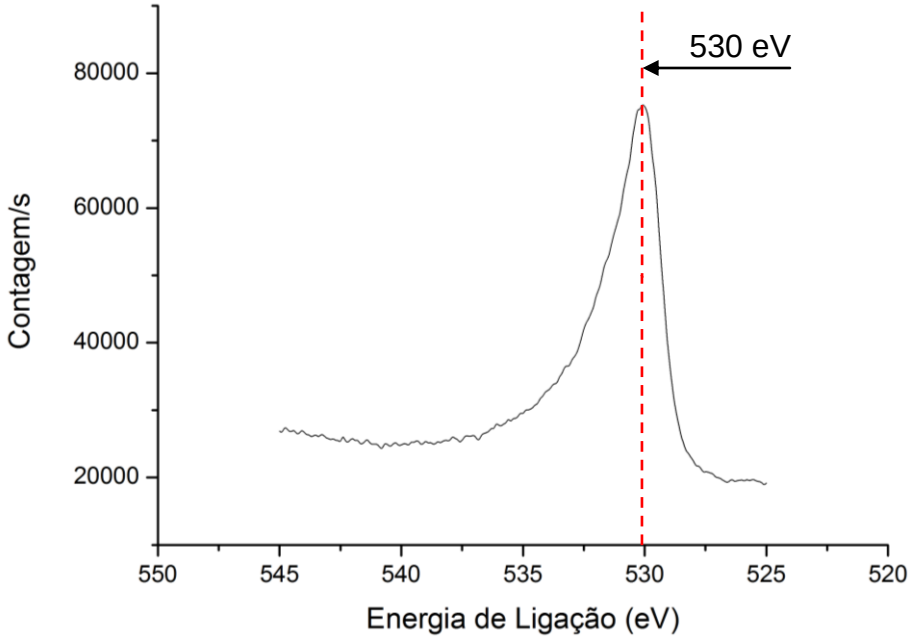


Fonte: Próprio autor

Na análise deste espectro, observa-se um pico próximo a 463 eV, correspondendo ao $Ru3p_{3/2}$. Este pico identifica o Ru no estado de oxidação +4, de acordo com o espectro também encontrado por Paunovic et al. (2011).

Utilizando o mesmo procedimento para análise dos espectros de XPS na região O1s feito para o irídio, podemos observar no espectro na região O1s do catalisador promovido com rutênio (Figura 22) um pico também intenso e assimétrico, com o máximo localizado em 530 eV, que corresponde ao oxigênio da rede cristalina, identificando que o metal está na forma de seus respectivos óxidos, não evidenciando, assim, a formação de ligas entre o cobalto, seja com o irídio ou seja com o rutênio.

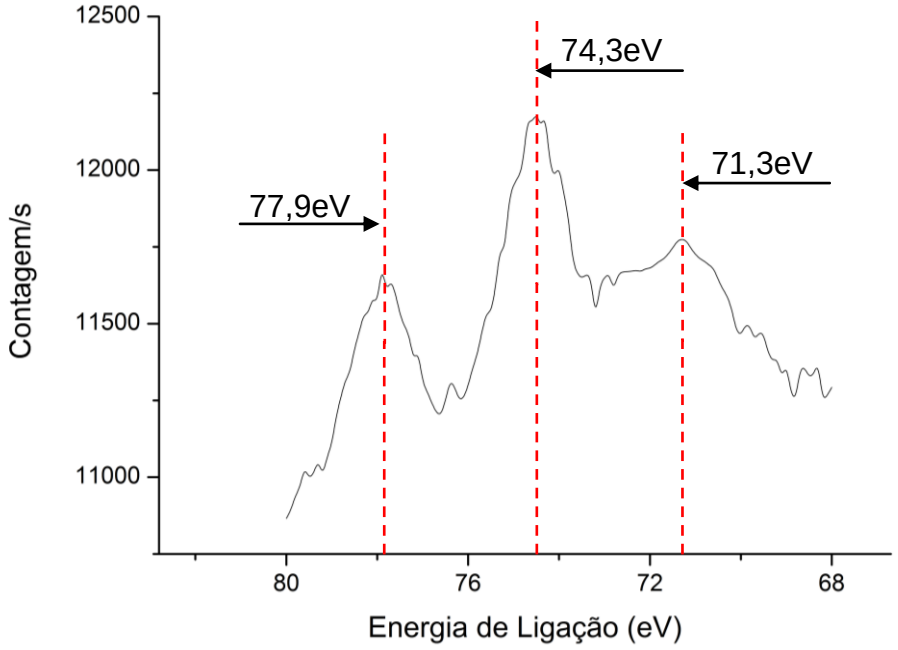
Figura 22 - Espectro de XPS para a região da linha O1s do catalisador Ru-Co/NFC



Fonte: Próprio autor

A Figura 23, por sua vez, apresenta o espectro XPS na região 4f da platina para o catalisador contendo 0,1% de platina, em peso. Pode-se observar um desdobramento do pico referente ao $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ nas energias de ligação a 74,3 eV e a 77,9 eV e um satélite localizado em 71,3 eV.

Figura 23 - Espectro de XPS para a região da linha Pt4f do catalisador Pt-Co/NFC

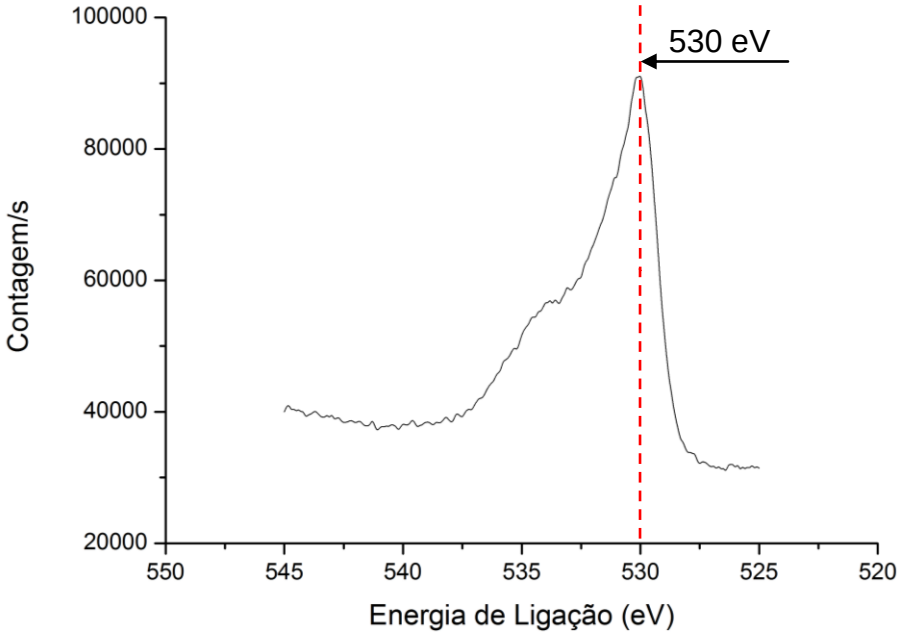


Fonte: Próprio autor

O pico em 74,3eV se refere ao orbital da platina $4f_{7/2}$ do estado de oxidação +4 que, na forma de óxido, corresponderia ao PtO_2. Segundo Kuribayashi e Kitamura (2001), o acoplamento spin-orbital entre $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ é de 3,3 eV. Desta forma, o valor observado no espectro da Figura 23 (3,6 eV) é muito próximo àquele encontrado pelos autores, sugerindo que o pico em 77,9 eV seja o correspondente ao $Pt4f_{5/2}$, indicando assim a presença majoritária da platina neste estado de oxidação.

Outros autores sugerem que a presença de picos satélites próximos aos picos principais indica a existência de platina em outros estados de oxidação. Portanto, o satélite existente em 71,3 eV sugere a coexistência de platina em outros estados de oxidação nesta amostra, contudo, em menor quantidade (ALDERUCCI et al., 1995; PEUCKERT; BONZEL, 1984; FU et al., 1995).

Figura 24 - Espectro de XPS para a região da linha O1s do catalisador Pt-Co/NFC.



Fonte: Próprio autor

No entanto, na análise do espectro XPS para a região da linha O1s para o catalisador promovido com platina (Figura 24), no caso do catalisador Pt-Co/NFC, podemos observar um ombro na região próxima a 534eV. Isso significa, que neste caso, temos dois tipos de oxigênio presentes na amostra, um corresponde ao oxigênio da rede cristalina na forma de óxido (PtO_2) e o outro podendo ser

referente a oxigênio quimissorvido na superfície (HUANG et al., 2014). Por outro lado, este ombro pode também dar indícios ao princípio de formação de liga, porém sem muita consistência.

De qualquer forma, não foram observados deslocamentos de energia de ligação do cobalto, indicando não haver interação entre o Co e os metais nobres, nas porcentagens empregadas neste trabalho. Em outras palavras, todos os metais presentes nos sistemas catalíticos preparados parecem estar na forma de óxidos dos seus respectivos metais.

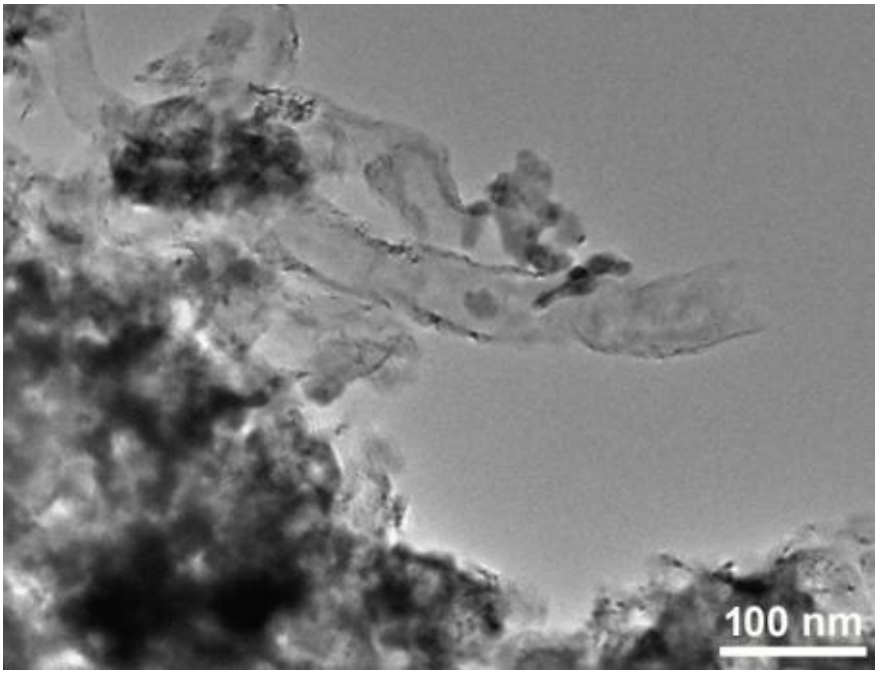
4.3.3 Influência dos Promotores na Morfologia das Partículas

Carregamentos com altos teores da fase ativa sobre os suportes catalíticos tendem a diminuir a dispersão do metal, formando grandes aglomerados das partículas metálicas. Isto pode ser ainda mais agravado quando houver uma baixa interação entre a fase metálica e o suporte, aumentando a mobilidade das partículas e, consequente, formação dos aglomerados de partículas metálicas.

Cumpre ressaltar que as NFC apresentam um grande volume de macroporos, constituído pelos vazios criados entre os emaranhados de nanofilamentos crescidos sobre o substrato (feltro de carbono). Assim, este material não oferece qualquer impedimento estérico para a aglomeração das partículas metálicas na sua superfície. Desta forma, pode-se observar na imagem feita por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), apresentada na Figura 25, a presença de grandes aglomerados na superfície das NFC, como era de se esperar.

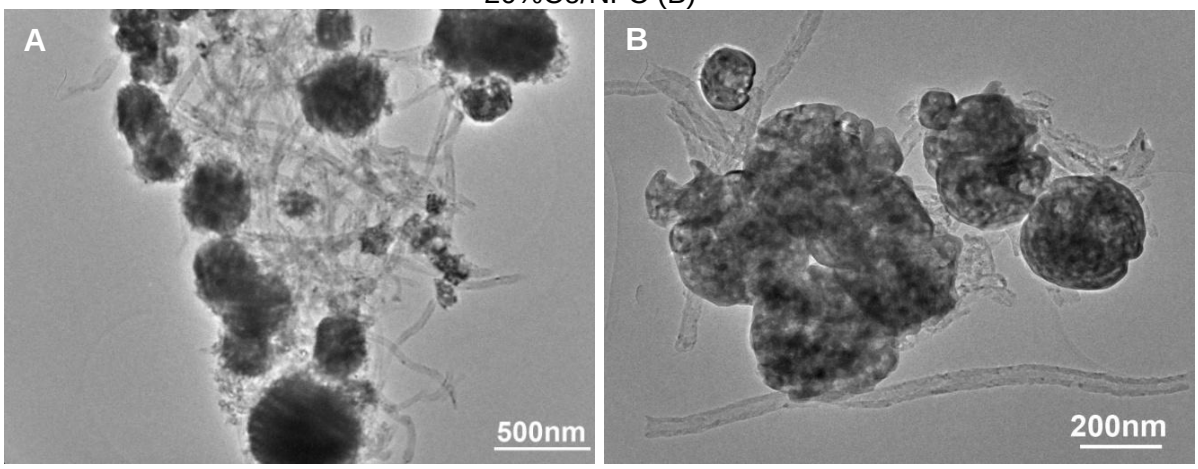
A adição tanto do Ir quanto da Pt no sistema catalítico 20%Co/NFC propicia a formação de grandes aglomerados (cerca de 300 nm) com forma bem definida de esferas (Figura 26). A formação desses aglomerados com forma bem definida pode ocorrer devido à interferência do promotor, reduzindo a interação do cobalto com suporte e, consequentemente, aumentando a mobilidade das partículas.

Figura 25 - Imagem obtida por MET do sistema catalítico 20%Co/NFC



Fonte: Próprio autor

Figura 26 - Imagem por MET dos sistemas catalíticos 0,1%Ir-20%Co/NFC (A) e 0,1%Pt-20%Co/NFC (B)

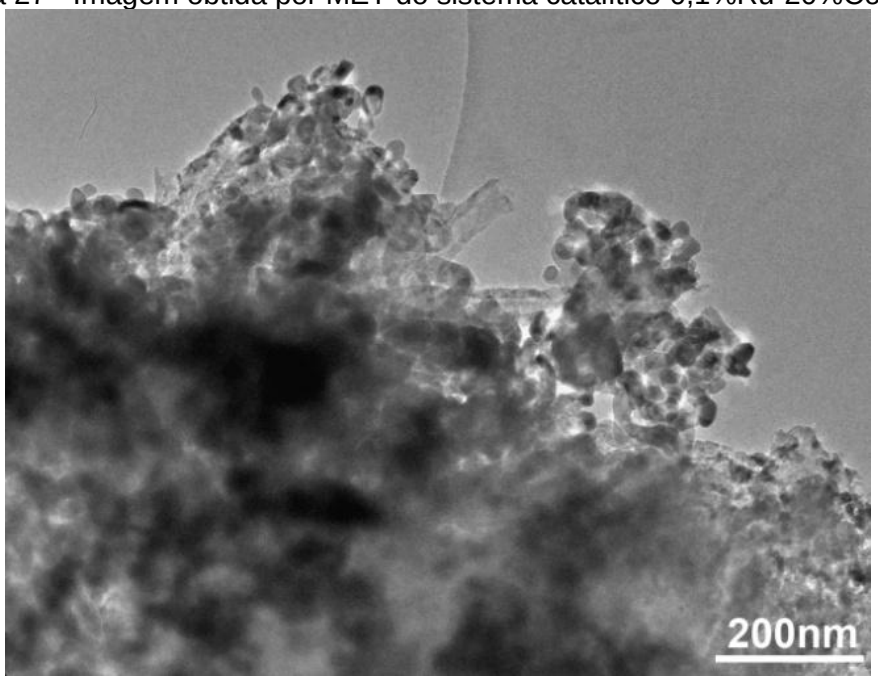


Fonte: Próprio autor

Já a adição do Ru como promotor do sistema catalítico 20%Co/NFC aparenta não propiciar a formação de grandes aglomerados com forma definida (Figura 27). A análise de Quimissorção contribui com esta observação, uma vez que os melhores resultados de dispersão foram encontrados para este sistema catalítico. Sendo assim, foi observado que a adição do Ru incrementou ligeiramente a dispersão das partículas de cobalto, reduzindo o tamanho das partículas

metálicas. Isto pode ter ocorrido devido à intervenção do Ru na cinética de decomposição do precursor, afetando a nucleação e a cristalização das espécies de óxido de cobalto e favorecendo a formação de partículas menores (STEYNBERG et al., 2004; GEERLINGS; ZONNEVYLLE; GROOT, 1991; DRY, 1999).

Figura 27 - Imagem obtida por MET do sistema catalítico 0,1%Ru-20%Co/NFC



Fonte: Próprio autor

Khodakov et al. (2009) observaram que as etapas de impregnação e decomposição do precursor afetam significativamente a dispersão e tamanho das partículas metálicas. Os autores notaram que quando a decomposição do cobalto ocorre em condições mais brandas, geralmente, ocorre uma maior dispersão do óxido sobre o suporte. Eles relataram ainda que o uso de uma taxa de aquecimento mais baixa, durante a rampa para a calcinação, favorece a dispersão e o aumento do número de sítios ativos.

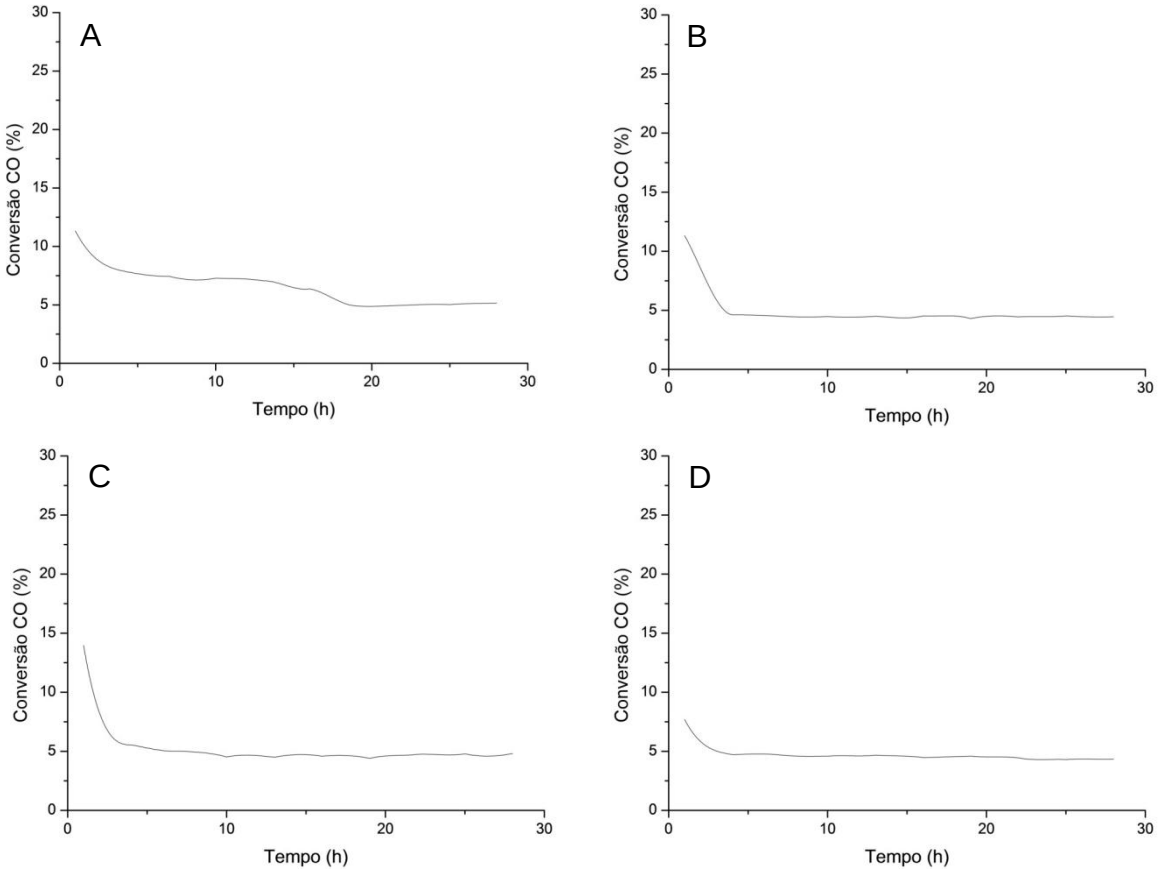
4.4 Estudo da Atividade dos Catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch

Os ensaios na síntese de Fischer-Tropsch foram realizados em um reator de leito fixo, carregado com 10 discos de NFC, totalizando uma massa aproximada de 1,6 g. Todos os discos, constituídos de feltro de carbono recoberto com NFC, foram previamente impregnados com sal de cobalto e calcinados a 350°C por 2 horas. Os testes foram conduzidos por 30 horas, precedidos por uma etapa de redução a 370°C durante 5 horas. O reator foi mantido, durante toda a síntese de Fischer-Tropsch, a uma temperatura de 230°C, a uma pressão de 15 bar e um tempo de contato de 4 segundos. Os resultados de conversão do CO e de seletividade em CH_4, indesejável na síntese de Fischer-Tropsch, foram obtidos pelo monitoramento dos gases na saída da unidade de síntese de Fischer-Tropsch, por cromatografia gasosa, com análises intermitentes a cada hora durante todo o período de reação.

4.4.1 Testes Catalíticos

As curvas de conversão de CO, para os três catalisadores promovidos, mostradas nos gráficos (B), (C) e (D) da Figura 28, apresentam um comportamento bastante similar, e que por sua vez são bastante distintas daquela apresentada pelo catalisador 20%Co/NFC. Foi observada uma queda acentuada da conversão de CO nas primeiras 4 horas de reação, seguida de uma estabilização, devida ao estabelecimento de um regime permanente de difusão.

Figura 28 - Curvas de Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador Co/NFC(A), Ir-Co/NFC(B), Pt-Co/NFC(C) e Ru-Co/NFC(D).



Fonte: Próprio autor

A Tabela 5 mostra a taxa de conversão média e a seletividade em CH_4 dos sistemas catalíticos testados, obtidas após a estabilização das reações. Podemos observar uma leve diminuição da taxa de conversão de CO quando o catalisador Co/NFC foi promovido com os metais nobres e, um ligeiro aumento na seletividade em metano esboçado pelo sistema catalítico Ru-Co/NFC em relação aos demais.

Tabela 5 - Dados de conversão de CO e seletividade em metano para os catalisadores testados

Catalisador	Conversão CO (%)	Seletividade CH4 (%)
Co/NFC	5,2	8,2
Ir-Co/NFC	4,5	8,3
Pt-Co/NFC	4,5	8,4
Ru-Co/NFC	4,6	9,5

A leve diminuição na taxa de conversão de CO após adição dos promotores pode ser atribuída a segregação dos metais nobres na superfície do cobalto. Como os metais nobres (Ir, Pt e Ru) são menos ativos nesta reação do que o Co, houve um decréscimo da atividade na síntese de Fischer-Tropsch. Park et al. (2011) também observaram este fenômeno empregando 0,1% de Ru como promotor do Co e, imputaram o efeito à segregação de RuO_2, na superfície do Co_3O_4.

Em trabalho recentemente publicado, foi divulgado que a atividade catalítica é linear ao carregamento de Co no sistema catalítico empregado na síntese de Fischer-Tropsch, ou seja, altos teores do metal levam a maiores atividades, o que pode ser atribuído ao aumento dos sítios ativos. Isto permite supor que a dispersão metálica não sofreu variações significativas com o aumento do teor de metal no catalisador (FURTADO; CARVALHO; VIEIRA, 2013).

Iglesia, Soled e Fianto (1993) relataram que partículas de cobalto entre 9-200nm não apresentam influência na frequência de rotação durante a síntese de FT, ou seja, é uma variável pouco dependente em relação à distribuição das partículas metálicas, classificando assim esta reação como insensível à estrutura. Os autores reportaram ainda que problemas difusionais com os reagentes e produtos durante a reação podem reduzir a atividade e a seletividade em hidrocarbonetos de cadeias longas durante a síntese de Fischer-Tropsch. Estes problemas são comuns em reatores de leito fixo carregados com *pellets*, devido ao difícil acesso dos reagentes aos sítios ativos e a retirada dos produtos do interior dos grãos. Normalmente, têm sido utilizados óxidos metálicos como suporte catalítico para a síntese de Fischer-Tropsch, constituídos de uma rede de macro e microporos interconectados e, também, de poros enclausurados. Desta forma, a difusão dos reagentes e produtos é mais difícil e a formação de parafinas

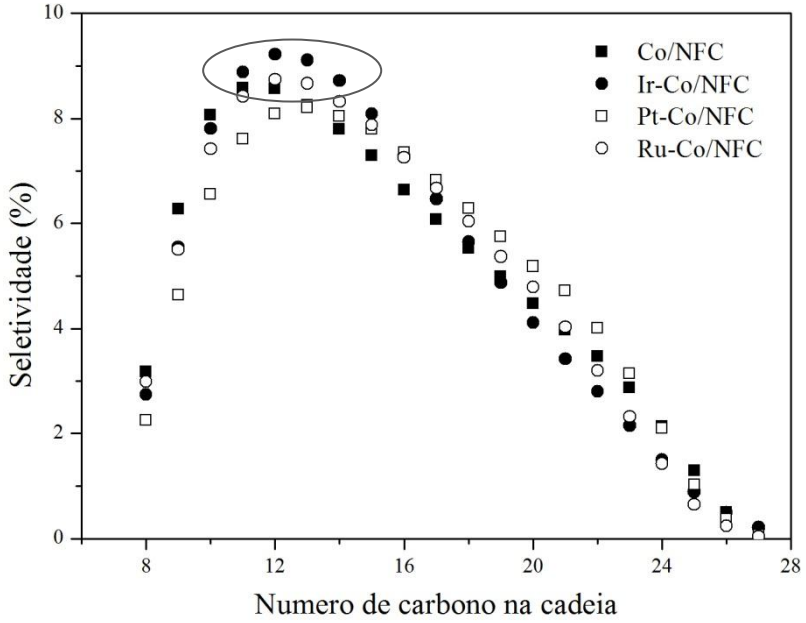
de cadeias longas é favorecida pelo aumento do tempo de contato. Os compósitos macroscópicos à base de NFC não apresentam tais limitações, uma vez que estes materiais são constituídos por um emaranhado de nanofilamentos com uma grande quantidade de vazios entre eles, facilitando a difusão dos produtos e reagentes dentro do catalisador.

Ainda, em relação à atividade catalítica bastante similar apresentada pelos catalisadores promovidos com metais nobres, podem-se inferir os resultados ao fato desta reação ser insensível à estrutura, ao tamanho médio das partículas metálicas dos sistemas catalíticos serem muito semelhantes, a dispersão metálica ser muito similar para todos os materiais testados e ao número de sítios ativos serem parecidos para todos os catalisadores. Observação semelhante foi feita por Cook et al. (2012) que estudaram o efeito dos promotores Pt, Re e Ru sobre o Co na síntese de Fischer-Tropsch, os quais não observaram diferenças estatisticamente significativas na atividade dos catalisadores testados.

4.4.2 Produtos da Reação de Fischer-Tropsch

Os produtos líquidos formados na síntese de Fischer-Tropsch foram separados em duas frações: aquosa e oleosa. A fração oleosa, correspondente ao produto de interesse, foi analisada para determinar a distribuição dos hidrocarbonetos formados em função do tamanho de cadeia. Os resultados são mostrados no gráfico da Figura 29.

Figura 29 - Curva de distribuição média dos produtos em função do tamanho da cadeia durante as 30 horas de reação



Fonte: Próprio autor

Observa-se que a seletividade em hidrocarbonetos líquidos, para todos os catalisadores, está distribuída de maneira bastante semelhante. Todavia, pode-se notar um pequeno incremento na seletividade para a fração entre 11 e 15 carbonos quando o sistema catalítico foi promovido com Ir. Observa-se também que a Pt favorece ligeiramente a produção de hidrocarbonetos com cadeias entre 18 a 22 carbonos. Contudo, o fato mais interessante a ser apontado é que o emprego deste sistema catalítico apresenta alta seletividade em produtos líquidos, ou seja, em hidrocarbonetos com cadeias entre 8 e 24 carbonos, não formando graxa nem de produtos oxigenados nesta reação e, consequentemente, não sendo necessário o emprego de operações de hidrocraqueamento dos produtos formados. Esta peculiaridade deste sistema catalítico, ou seja, a não formação de cera durante a síntese de Fischer-Tropsch, deve-se a estrutura aberta do suporte macroscópico à base de NFC, o qual não oferece limitações de difusão dos produtos e reagentes. Vale lembrar que a estrutura deste material é composta de um emaranhado de fibras de carbono recobertas por uma espessa camada de NFC, gerando uma grande quantidade de vazios entre elas. Esta estrutura tende a facilitar a difusão de gases e líquidos pelo corpo do suporte catalítico, reduzindo assim o tempo de contato dos produtos com a fase ativa e,

consequentemente, não propiciando o crescimento exagerado do tamanho das cadeias das parafinas produzidas.

5 CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- ✓ O suporte catalítico à base de NFC foi empregado com sucesso na síntese de Fischer-Tropsch, devido à sua peculiar morfologia que proporcionou uma redução de problemas de difusão de massa;

- ✓ As melhores condições para o processo de redução do catalisador 20% Co/NFC foram: temperatura de 370°C, tempo de exposição de 5 horas e atmosfera de H_2 puro;

- ✓ Em relação a adição dos promotores, apenas a Pt diminuiu a temperatura de redução do Co, atuando tanto na primeira quanto na segunda etapa de redução das espécies de óxidos de cobalto, provavelmente devido ao fenômeno de *spillover* de H_2;

- ✓ O Ru favoreceu a diminuição do tamanho das partículas de cobalto e, consequentemente, incrementou a dispersão e a superfície metálica. Isto pode ter ocorrido devido à intervenção do Ru na cinética de decomposição do precursor, afetando a nucleação e a cristalização das espécies de óxido de cobalto, favorecendo a formação de partículas menores;

- ✓ A promoção com Ir e Pt propiciou uma maior aglomeração das partículas de óxido de cobalto. Isto foi atribuído ao fenômeno de sinterização do cobalto, que ocorreu, provavelmente, devido à atenuação da interação metal-suporte;

- ✓ As análises por XPS revelaram que a adição dos três metais nobres não formou ligas, nem óxidos mistos após a calcinação;

- ✓ Foi observada uma leve diminuição da taxa de conversão de CO quando o catalisador Co/NFC foi promovido com os metais nobres. Este fato foi atribuído à segregação dos metais nobres na superfície do cobalto. Como o Ir, a Pt e o Ru são menos ativos nesta reação do que o Co, houve um decréscimo da atividade na síntese de Fischer-Tropsch;

- ✓ Também foi detectado um ligeiro aumento na seletividade em metano esboçado pelo sistema catalítico Ru-Co/NFC em relação aos demais promotores;

- ✓ A seletividade foi sensivelmente afetada pela adição dos promotores. Pode-se inferir, *grosso modo*, que o Ir aumenta a produção da fração C11 a C15 e, que a Pt reduz a formação de hidrocarbonetos com cadeias menores que C13, incrementando, porém, a fração C17 a C23;

- ✓ Cumpre ressaltar que uma importante característica deste sistema catalítico é a produção exclusiva de uma fração líquida de parafinas lineares com cadeias, contendo entre 8 e 27 carbonos. Desta forma, este processo não necessita de posteriores tratamentos, tais como a hidrogenação e o craqueamento dos produtos formados. Esta peculiaridade deve-se a estrutura aberta do suporte macroscópico à base de NFC, o qual não oferece limitações de difusão dos produtos e dos reagentes, reduzindo assim o tempo de contato entre produtos e a fase ativa e, consequentemente, não proporcionando o crescimento demasiado do tamanho das cadeias das parafinas produzidas.

REFERÊNCIAS

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

ALDERUCCI, V. et al. XPS study of surface oxidation of carbon-supported Pt catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 41, n. 1, p. 9–14, 1995.

ALI, S. et al. Development of niobium-promoted cobalt catalysts on carbon nanotubes for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 659–663, 2011.

ALI, S. et al. Effect of niobium promoters on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch reaction. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 40, n. 1, p. 48–53, 2012.

BAE, J. W. et al. Influence of pH of the impregnation solution on the catalytic properties of Co/γ-Alumina for Fischer- Tropsch synthesis. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 5, p. 2885-2891, 2008.

BAHOME, M. C. et al. Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, p. 243–251, 2007.

BARTHOLOMEW, C. H. History of cobalt catalyst design for FTS. **National Spring Meeting of the American Institute of Chemical Engineers,** p. 1-14, 2003.

BASF. **Process for Production of Hydrocarbons and their Derivatives.** German patent. p. 293,787, 1913.

BEZEMER, G. L. et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n.12, p. 3956-3964, 2006.

BORG, O. et al. Identification of cobalt species during temperature programmed reduction of Fischer-Tropsch catalysts**. Elsevier**, 2007.

CIOBICA, I. M. et al. Mechanisms for chain growth in Fischer–Tropsch synthesis over Ru(0001). **Journal of Catalysis,** v. 212, p. 136–144, 2002.

CLAEYS, M.; STEEN, E. V. **Fischer–Tropsch technology.** Basic studies. In: STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E. (Ed.) Elsevier, Amsterdam., p. 601–680, 2004.

COELHO, N. M. A. **Filtro a base de nanofibras de carbono para sequestro de enxofre em efluentes gasosos ricos em H_2S.** 2009. Dissertação de mestrado - INPE, 2009.

COOK, A. K. M. et al. Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer Tropsch Catalysts: effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size. **Applied Catalysis A, General,** v. 449, p. 69-80, 2012.

DAS, C.K. et al. Hydrogenation of carbon monoxide on unsupported Fe-Mn-K catalysts for the synthesis of lower alkenes: promoter effect of manganese. **Applied Catalysis A, General,** v. 111, p. 119-132, 1994.

DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch Synthesis: Current mechanism and futuristic needs. **Fuel Processing Technology,** v. 71, p. 157-166, 2001.

DE JONG, K. P.; GEUS, J. W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. **Catalysis Reviews: Science and Engineering***,* v. 42, n.4, p. 481-510, 2000.

DELGADO, J.J. et al. Supported carbon nanofibers for the fixed-bed synthesis of styrene. **Carbon**, v. 44, n. 4, p. 809-812, 2006.

DIEHL, F.; KHODAKOV, A. Y. Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals : a review. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP***.* **Institut français du pétrole**, v. 64, n. 1, p. 11–24, 2009.

DRY, M. E. Chemical concepts used for engineering purposes. In: STEYNBERG, A.P.; DRY, M.E. **Fischer–Tropsch technology**, (Ed.) Elsevier, Amsterdam., p. 196–257, 2004.

DRY, M. E. Fischer–Tropsch reactions and the environment. **Applied Catalysis A, General,** v. 189, p. 185–190, 1999.

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A, General,** v. 138, p. 319-344, 1996.

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

DRY, M. E. The Sasol Fischer–Tropsch processes. In: LEACH, B. (Ed.). **Applied Industrial Catalysis**. New York: Academic Press, 1983. v. 2, p. 167–213.

ERNST, B. et al. Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO_2 catalysts. **Applied Catalysis A, General,** v. 186, p. 145–168, 1999.

ESPINOZA, R.L. et al**.** Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective. **Applied Catalysis A, General,** v. 186, p. 13–26, 1999.

FU, R. et al. The reduction of Pt(IV) with activated carbon fibers — An XPS study. **Carbon**, v. 33, n. 5, p. 657–661, 1995.

FURTADO, J. L. B.; CARVALHO, A.; VIEIRA, R. Carbon nanofibers as macroscopic catalyst support for Fischer-Tropsch synthesis. **Advanced Chemistry Letters**, v. 1, p. 317-320, 2013.

FURTADO, J. L. B. **Desenvolvimento de um novo catalisador monolítico à base de nanofibras de carbono para a produção de combustíveis limpos através da síntese de Fischer-Tropsch**. 2009. Tese de doutorado - INPE, 2009.

GEERLINGS, J. J. C.; ZONNEVYLLE, M. C.; DE GROOT, C. P. M. Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction on cobalt single crystals. **Surface Science**, v. 241, n. 3, p. 315-324, 1991.

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.

HUANG, H. et al. Highly dispersed and active supported Pt nanoparticles for gaseous formaldehyde oxidation: Influence of particle size, **Chemical Engineering Journal,** v. 252, p.320-326, 2014.

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

IGLESIA, E. et al. Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors. **Advances in catalysis**, v. 39, p. 221-302, 1993.

IGLESIA, E.; SOLED, S.L.; FIANTO, R.A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 137, n.1, p. 212-224, 1993.

JACOBS, G. et al. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on Co/Al_2O_3 catalysts and XAFS characterization of reoxidation phenomena. **Applied Catalysis A: General,** v. 270, p. 65–76, 2004.

JACOBS, G. et al. Fischer–Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles**.** **Applied Catalysis A: General,** v. 333, p. 177–191, 2007.

JAGER, B.; ESPINOZA, R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**. v. 23, n.1, p. 17-28, 1995.

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

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, n.1, p. 231-247, 1991.

JONES, V. K.; NEUBAUER, L. R.; BARTHOLOMEW, C. H. Effects of crystallites size and support on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of Fe/carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 20, p. 4832- 4839, 1986.

KALAKKAD, D. S. et al. Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 133, p. 335-350, 1995.

KAPOOR, M. P. et al. **New frontiers in catalysis.** In: GUCZI, L. F.; SOLYMOSI, P. (Eds.). Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. Budapest: Elsevier, 1992. p. 2741.

KAPTEIJN, F.; DEUGD, R. M.; MOULIJN, J. A. Fischer–Tropsch synthesis using monolithic catalysts. **Catalysis Today,** v. 105, p. 350–356, 2005.

KARACA, H. et al. Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 277, n. 1, p. 14–26, 2011.

KHODAKOV, A. Y. et al. Pore size effects in Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. **Journal of Catalysis,** v. 206, n. 2, p. 230-241, 2002.

KHODAKOV, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. **Catalysis Today,** v. 144, n. 3-4, p. 251–257, 2009.

KIM, S. et al. Elecspun iridium oxide nanofibers for direct selective electrochemical detection of ascorbic acid, **Sensors and Actuators B, v**. 196, p. 480-488, 2014.

KURIBAYASHI, K.; KITAMURA, S. Preparation of Pt-PtO_x thin films as electrode for memory capacitors. **Thin Solid Films,** v. 400, p.160-164, 2001.

LEDOUX, M. J. et al. New catalytic phenomena on nanostructured (fibers and tubes). **Journal of catalysis** v. 216, p. 333-342, 2003.

LI, B. et al. Epoxidation of styrene using carbono nanotubes-supported cobalto catalysts. **Inorganica Chimica Acta**, v. 419, p. 66-72, 2014.

LI, J. L.; COVILLE, N. J. The effect of boron on the catalyst reducibility and activity of Co/TiO_2 Fischer Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 181, p. 201-208, 1999.

LI, J.L. et al. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO_2 catalyst. **Applied Catalysis A: General,** v. 236, n.1-2, p. 67-76, 2002.

LI, P. et al. Synthesis of carbon nanofiber/graphite-felt composite as a catalyst. **Microporous and mesoporous materials.** v. 95, p. 1-7, 2006.

LIU, X. et al. Elucidation of reaction network and effective control of carbon number distribution in the three phase Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General,** v. 333, p. 211–218, 2007.

MADANI, B. **Synthèse de Fischer-Tropsch sur catalyseur à base de cobalt supporté sur carbure de Silicium**. 2005. These de doctorat - L'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2005.

MORALES, F.; WECKHUYSEN, B.M. Promotion effects in co-based Fischer-Tropsch catalysis**. Catalysis**, v. 19, p. 1-40, 2006.

NEWSOME, D.S. The water-gas shift reaction. **Catalysis Reviews: Science and Engineering,** v. 21, n. 2, p. 275 – 318, 1980.

OUKACI, R.; SINGLETON, A. H.; GOODWIN, JR. J. G. Comparison of patented Co FT catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors. **Applied Catalysis A: General,** v. 186, p. 129–144, 1999.

PARK, J. et al. Ru promoted cobalt catalyst on γ-Al_2O_3 support: Influence of pre-synthesized nanoparticles on Fischer–Tropsch reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 344, n. 1-2, p. 153–160, 2011.

PAUNOVIC, P. et al. Preparation and characterization of Co–Ru/TiO_2/MWCNTs electrocatalysts in PEM hydrogen electrolyzer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9405–9414, 2011.

PEUCKERT, M.; BONZEL, H.P. Characterization of oxidized platinum surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy. **Surface Science Letters**, v. 145, n. 1, p. A372, 1984.

PHAM-HUU, C. et al. About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 240, p. 194–202, 2006.

PHAM-HUU, C. et al. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions: An active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 170, p. 155–163, 2001.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. Neuere erkenntnisse auf dem gebiet der synthese von kohlenwasserstoffen aus CO und H_2. **Chemie Ingenieur Technik,** v. 42, p. 1162-1174, 1970.

POST, M. F. M. et al. Diffusion limitations in Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of American Institute of Chemical Engineers**, v. 35, n. 7, p. 1107-1114, 1989.

QIU, X. et al. Influence of noble metals on the performance of Co/SiO_2 catalyst for 1-hexene hydroformylation. **Fuel.** v. 81, p. 1625-1630, 2002.

REINIKAINEN, M. et al. Characterisation and activity evaluation of silica supported cobalt and ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 174, p. 61-75, 1998.

REUEL, C.R.; BARTHOLOMEW, C.H. Effects of support and dispersion on the carbon monoxide hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt. **Journal of Catalysis**, v. 85, p. 78, 1984.

SCHWABERG, P.W. et al. In: WORLD CLEAN AIR CONGRESS 11, 1998, Durban, South Africa. **Proceedings**… Australia: IUAPPA, 1998.

STEYNBERG, A. P. et al. Fischer–Tropsch reactors. In: STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E. **Fischer-Tropsch Technology**: studies in surface sciences and catalysis. Elsevier, 2004, v. 152, p. 64-195.

TAKEUCHI K., et al. Synthesis of C2-oxygenates from syngas over cobalt catalysts promoted by ruthenium and alkaline earths. **Applied Catalysis,** v. 48, p. 149-157, 1989.

TAVASOLI, A. et al. Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor. **Applied Catalysis A: General,** v. 345, p. 134–142, 2008.

THANAWALA, S. et al. Characterization of iridium oxide thin films deposited by pulsed-direct-current reactive sputtering. **Thin Solid Films,** v. 515, p. 7059-7065, 2007.

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.

VAN BERGE, P.J. et al. Oxidation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts as a deactivation mechanism. **Catalysis Today**. v. 58, p. 321-334, 2000.

VAN DIJK, H. A. J. **The Fischer-Tropsch synthesis**: **a mechanistic study using transient isotopic tracing.** 2001. Doctorate Thesis - Technische Universiteit Eindhoven, 2001.

VIEIRA, R. et al. Mecanismo de crescimento de nanofibras de carbono sobre Ni/C. **In: Congresso Brasileiro de Catálise 13, 3º Congresso de Catálise do Mercosul.** 13, 2005. Foz do Iguaçu., PN : Editora Compacta, v. 2, p. 748-752.

VIEIRA, R. et al. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. **Quimica Nova,** v. 26, n. 5, p. 665-669, 2003.

VIEIRA, R.; LEDOUX, M. J.; PHAM-HUUA, C. Synthesis and characterisation of carbon nanofibres with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of C_2H_6/H_2 over nickel catalyst. **Applied Catalysis A: General,** v. 274, p. 1–8, 2004.

XIONG, H. et al. Fischer–Tropsch synthesis: the effect of Al_2O_3 porosity on the performance of Co/Al_2O_3 catalyst. **Catalysis Communications,** v. 6, p. 512–516, 2005.

YU, Z. et al. Role of surface oxygen in the preparation and deactivation of carbon nanofiber supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Topics in Catalysis***,* v. 45, n.1-4, p. 69-74, 2007.