UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

LAIZA VILLARINHO PEREIRA MENDES

HIDROGENAÇÃO DE CO POR NANOPARTÍCULAS DE COBALTO/COBRE PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS DE CADEIA LONGA.

RIO DE JANEIRO

2017

Laiza Villarinho Pereira Mendes

HIDROGENAÇÃO DE CO POR NANOPARTÍCULAS DE COBALTO/COBRE PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS DE CADEIA LONGA.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.
Thomas Francisco Jaramillo, Ph.D.

Rio de janeiro
2017

M538h

Mendes, Laiza Villarinho Pereira
Hidrogenação de CO por nanopartículas de cobalto/cobre para produção de álcoois de cadeia longa / Laiza Villarinho Pereira Mendes. -- Rio de Janeiro, 2017.
162 f.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda.
Coorientador: Thomas Francisco Jaramillo.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Hidrogenação de CO. 2. Álcoois de cadeia longa. 3. Cobalto-Cobre. 4. Gás de síntese. I. Aranda, Donato Alexandre Gomes, orient. II. Jaramillo, Thomas Francisco, coorient. III. Título.

Laiza Villarinho Pereira Mendes

HIDROGENAÇÃO DE CO POR NANOPARTÍCULAS DE COBALTO/COBRE PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS DE CADEIA LONGA.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 27 de Outubro de 2017

Aprovada por:

_____
Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda – Orientador

_____
Prof. Dr. Alexandre Barros Gaspar

_____
Dr. Alexandre Carlos Camacho Rodrigues

_____
Prof. Dr. Nei Pereira Jr.

_____
Prof. Dr. Robinson Luciano Manfro

_____
Profa. Dra. Yordanka Reyes Cruz

Rio de Janeiro, Rj - Brasil
Outubro de 2017

Dedico este trabalho a todos que contribuíram direta ou indiretamente para torná-lo possível.

Aos meus pais Mariza e José Luiz, pelo exemplo de amor e suporte em todos os momentos. Aos meus irmãos, Luiza e Luiz pelo constante incentivo e amizade. Aos meus sobrinhos Pedro e Miguel, por serem meus melhores amigos. Ao meu marido Gustavo, por todo amor e apoio ao longo dessa jornada. Aos meus queridos amigos do greentec (UFRJ) e do Catalyzing Renewable Energy, Jaramillo Reasearch Group (Stanford), que tão carinhosamente dividiram o espaço, risadas e momentos tão especiais, garantindo a tranquilidade, confiança e apoio necessários para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e familiares, com amor e gratidão. Sem vocês, nada faria sentido...

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mariza e José Luiz por serem meu alicerce, meu exemplo de vida e verdade, pelo amor incondicional, conselhos e orientações seguras e sinceras.

Aos meus irmãos Luiza e Luiz, por toda a motivação e amor, e por dividirem comigo experiências pessoais e intelectuais, e serem meus irmãos inclusive na profissão.

Ao meu marido Gustavo, por me acompanhar em todos os momentos e presenciar o meu crescimento pessoal e profissional ao longo desses 12 anos e por ser uma inspiração para mim.

Aos meu orientadores Donato e Thomas pelas sugestões, críticas e orientação indispensáveis para a conclusão deste trabalho.

Aos queridíssimos amigos do laboratório greentec, Chaline, Paula, Carla, Yordanka, Gisel, Renata, Cristiane, Leonard, Michele, Deusa, Tiago, Nelder, Alex, Rene e também do Jaramillo Reasearch Group, Sam, Toru, Ieva, David, Etosha, Desmond, Linsey, Jesse, Chris, Jakob, Pong, Jeremy, Thommy, Jon e Anna pela amizade e pela valiosa ajuda durante a realização deste trabalho e em especial ao Samuel e Jonathan por terem trabalhado diariamente comigo no projeto e nos laboratórios em Stanford e no Slac.

Aos amigos especiais, Raquel, Henrique, Leonel, Isabelle, Filipe, Yasmin, Gabriel, Aline, Jéssica e as amigas da graduação, Mari, Tati, Silvia, Samara, Bia, Verônica por todo o companheirismo e por tantos momentos especiais em que estivemos juntos.

A turma de San Jose - California que se tornou a minha família nos EUA, Luise, Thiago, Camila, Wanderson, Patrícia, Kevin, Leandro, Thaís, Rafaella, Leonardo Macarrão, Anderson eTaynara meus amigos queridos que são indispensáveis na minha vida e dividiram comigo todos os prazeres, desprazeres e saudades de quem mora longe da Pátria.

A minha professora de inglês Carolyn, pelo exemplo de ser humano e por me mostrar diariamente a superação e o amor pela profissão.

Aos amigos do budismo, Monica, Annie, James, Margarete, Telva, Fernanda e Carol por todos os ensinamentos e por me ajudar na minha evolução como ser humano.

A Zizi, por ter sido uma amiga em que eu pude contar em todos os momentos.

A todos os alunos e funcionários da Escola de Química- UFRJ, que fizeram parte direta ou indiretamente na conclusão de mais esta etapa em especial a Maria do Ladeq, uma pessoa doce que fazia meu dia mais feliz.

A Universidade de Stanford e ao SLAC, por todo o suporte e conhecimento adquirido.

A todos os amigo e colegas que aqui não consegui citar mas que foram fundamentais e aos familiares que sempre me apoiam e torcem pelo meu sucesso pessoal e profissional.

À Petrobras, ANP e PRH 13 pelo apoio financeiro e a Capes e ao programa Ciências sem Fronteiras por ter me proporcionado a experiência do doutorado sanduíche.

“Don't limit yourself. Many people limit themselves to what they think they can do. You can go as far as your mind lets you. What you believe, remember, you can achieve”.

Mary Kay Ash

RESUMO

MENDES, Laiza Villarinho Pereira. **Hidrogenação de CO por nanopartículas de cobalto/cobre para produção de álcoois de cadeia longa.** Tese de Doutorado (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Novos catalisadores para a produção seletiva de álcoois de cadeia longa a partir do gás de síntese podem oferecer melhores caminhos para combustíveis e produtos químicos sintéticos. Catalisadores à base de ligas metálicas de cobalto-cobre têm demonstrado resultados promissores para esta reação. Para um melhor controle da composição do catalisador na escala nanométrica, a síntese de nanopartículas em fase líquida (método poliol) junto a um polímero estabilizador e redução simultânea dos precursores metálicos foi selecionada para sintetizar as partículas de Co-Cu. Um screening inicial foi realizado e o catalisador $Co_{2,5}Cu$ (relação molar de 2,5:1 Co:Cu) demonstrou ser o mais seletivo para álcoois, este foi então suportado em uma variedade de óxidos metálicos (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2) e comparado com catalisadores análogos preparados pelos métodos de impregnação seca e de coprecipitação. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), fisissorção de N_2 (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testados em um reator de leite fixo a 250 °C de temperatura, pressões de 20 e 40 bar e tempo reacional de até 10h. Os resultados mostraram que as fases de liga Co-Cu foram obtidas com o método do poliol, resultando em seletividade à álcoois de cadeia longa de 11,3% quando o catalisador foi suportado em alumina. A segregação de cobalto e a formação de carbeto de cobalto foram observadas nos catalisadores após o teste catalítico, o que pode limitar o desempenho em comparação com a fase de liga desejada.

Palavras-chave: Hidrogenação de CO; álcoois de cadeia longa; cobalto-cobre; gás de síntese.

ABSTRACT

MENDES, Laiza Villarinho Pereira. **CO Hydrogenation over cobalt/copper nanoparticles for higher alcohols production**. Doctoral Thesis (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Novel catalysts for the selective production of higher alcohols from syngas could offer improved pathways towards synthetic fuels and chemicals. Cobalt-copper alloy catalysts have shown promising results for this reaction. To improve control over catalyst composition at the scale of a few nanometers, a liquid phase nanoparticle synthesis (polyol method) with a polymer stabilizer and simultaneous reduction of metal precursors was selected to synthesize the Co-Cu particles. An initial screening was performed and the $Co_{2.5}Cu$ catalyst proved to be the most selective towards alcohols, which were then supported onto a variety of metal oxide supports (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2). This was compared to analogous catalysts prepared by incipient wetness and coprecipitation syntheses. The catalysts were characterized by transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), texture characteristics (BET surface area) and scanning electron microscopy (SEM) and tested in a flow reactor at 250°C, 20 and 40 bar and 10h. The results show alloyed phases were obtained using the polyol method, resulting in selectivity towards higher alcohols, as high as 11.3% when supported on alumina. Segregation of cobalt and the formation of cobalt carbide were observed in the catalysts after catalytic testing, which may limit performance compared to the desired alloy phase.

Keywords: CO hydrogenation; higher alcohols; cobalt-copper; syngas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Classificação do gás natural quanto a sua origem. Fonte: [63]. 22

Figura 2.2: Reservas mundiais provadas de GN. Fonte: [61]. 25

Figura 2.3: Distribuição percentual das reservas provadas de gás natural, segundo unidades da Federação. Fonte: [61]. 26

Figura 2.4: Oferta Interna de Energia no Brasil e Mundo. Fonte: [58]..... 27

Figura 2.5: Consumo Final de Gás Natural: Brasil e Regiões. Fonte: [70]..... 28

Figura 2.6: Evolução da Produção de Gás Natural. Fonte: [61]. 29

Figura 2.7: Aplicações do gás de Síntese. Fonte: [73] 32

Figura 2.8: Fluxograma do processo de reforma autotérmica da Haldor-Topsoe. Fonte: [85]. 38

Figura 2.9: Produção de etanol a partir de várias matérias-primas contendo carbono. Fonte: [106]..... 42

Figura 2.10: Espécies formadas na superfície de um catalisador de hidrogenação de CO. Fonte: [126]. 49

Figura 2.11: Caminhos de crescimento e terminação da cadeia CH_x. Fonte: [118]..... 50

Figura 2.12: Caminhos de crescimento e terminação da cadeia do Hidroxicarbeno. Fonte: [118]..... 51

Figura 2.13: Mecanismo de reação para a Hidrogenação do CO. Fonte: [118]..... 52

Figura 2.14: Fatores que afetam as propriedades químicas dos catalisadores bimetálicos. Fonte: [174]..... 65

Figura 2.15: Ilustração da síntese das nanopartículas Co-Cu núcleo-concha. Fonte: [42]. 67

Figura 2.16: Ilustração da síntese das nanopartículas Co-Cu misturadas. Fonte: [42]. 67

Figura 3.1: Esquema de preparo dos catalisadores pelo método poliol. 73

Figura 3.2: Esquema de preparo dos catalisadores pelo método de impregnação seca. 75

Figura 3.3: Esquema de preparo do catalisador pelo método de copreciptação. 76

Figura 3.4: Equipamento de XPS. 78

Figura 3.5: Equipamento de Fisissorção de N_2. 79

Figura 3.6: Equipamento de DRX. 80

Figura 3.7: Equipamento de MET. 81

Figura 3.8: Equipamento de MEV. 82

Figura 3.9: Unidade reacional. 84

Figura 3.10: (a) Cromatógrafo modelo SRI 8610C, (b) 3 Colunas 86

Figura 4.1: Imagens de MET dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$ suportados em alumina preparados por (A) Método Poliol, (B) impregnação seca e (C) Coprecipitação. 88

Figura 4.2: Imagens de MET dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$ suportados em (A) Alumina, (B) Sílica, (C) Titânia e (D) Zircônia. 90

Figura 4.3: Análise por dispersão de energia de raios X dos catalisadores suportados em alumina. 92

Figura 4.4: Difratogramas do catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparado por cada método de síntese (método de impregnação seca, método poliol e método de copreciptação).. 94

Figura 4.5: Difratogramas pré e pós reação dos catalisadores preparados pelo método poliol e suportados em diferentes óxidos metálicos (alumina, sílica, titânia e zircônia). 96

Figura 4.6: XPS dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$ suportados em alumina e preparados por cada um dos três métodos de síntese (método de impregnação seca, método poliol e método de copreciptação) antes e após a reação. 98

Figura 4.7: XPS pré-reação dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$ suportados em sílica, titânia e zircônia através do método poliol. Os resultados se mostraram consistentes com os dos catalisadores suportados em alumina. 101

Figura 4.8: Fotomicrografia dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$: (A) Titânia, (B) Sílica, (C) Zircônia e (D, E e F) Alumina (através do método poliol, impregnação seca e coprecipitação respectivamente). 106

Figura 4.9: Frequências de turnover (TOF) calculadas em função das energias de ligação do carbono e oxigênio para a formação de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, juntamente com o mapa de seletividade.. 109

Figura 4.10: Seletividade para etanol. 110

Figura 4.11: Catalisadores Co-Cu em diferentes razões molares. Condições experimentais: proporção molar de H_2/CO = 2:1, vazão de 30mL/min, temperatura de 250 °C, 20 bar e tempo de 9h..... 112

Figura 4.12: Atividade em função do tempo para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca)..... 116

Figura 4.13: Seletividade e conversão dos catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca) a velocidade espacial constante..... 117

Figura 4.14: Atividade em função do tempo para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca)..... 120

Figura 4.15: Seletividade e conversão dos catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca) a velocidade espacial constante..... 120

Figura 4.16: Atividade em função do tempo para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia)..... 123

Figura 4.17: Seletividade e conversão dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia)..... 123

Figura 4.18: Atividade em função do tempo para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia)..... 126

Figura 4.19: Seletividade e conversão dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia)..... 127

Figura 4.20: Catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ testado a 250 °C, 40 bar e 2:1 H_2:CO, sob diferentes velocidades espaciais..... 129

Figura 4.21: Catalisadores à base de Co-Cu reportados na literatura..... 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição do gás natural bruto em alguns países. Fonte: [64]. 23

Tabela 2.2: : Especificações para o gás natural comercializado no Brasil. Fonte: [67].24

Tabela 2.3: Composição típica do gás de síntese. Fonte: [79]. 33

Tabela 2.4: Características dos combustíveis quimicamente puros. Fonte: [11]. 40

Tabela 2.5: Valores efetivos dos oxigenados que podem ser adicionados à gasolina. Fonte: [11]. 40

Tabela 2.6: Seletividade típica para vários catalisadores de hidrogenação de CO. Fonte: [118]..... 47

Tabela 3.1: Condições experimentais do catalisador $Co_{2,5}Cu$ 74

Tabela 3.2: Compostos utilizados na calibração. 85

Tabela 3.3: Condições de análise cromatográfica. 86

Tabela 4.1: Composição elementar de metal dos catalisadores determinado por MET-EDS. 91

Tabela 4.2: Quantificação das regiões Co 2p e Cu 2p para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados em alumina e sintetizados por cada um dos três métodos de síntese.. 99

Tabela 4.3: Quantificação das regiões Co 2p e Cu 2p pré e pós-reação para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados em sílica, titânia e zircônia e sintetizados pelo método poliol.. 102

Tabela 4.4: Propriedades Texturais dos Catalisadores. 103

Tabela 4.5: Resultados de reação para hidrogenação de CO em catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca).. 121

Tabela 4.6: Resultados de reação para hidrogenação de CO em catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia).. 128

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
1.1 Justificativa 16
1.2 Objetivos 18
1.3 Estrutura do trabalho 19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
2.1 Gás Natural (GN) 20
2.1.1 Conceituação 20
2.1.2 Composição do GN 22
2.1.3 Reservas de GN 24
2.1.4 O Mercado de GN 26
2.1.5 Produção e Aplicações do GN 28
2.2 Gás de Síntese (Syngas) 31
2.2.1 Tecnologias de Produção do Gás de Síntese 33
2.2.1.1 Reforma com Vapor 34
2.2.1.2 Reforma com CO_2 36
2.2.1.3 Reforma Autotérmica 37
2.3 Álcoois como Combustíveis Alternativos. 39
2.3.1 Produção de Álcool 41
2.4 Conversão Catalílica do Gás de Síntese à Álcoois de Cadeia Longa 43
2.4.1 Perspectiva Histórica 43
2.4.2 Síntese de Álcoois de Cadeia Longa 45
2.4.3 Sistema Catalítico para a Hidrogenação do CO 46
2.4.4 Mecanismo de Reação para a Hidrogenação do CO 50
2.4.5 Critérios de escolha dos catalisadores para a síntese de álcoois de cadeia longa através da hidrogenação do CO. 53
2.4.5.1 Seleção dos Catalisadores para a Síntese de Álcoois de Cadeia Longa... 54
2.4.5.1.1 Catalisadores à base de Rh 55
2.4.5.1.2 Catalisadores para a Síntese de Metanol Modificados 57
2.4.5.1.3 Catalisadores de Fischer-Tropsch Modificados 59
2.4.5.1.4 Catalisadores à Base de Mo 61
2.4.6 Catalisadores Bimetálicos 63
2.4.7 Preparação dos Catalisadores para a síntese de álcoois de cadeia longa.... 69
2.4.8 Considerações Finais 70
3 METODOLOGIA 71
3.1 Catalisadores 71
3.2 Preparo dos Catalisadores 72
3.2.1 Síntese das nanopartículas de Co-Cu pelo Método Poliol 72
3.2.2 Método de Impregnação Seca 74
3.2.3 Método de Coprecipitação 75
3.3 Caracterização dos Catalisadores 77

3.3.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) 77
3.3.2 Análise Textural 78
3.3.3 Difração de Raios-X (DRX) 79
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 80
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). 82
3.4 Testes Catalíticos 83
3.5 Análise Quantitativa 84

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 87
4.1 Microscopia Eletrônica de Trasmissão (MET) 87
4.2 Difração de Raios X (DRX) 92
4.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) 96
4.4 Análise Textural 102
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 104
4.6 Desempenho Catalítico 107
4.6.1 Estratégia para a escolha do catalisador metálico 107
4.6.2 Seleção da Razão Molar de Cobalto e Cobre 110
4.6.3 Reações de Hidrogenação de CO sobre Catalisadores $Co_{2,5}Cu$ para Produção de Álcoois de Cadeia Longa 115
4.6.3.1 Efeito da Metodologia de Síntese no Desempenho dos Catalisadores.... 115
4.6.3.2 Efeito dos Suportes nos Catalisadores Sintetizados pelo Método Poliol.... 122
4.6.4 Considerações finais e Perspectivas 130

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 133

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 137

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

A demanda mundial por energia limpa está crescendo, e a procura por estratégias de mitigação dos impactos ambientais, provocados principalmente pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa, leva o mundo a orientar-se para uma economia de baixo carbono e impor legislações de ar limpo cada vez mais rigorosas [1].

Entre os esforços para descarbonizar a economia, vislumbra-se um maior aproveitamento do Gás Natural (GN) [2]. Apesar de o petróleo ser ainda o principal componente da oferta interna de energia mundial (32%), o GN vem adquirindo posição estratégica no mundo, com participação de 22% e essa demanda global pode aumentar mais de 50% em 2040. Particularmente, a significativa descoberta e exploração das reservas de gás não convencional de xisto na América do norte, Austrália e China devem acelerar este processo e esta tendência pode perdurar por várias décadas [3].

Dentre os combustíveis fósseis, o GN destaca-se pelo apelo ambiental [4]. Esse energético apresenta vantagens de menor poluição em relação à gasolina, óleos combustíveis e derivados do craqueamento do petróleo e carvão, pois emite cerca de 50% menos CO_2 do que o carvão e 40% menos do que o petróleo, além de apresentar emissão zero de particulados, o que o torna um substituto em potencial de outras fontes de energia de origem fóssil, garantindo um papel relevante na transição para uma economia de baixo carbono [5]. Sendo assim, o GN deve ser visto como um instrumento de convergência entre geração de energia e crescimento econômico sustentável [6; 7; 8].

O aumento das reservas de GN não aproveitáveis com a utilização de tecnologias tradicionais de transporte (gasodutos) e o desenvolvimento de nichos de mercado para a comercialização de combustíveis sintéticos, em função da legislação ambiental imposta pelos orgãos controladores da queima do gás natural, impulsionam o interesse das empresas, em particular da indústria petrolífera de se

buscar alternativas que conciliem o avanço tecnológico ao desenvolvimento sustentável. Assim, a busca por um combustível que viabilize o vasto potencial econômico e energético de milhões de metros cúbicos de gás natural não aproveitado se torna necessária.

Nessa conjuntura a tecnologia *"Gas-to-Liquid"* (GTL) representa uma estratégia tecnológica promissora que pode responder às novas exigências ambientais a que estão sujeitas a indústria de petróleo e gás, além de apresentar uma alternativa para a monetização do gás, que permite que os países produtores de gás se expandam e diversifiquem seus mercados de combustíveis [9]. Ao se converter o gás de síntese (mistura majoritária de CO e H_2), produzido principalmente a partir do gás natural, em álcoois de cadeia longa (álcoois com dois carbonos ou mais), a tecnologia GTL gera uma rota altamente atrativa para produção de combustíveis sintéticos destinados ao transporte, tais como: o etanol, aditivos de combustível e/ou outros compostos químicos de elevado valor agregado como medicamentos, cosméticos e poliéster cujos mercados são globais [10; 11].

A síntese de álcoois de cadeia longa assemelha-se às sínteses de metanol, de Fischer-Tropsch (F-T) e de amônia, na medida em que tanto a estequiometria como a natureza exotérmica da reação determinam que o catalisador deve ser operado em altas pressões e baixas temperaturas. No entanto, ao contrário da síntese de metanol sobre os catalisadores à base de cobre [12; 13; 14; 15; 16] e dos hidrocarbonetos de cadeia longa sintetizados sobre os catalisadores de Fischer-Tropsch [17; 18], ainda não existe um catalisador comercialmente viável que produza seletivamente álcoois de cadeia longa a partir do gás de síntese, apesar de sua investigação ter se iniciado nos anos 80 [19; 20; 21; 22; 23].

Até o momento diferentes classes de catalisadores foram estudadas quanto a seletividade à álcoois de cadeia longa [24], incluindo: (a) catalisadores à base de ródio (Rh) [25; 26; 27; 28], (b) catalisadores para a síntese de metanol modificados [29; 30], (c) catalisadores de Fischer-Tropsch modificados [19; 23; 31; 32] e (d) catalisadores à base de molibdênio (Mo) [33; 34; 35].

Dentre os catalisadores mais seletivos à álcoois de cadeia longa estão os catalisadores bimetálicos à base de cobalto-cobre (Co-Cu), estes foram primeiramente desenvolvidos e patenteados pelo Institut Français du Pétrole (IFP) [36; 37; 38] e vem sendo investigados mais de perto na literatura recente [39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48; 49]. As ligas metálicas mais ricas em cobalto (entre 3:1 e 2:1 de Co:Cu) se

mostraram mais ativas e seletivas, em contra partida os catalisadores foram mais propensos a segregação [50]. Tradicionalmente, estes catalisadores são sintetizados através das técnicas de impregnação seca ou coprecipitação de sais metálicos, entretanto a síntese de nanopartículas mostrou proporcionar um melhor controle sobre a formação tanto das nanopartículas quanto da liga metálica [42; 51].

Uma possível rota para síntese de nanopartículas é o método poliol, que tem sido usado para criar uma ampla gama de ligas metálicas com composição controlada e monodispersa [52; 53; 54; 55; 56]. Esta técnica de síntese envolve a dissolução e subsequentemente redução dos sais metálicos em um poliol de ponto de ebulição elevado utilizando um polímero estabilizador para controlar o crescimento. A síntese através do método poliol simplifica outras técnicas semelhantes, uma vez que o poliol atua tanto como solvente quanto como agente redutor, dispensando a necessidade de se adicionar outros redutores mais fortes.

Tendo em vista a relevância do tema em questão, a motivação para o desenvolvimento e condução desta tese de doutorado consistiu em estudar a hidrogenação do CO através de nanopartículas de Co-Cu para a produção de álcoois de cadeia longa. Uma série de catalisadores bimetálicos à base de Co-Cu suportados em diferentes óxidos metálicos foram sintetizados pelos métodos de poliol, impregnação seca e coprecipitação. Os catalisadores preparados foram caracterizados por uma variedade de técnicas incluindo, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. O desempenho dos catalisadores para a hidrogenação do CO em álcoois de cadeia longa foi avaliado em um reator de leito fixo e as correlações entre o método de síntese, a estrutura do catalisador, o suporte e a atividade catalítica foram discutidas.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta tese de doutorado consistiu no estudo do processo de hidrogenação do monóxido de carbono (gás de síntese obtido principalmente a partir do gás natural), em álcoois de cadeia longa (álcoois C_2+), através de catalisadores à base de nanopartículas bimetálicas de cobalto-cobre.

Dentre os objetivos específicos destacam-se:

- Sintetizar as nanopartículas de Co-Cu em diferentes proporções metálicas e suportes (alumina, sílica, titânia, zircônia) e variando-se os métodos de preparação dos catalisadores (método poliol, copreciptação e impregnação seca).
- Caracterizar os catalisadores para o monitoramento dos métodos de preparação e identificação das mudanças ocorridas durante o uso do catalisador.
- Testar os catalisadores sintetizados nas reações de hidrogenação de CO para produção de álcoois de cadeia longa e avaliar a influência de variáveis como: proporção metálica, método de síntese, suporte, pressão e desativação dos catalisadores nas condições experimentais empregadas.

1.3 Estrutura do trabalho

No capítulo 2 é apresentado o estado da arte, com uma abordagem geral do cenário energético atual voltado para o gás natural e a tecnologia de produção do gás de síntese, bem como o detalhamento da síntese de álcoois de cadeia longa a partir do gás de síntese, com os principais mecanismos propostos, produtos, catalisadores e todas as particularidades reportadas na literatura.

O capítulo 3 traz a metodologia experimental empregada neste trabalho para a síntese e caracterização dos catalisadores, assim como os testes reacionais realizados.

A discussão dos resultados será apresentada no capítulo 4, o capítulos 5 mostra as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros e o capítulo 6 traz as referências bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gás Natural (GN)

O interesse pelo gás natural está diretamente relacionado à busca por fontes energéticas diversificadas e alternativas ao petróleo, para suprir as demandas necessárias à continuidade do desenvolvimento econômico e social. Haja vista a necessidade de reduzir os problemas associados à queima de combustíveis fósseis, fundamentalmente o petróleo e o carvão, principais fontes de emissão de CO_2. O gás natural surge como um combustível de transição dos combustíveis fósseis para os renováveis, por ser considerado, dentre os combustíveis fósseis, o mais limpo e menos intensivo em carbono [57].

No século XX, a partir dos anos 80, seu consumo entrou em franca expansão e o gás natural transformou-se na fonte de energia de origem fóssil a registrar maior crescimento no mundo. Uma posição que detém até hoje e que deverá manter no médio prazo [58].

O gás natural por estar no estado gasoso, em condições ambientes, possui uma eficiência na queima superior à do óleo combustível, gasolina e diesel. Verifica-se que a eliminação de gases e partículas na sua combustão é menor que aquela relativa à queima de combustíveis mais pesados, o que contribui, em última análise, para uma redução na emissão de gases e partículas para a atmosfera [59; 60].

2.1.1 Conceituação

No contexto legal, através da definição estabelecida na Lei nº 9.478/97, Gás Natural (GN) ou Gás é todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros [61].

O gás natural é um combustível fóssil, não renovável, encontrado em reservatórios subterrâneos tanto em terra quanto em mar. Sua composição se dá por uma mistura variada de hidrocarbonetos leves e gasosos, com preponderância das moléculas de metano (CH_4), podendo conter também, em menores quantidades,

os gases etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), entre outros [62]. Porém, deve-se ressaltar que a sua composição apresenta variabilidade conforme sua origem geológica.

O GN possui origem semelhante à do carvão e do óleo. É resultado do lento processo de decomposição de vegetais e animais em ambiente com pouco oxigênio e condições de elevadas temperatura e pressão [57]. Os processos naturais de formação envolvem a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias, a degradação da matéria orgânica e do carvão em temperatura e pressão elevadas e a alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos. Geralmente apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre [63].

Com relação a sua origem, o GN pode ser dividido em duas categorias: gás associado e o gás não associado (Figura 2.1). O gás associado ocorre quando há a predominância do petróleo na exploração da jazida, sendo o gás separado durante o processo de produção, passando este a ser considerado um coproduto. Já o gás não associado é obtido em extensas quantidades diretamente do reservatório, sendo pequena a parcela de produção de petróleo, justificando-se comercialmente apenas para a produção do gás natural. O gás natural produzido no Brasil é predominantemente de origem associado ao petróleo e se destina a diversos mercados de consumo, sendo os principais, a geração de energia termelétrica e os segmentos industriais [61]. O GN pode ainda ser denominado como gás úmido, quando frações líquidas de hidrocarbonetos comercialmente recuperáveis estão presentes, e de gás seco, quando se tem a fração líquida retida depois de tratado na Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) [64].

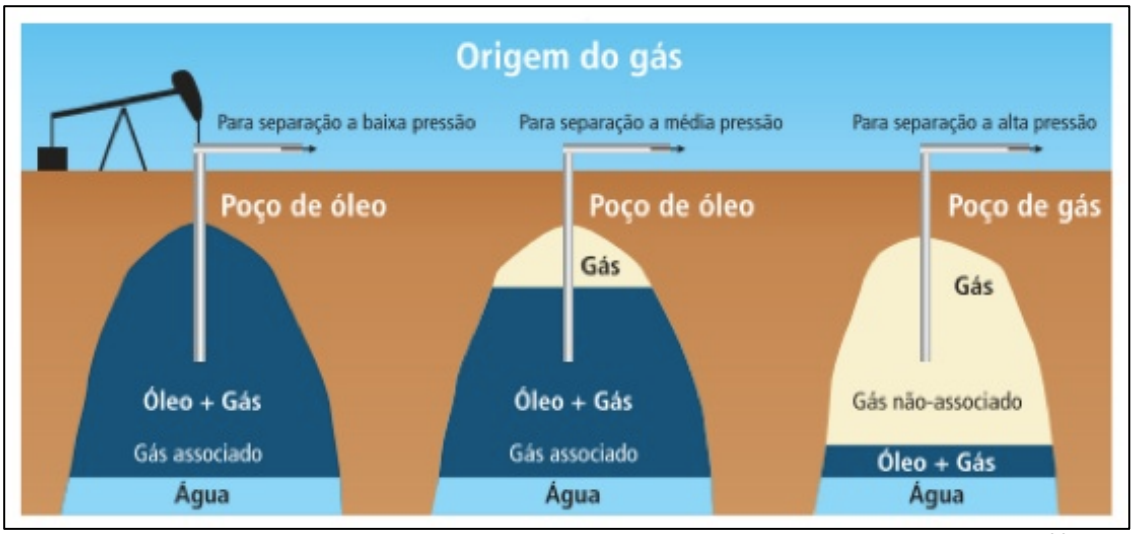


Figura 2.1: Classificação do gás natural quanto a sua origem. Fonte: [63].

2.1.2 Composição do GN

A composição do GN pode variar de campo para campo pelo fato de estar associado ou não ao petróleo e também por ter sido processado em unidades industriais. O GN como encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente preponderante é o metano (CH_4). O gás natural não associado apresenta os maiores teores desse hidrocarboneto, enquanto que o gás natural associado apresenta proporções mais significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados [65].

Além dos hidrocarbonetos, fazem parte da sua composição outros componentes, tais como o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), gás sulfídrico (H_2S), água (H_2O), ácido clorídrico (HCl), metanol e algumas impurezas mecânicas. A presença e proporção destes elementos dependem fundamentalmente da localização do reservatório, ou seja, se este se encontra em terra ou no mar, da sua condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou, da geologia do solo, do tipo de rocha onde se encontra o reservatório, entre outros fatores.

A Tabela 2.1 exemplifica a diversidade e a variabilidade da composição do GN Bruto, bem como a predominância do gás metano (na maioria dos casos excede 70%), seguido pelo etano e restando em média 15% de outros hidrocarbonetos e impurezas [64].

Tabela 2.1: Composição do gás natural bruto em alguns países. Fonte: [64].

Origem	Composição em % Volume						Densidade	Poder Calorífico superior (M J/ Nm^2)
País/Campo	**Metano (CH_4)**	**Etano (C_2H_6)**	**Propano (C_3H_8)**	**C_4 e maiores**	**CO_2**	**N_2**		
USA/Panh.	81,8	5,6	3,4	2.2	0,1	6,9	-	42,7
USA/Ashlaw	75,0	24,0	-	-	-	1,0	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanhã	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,870	52,3
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	-	46,2
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,7
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5	0,607	38,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
BRASIL								
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2	0,615	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,0	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,2	0,664	38,54
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,6	0,664	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,06	1,5	-	52,4

Apesar desta variabilidade na composição, são parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do GN: O seu teor de enxofre total, o teor de gás sulfídrico, o teor de gás carbônico, o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água, o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos e o poder calorífico [66].

Na Tabela 2.2 apresentam-se as normas para a especificação do GN a ser comercializado no Brasil, estas são igualmente aplicáveis às fases de produção, de transporte e de distribuição e são determinadas pela Agência Nacional do Petróleo – ANP pela Resolução ANP nº 16/2008 [67].

Tabela 2.2: : Especificações para o gás natural comercializado no Brasil. Fonte: [67].

Característica	Unidade	Limite			Método		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul	NBR	ASTM D	ISO
Poder Calorífico Superior (PCS)	KJ/m^3	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000		15213	3588	6976
Índice de Wobbe	KJ/m^3	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500		15213	--	6976
Metano, mín	%mol.	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx	%mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano máx.	%mol.	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butano e mais pesados, máx.	%mol.	1,5	3,0		14903	1945	6974
Oxigênio, máx. (O_2)	%mol.	0,8	0,5		14903	1945	6974
Teor Máximo de Inertes (N_2 + CO_2)	%mol.	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974
CO_2, máx.	%mol.	3,0			14903	1945	6974
Enxofre total, máx.	mg/m^3	70			--	5504	6326-3
Gás sulfrídrico, máx. (H_2S)	mg/m^3	10	13	10	--	5504	6326-3
Ponto de orvalho de água à 1 atm, máx.	^oC	-39	-39	-45	--	5454	6327
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPA, máx.	^oC	15	15	0	--	--	6570
Mercúrio, máx.	$\mu g/m^3$	anotar			--	--	6978-1

2.1.3 Reservas de GN

Atualmente, as reservas provadas de gás natural se distribuem por todos os continentes. Em 2016, essas reservas somaram 186,6 trilhões de m^3. No ranking de países com as maiores reservas provadas, o primeiro lugar foi ocupado pelo Irã, com 33,5 trilhões de m^3 (18% do total mundial), em seguida vieram Rússia, com 32,3

trilhões de m^3 (17,3% do total) e Catar, com 24,3 trilhões de m^3 (13%) juntos, esses três países reuniram 48,3% das reservas globais de gás natural. Dentre as regiões, a maior parte das reservas provadas se concentrou no Oriente Médio, somando 79,4 trilhões de m^3 (42,5% do total), seguidas da Europa e Eurásia, com 56,7 trilhões de m^3 (30,4% do total). A região Ásia-Pacífico com 17,5 trilhões de m^3 (9,4% do total), registrou crescimento de 8,4% em suas reservas de gás natural. Por sua vez, as reservas da África cresceram apenas 0,1%, totalizando 14,3 trilhões de m^3 (7,6% do total). Na América do Norte, as reservas mantiveram-se estáveis, totalizando 11,1 trilhões de m^3 (6% do total). Por fim, as Américas Central e do Sul registraram queda de 1% no volume de suas reservas, que totalizaram 7,6 trilhões de m^3 (4,1% do total). A distribuição das reservas provadas é apresentada na Figura 2.2.

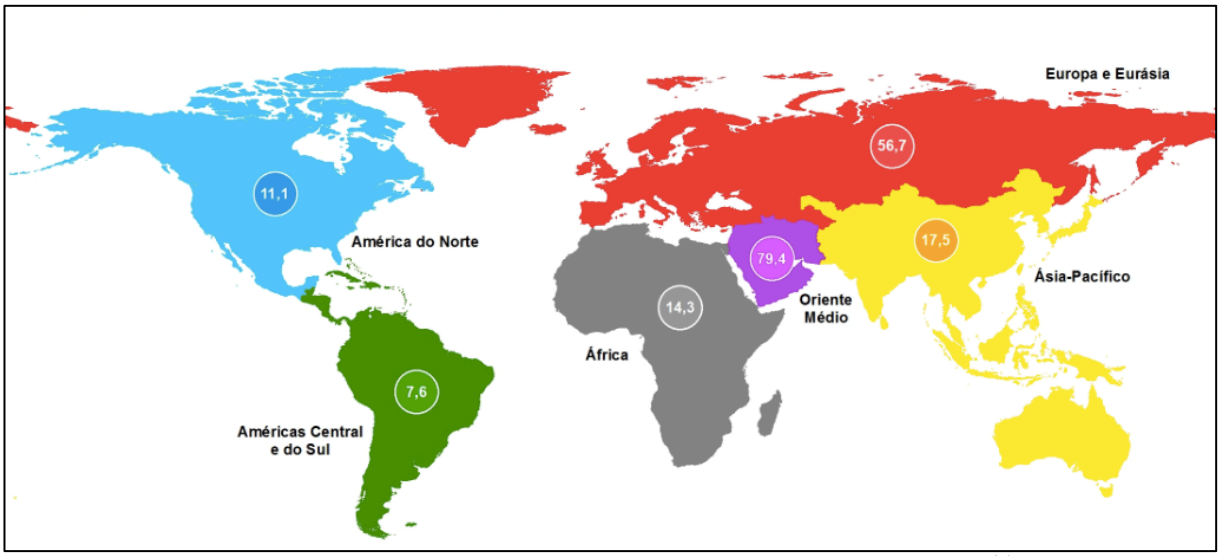


Figura 2.2: Reservas mundiais provadas de GN. Fonte: [61].

O Brasil se encontra na 33ª colocação no ranking das maiores reservas provadas de gás natural e registraram um volume de 377,4 bilhões de m^3. O Rio de Janeiro, estado com maior participação nestas reservas, concentrou 61,2% do volume nacional, seguido por São Paulo, cujas reservas corresponderam a 10,4% das reservas provadas nacionais. A distribuição percentual das reservas provadas de gás natural, segundo unidades da Federação pode ser melhor observada na Figura 2.3.

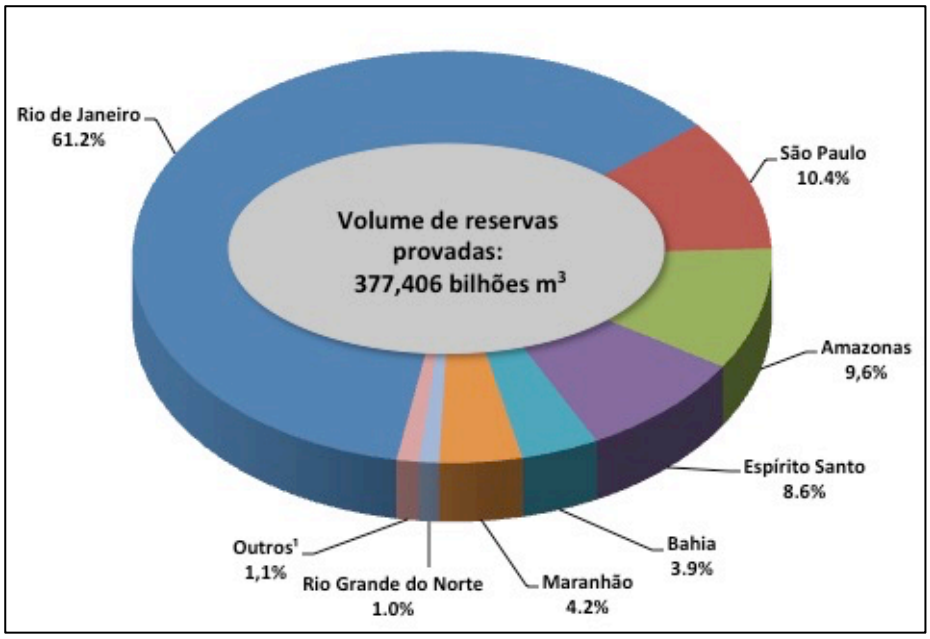


Figura 2.3: Distribuição percentual das reservas provadas de gás natural, segundo unidades da Federação. Fonte: [61].

2.1.4 O Mercado de GN

De forma geral, pode-se dizer que o mercado de gás natural é recente. A inserção deste energético como atividade econômica no cenário mundial se deu no início do século XX, desenvolvendo-se irregularmente nas diversas regiões do planeta [58]. Já o uso do gás natural como fonte de suprimento energético se deu principalmente a partir dos choques do petróleo, ocorridos nos anos de 1973 e 1979, caracterizados pela elevação dos preços provocada pela Organização dos Países Exportadores do Petróleo (OPEP), que levou as grandes potências consumidoras a diversificarem seus suprimentos de energia [68]. Esses eventos alertaram sobre a necessidade da pluralização das fontes energéticas, a fim de diminuir a vulnerabilidade dos países associada a choques de oferta de petróleo, conjuntura esta que, entre outros, impulsionou o uso de hidrocarbonetos gasosos.

Nos últimos 43 anos, as matrizes energéticas do Brasil e de outros blocos do mundo apresentaram significativas alterações estruturais. No Brasil, houve forte aumento na participação da energia hidráulica, da bioenergia líquida e do gás natural. No bloco da OCDE, houve forte incremento da energia nuclear, e a seguir,

do gás natural. Em “Outros” países, houve forte incremento do carvão mineral e do gás natural. O ponto comum entre o Brasil e o mundo foi o incremento do gás natural [58].

A redução de 17 pontos percentuais do petróleo e derivados na matriz energética da OCDE, entre 1973 e 2016 reflete o esforço de substituição desses produtos, decorrente principalmente dos choques nos preços de petróleo, ocorridos em 1973 (de US$ 3 o barril para US$ 12), em 1979 (de US$ 12 para US$ 40), e a partir de 1998, quando teve início um novo ciclo de aumentos. Já em 2016, se observou alguma reversão de tendência, em razão da retração nos preços de petróleo. A Figura 2.4 ilustra a oferta interna de energia no Brasil e no Mundo [58].

Fonte	Brasil		OCDE		Outros		Mundo	
	1973	2016	1973	2016	1973	2016	1973	2016
Derivados de Petróleo	45,6	36,5	52,6	35,6	29,9	25,5	46,1	31,5
Gás Natural	0,4	12,3	18,9	25,6	12,9	21,2	16,0	22,1
Carvão Mineral	3,2	5,5	22,6	18,9	31,1	34,3	24,6	27,0
Urânio	0	1,5	1,3	9,9	0,2	2,0	0,9	4,9
Hidro	6,1	12,6	2,1	2,3	1,2	2,5	1,8	2,6
Outras não Renováveis	0	0,7	0	0,5	0	0,1	0	0,3
Outras Renováveis	44,8	30,9	2,5	7,1	24,7	14,5	10,6	11,7
Biomassa Sólida	*44,3*	*23,8*	*2,4*	*4,2*	*24,7*	*13,1*	*10,5*	*9,6*
Biomassa Líquida	*0,5*	*6,1*	*0*	*0,94*	*0*	*0,13*	*0*	*0,55*
Eólica	*0*	*1,00*	*0*	*0,86*	*0*	*0,31*	*0*	*0,52*
Solar	*0*	*0,0008*	*0*	*0,46*	*0*	*0,41*	*0*	*0,41*
Geotérmica	*0*	*0*	*0,16*	*0,64*	*0*	*0,48*	*0,1*	*0,52*
Total (%)	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
dos quais renováveis	*50,8*	*43,5*	*4,6*	*9,5*	*26,0*	*16,9*	*12,5*	*14,2*
Total - Mtep	**82,2**	**288,3**	**3.741**	**5.205**	**2.105**	**8.056**	**6.109**	**13.926**
% do mundo	*1,3*	*2,1*	*61,2*	*37,4*	*34,5*	*57,9*		

Figura 2.4: Oferta Interna de Energia no Brasil e Mundo. Fonte: [58].

A expansão do mercado de gás natural se deve muito à melhoria nas cotações deste energético. As grandes reservas de gás não convencional (gás de xisto) nos EUA e Canadá tornaram atrativos os preços desse insumo, de forma a dar início à transição de uma economia do petróleo para uma economia de energias sustentáveis, mudança essa que no Brasil está apoiada sobre as descobertas do Pré-Sal [69].

No que tange à oferta de gás natural, o Brasil encontra-se em uma posição privilegiada e caminha para um cenário potencial na produção de gás natural. As recentes descobertas na área do pré-sal deverão conduzir o país a uma posição relevante no mercado internacional, podendo inclusive se deparar com um mercado

insuficiente para absorver todo o gás produzido. A projeção da matriz energética brasileira para 2024 estima um aumento no consumo final de GN com volume de 77 milhões de m^3 por dia conforme observado na Figura 2.5 [70].

Ano	Norte	Nordeste	Sul	Sudeste	Centro-Oeste	Brasil
	mil m³ por dia					
2015	271	11.117	6.363	36.446	231	54.428
2019	386	12.683	6.718	38.562	1.811	60.159
2024	461	13.972	8.459	51.134	3.011	77.037
Período	**Variação no período (mil m³ por dia)**					
2014-2024	202	3.369	2.892	15.702	2.796	24.961
Período	**Variação (% a.a.)**					
2014-2019	8,4	3,6	3,8	1,7	53,1	2,9
2019-2024	3,6	2,0	4,7	5,8	10,7	5,1
2014-2024	6,0	2,8	4,3	3,7	30,2	4,0

Figura 2.5: Consumo Final de Gás Natural: Brasil e Regiões. Fonte: [70].

2.1.5 Produção e Aplicações do GN

Segundo o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [61], em 2016 o Brasil estava na 31ª posição no ranking mundial de produtores de gás natural. A produção obteve acréscimo importante de 7,9%, totalizando 37,9 bilhões de m^3 em 2016. Nos últimos 10 anos, a produção nacional de gás natural apresentou crescimento médio de 8,5% ao ano e acumulado de 108,7%. O Rio de Janeiro continuou liderando a produção, com 15,7 bilhões de m^3 (55,2% do total de gás associado produzido). A produção no pré-sal teve novo salto em 2016, atingindo 14,5 bilhões de m^3, após alta de 36,2% em relação ao ano anterior.

A produção de gás natural vem demonstrando claramente um crescimento acentuado com o passar dos anos, consequentemente, vislumbra-se o seu maior e melhor aproveitamento. Essa evolução na produção pode ser verificada na Figura 2.6.

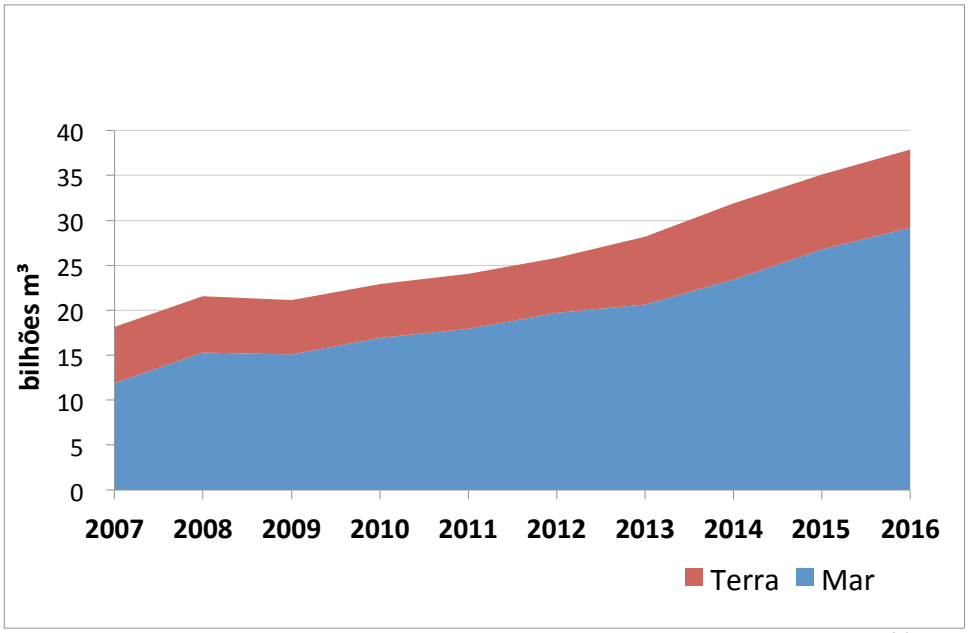


Figura 2.6: Evolução da Produção de Gás Natural. Fonte: [61].

Em linhas gerais, a cadeia produtiva do gás natural envolve seis etapas interligadas. A primeira é a exploração, cujo foco é a possibilidade de ocorrência ou não do gás natural, consiste no reconhecimento e estudo das formações propícias ao acúmulo de petróleo e/ou gás natural, comprovadas através da perfuração dos poços. A segunda é a explotação, que consiste na instalação da infraestrutura necessária à operação do poço e às atividades de perfuração, completação e recompletação de poços (colocação das cabeças de vedação, válvulas, comandos remotos e demais acessórios que permitirão a produção). A terceira é a produção, processamento em campo (para separação do petróleo em caso de o gás ser associado) e o transporte até a base de armazenamento. A quarta é o processamento, na qual se retiram as frações pesadas e se realiza a compressão do gás para a terra ou para a estação de tratamento. A quinta é o transporte e armazenamento (esta última não existe no Brasil, mas é comum em países de clima frio, de modo a formar um estoque regulador para o inverno). E, finalmente, há a distribuição, geralmente realizada através de gasodutos, levando o produto final aos consumidores residencial, comercial, industrial ou automotivo [71].

A versatilidade é a principal característica do GN. Este energético pode ser utilizado tanto na geração de energia elétrica, quanto em motores de combustão do setor de transportes, na produção de chamas (como substituto ao gás liquefeito de

petróleo, GLP), calor e vapor. Sendo assim, depois de tratado e processado sua aplicação é possível em todos os setores da economia: indústria, comércio, serviços e residências.

O GN também pode ser utilizado na própria indústria gasífera e petroleira, na qual uma parte do gás associado, retirado do poço de petróleo, é reinjetada para manter a pressão do reservatório e aumentar a recuperação do óleo.

Nos países de clima frio, seu uso residencial e comercial é predominantemente para aquecimento ambiental. Já no Brasil, seu uso é quase exclusivo em cocção de alimentos e no aquecimento de água. Na indústria, o GN é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço. Na área de transportes, é utilizado em ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o álcool.

No Brasil, a sua utilização para produção de energia tem aumentado consideravelmente nos últimos anos desde a última década. As prioridades definidas pelo Governo Federal quanto à utilização do gás natural contemplam a reinjeção nos poços de produção de petróleo, uso como matéria-prima na indústria petroquímica e de fertilizantes e a substituição de gás liquefeito de petróleo (GLP) e nafta. [72] Com o esgotamento dos melhores potenciais hidráulicos do país e a construção do gasoduto Bolívia-Brasil, o gás natural tornou-se uma escolha importante para a imprescindível ampliação da competência de geração de energia elétrica [71].

Outra possibilidade relevante para aplicação deste recurso natural seria o processo de transformação do gás natural através da tecnologia "*Gas to Liquid*" (GTL). Esta tecnologia consiste na conversão do gás natural em gás de síntese, através de reações denominadas por reformas. O gás de síntese pode então ser convertido em álcoois de cadeia longa. Esta é uma rota altamente atrativa para a produção de combustíveis sintéticos e será o assunto base desta tese.

2.2 Gás de Síntese (Syngas)

O gás de síntese ou "syngas" é o termo utilizado para descrever a mistura composta majoritariamente de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) em diferentes relações molares.

O surgimento do syngas ocorreu no início do século 20. Os primeiros estudos realizados por Sabatier & Senderens remontam ao ano de 1902, com a síntese do metano através da hidrogenação do CO utilizando-se catalisadores de níquel. Em 1910 se deu a descoberta da síntese da amônia (NH_3). Entretanto é inquestionável que a aplicação mais relevante dessa mistura foi através dos trabalhos de Fischer & Tropsch (1923) na Alemanha durante o período que antecedeu a Segunda Guerra Mundial, onde o gás de síntese foi utilizado como matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular, através de catalisadores à base de Ferro e Cobalto. Em seguida se deu a descoberta da síntese de metanol e álcoois de cadeia longa [73; 74; 75; 76].

O gás de síntese é atualmente visto como uma das matérias-primas mais versáteis, o que o coloca como um recurso intermediário crucial e indispensável nas indústrias de química, petróleo e energia. Eles são blocos de construção importantes tanto para a produção de produtos químicos quanto para fontes de H_2 e CO puros [77].

Fundamentalmente, ao se empregar um catalisador adequado, se direciona a reação para o produto final que se deseja como exemplo o etanol, metanol, diesel, dimetil éter, gasolina, amônia, polímeros e ácido acético. A gama de produtos oriundos da conversão catalítica do gás de síntese é realmente extensa, contudo a disponibilidade e a flexibilidade dos precursores são a chave para as aplicações atuais e futuras do gás de síntese e de seus produtos. A Figura 2.7 apresenta algumas das aplicações do gás de síntese [73].

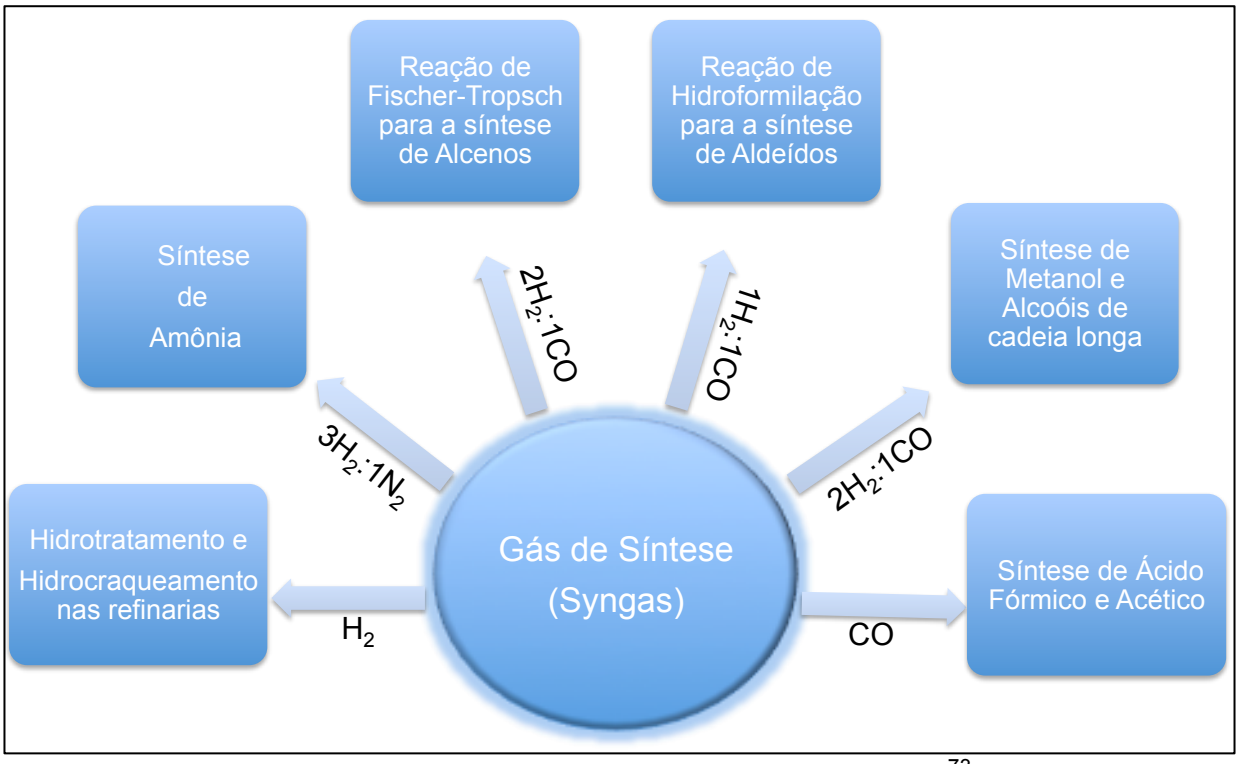


Figura 2.7: Aplicações do gás de Síntese. Fonte: [73]

Apesar de o gás de síntese ser considerado uma mistura composta principalmente por H_2 e CO, combinações diferentes de H_2, CO, CH_4, CO_2, N_2 , além de compostos à base de Si, N, S, e impurezas são conhecidos por existir em misturas reais utilizadas na indústria e também devem ser considerados, uma vez que estudos apontam que essas impurezas têm o potencial de alterar drasticamente a reatividade e os caminhos cinéticos químicos dominantes do processo de oxidação do gás de síntese [78; 79].

Esta variação na composição real típica do gás de síntese para aplicações industriais é detalhada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Composição típica do gás de síntese. Fonte: [79].

Componente	Volume (%)
H_2	25-30
CO	30-60
CO_2	5-15
H_2O	2-30
CH_4	0-5
N_2	0-4
Ar,N_2, H_2S,COS, NH_3	0-1
Traços de Impurezas (Fe,Cl,Si-espécies, metais, etc.)	<100ppm

2.2.1 Tecnologias de Produção do Gás de Síntese

Em princípio, o gás de síntese pode ser produzido a partir de qualquer matéria-prima de hidrocarboneto e até mesmo a partir de resíduos orgânicos, de modo que as fontes são ubíquas na natureza. Isto é refletido na literatura, que cita a produção de gás de síntese a partir de uma ampla variedade de materiais que incluem o gás natural, gás de xisto, biomassa, nafta, óleo residual, coque de petróleo e carvão [77; 80; 81; 82; 83; 84].

Apesar do gás de síntese poder ser produzido a partir de qualquer matéria-prima baseada em carbono, no contexto das aplicações da tecnologia GTL, o gás natural, mais especificamente, o gás natural de baixo valor, ainda é a matéria-prima predominante [77].

Assim, o foco da GTL tem sido em grande parte associado, as chamadas reservas de gás encalhadas ou remotamente localizadas e das maiores reservas de gás que atualmente não estão sendo economicamente exploradas. Além disto, a reforma do metano é muito mais eficiente do que a gaseificação do carvão, estima-se que os investimentos custam cerca de 1/3 de uma planta baseada no carvão, por conta do menor teor de hidrogênio presente neste. Em grande parte, isso é um reflexo dos altos custos de investimento dos processos de GTL, que na ausência de circunstâncias especiais, exigem uma substância baixa ou, ainda melhor, de valor

negativo, para obter uma economia geral atrativa. O óleo residual de baixa qualidade ou o coque pode, obviamente, ter um valor baixo ou mesmo negativo. No entanto, a conversão de tais matérias-primas através da gaseificação implica em um maior investimento de capital, em parte devido aos custos associados ao manuseio de materiais, remoção de fuligem, resfriamento e purificação do gás de síntese [80].

Em plantas GTL baseadas em gás natural a produção do gás de síntese representa cerca de 60% do investimento. Portanto, há um grande interesse na otimização dessa etapa do processo, a fim de se reduzir os custos finais [76].

As moléculas de metano (CH_4) representam mais de 80% da composição do gás natural. Apesar de apresentarem grande estabilidade termodinâmica, elas reagem satisfatoriamente com vapor d'água, dióxido de carbono e oxigênio, através de reações de reforma catalisadas. Nas três, são obtidas misturas de teores variáveis de hidrogênio e monóxido de carbono.

A seguir estão sumariamente descritos os princípios básicos de cada uma das reações principais de reforma do metano [74].

2.2.1.1 Reforma com Vapor

Este é o processo mais utilizado industrialmente para a produção de gás de síntese [75]:

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(v)} \rightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \qquad \Delta H_{298K} = 206\ kJ.mol^{-1} \qquad \text{(Reação 2.1)}$$

Neste processo, o vapor d'água é aquecido a elevadas temperaturas e o sistema reacional submetido a elevadas pressões (1,5 a 3,0 MPa). A eficiência térmica é elevada (>80%), consumindo cerca de 10 a 12 t de vapor por tonelada de H_2 produzido, entretanto, seus custos de operação são muito altos, pois a reação é fortemente endotérmica, o que implica na utilização do vapor a altas temperaturas (em torno de 750 a 900 ^oC), para se alcançar elevadas conversões [18]. Este consumo considerável de energia corresponde a cerca de 80% dos custos totais de produção. Cerca de 30-40% do gás natural é utilizado como combustível para geração de energia, o que provoca ainda, grandes emissões de CO_2 (cerca de 0,35 a 0,42 m^3 de

CO_2 por m^3 de H_2 produzido) [85].

Embora a estequiometria da reação seja de um mol de vapor por mol de metano, o excesso de vapor é normalmente utilizado (razão H_2O/CH_4 entre 2,5 e 5), para se reduzir a formação de carbono residual (coque) sobre o catalisador e aumentar a conversão do metano [86]. Porém, quanto menor a razão H_2O/CH_4, menor é o tamanho dos equipamentos e maior a eficiência energética, reduzindo os custos operacionais. A diminuição da conversão do metano em menor relação H_2O/CH_4 pode ser compensada pelo aumento da temperatura de saída do reformador.

Usualmente utilizam-se para esta reforma catalisadores de níquel (15-20% Ni) suportados em alumina (Al_2O_3), entretanto, as condições de temperatura e pressão elevada, bem como a presença de vapor dágua, geram pontos superaquecidos nos reatores (do inglês, *Hot spot's*) e as impurezas no suprimento de metano (hidrocarbonetos mais pesados) favorecem a sinterização das fases ativas e a deposição de coque sobre a superfície do catalisador, sendo este o principal entrave na catálise desta reação e considerada uma das principais dificuldades encontradas nesta reforma catalítica [87]. O uso de promotores alcalinos (K) ou alcalino terrosos (Mg, Ca), podem promover a aceleração da remoção do coque da superfície catalítica. Alguns estudos se estendem também a aplicação de metais nobres como Ru, Ce, Pt, Pd, entre outros, particularmente catalisadores de reforma a base de Pt se mostraram extremamente atrativos, pois, apesar do maior custo, a atividade e estabilidade foram superiores aos catalisadores de níquel [88].

Neste tipo de reforma o reator mais utilizado é o tubular. Esse reator consiste de uma seção de radiação, onde o catalisador se encontra em diversos tubos paralelos, dispostos dentro de um forno aquecido por queimadores, e uma seção de convecção, onde é feita a recuperação de calor dos gases quentes efluentes da seção de radiação. Cerca de 50% do calor transferido ao forno é recuperado dos gases efluentes, sendo usado para a produção de vapor e pré-aquecimento dos gases de alimentação do reformador e do ar de combustão [85]. Várias empresas de engenharia bem estabelecidas oferecem suas próprias variantes desse processo, ex: Foster Wheeler, M.W. Kellogg, Lurgi e Haldor Topsoe [9].

2.2.1.2 Reforma com CO_2

De um modo geral, a reforma do metano com CO_2 se trata de uma reação significativamente endotérmica (reação 2.2), que é catalisada geralmente pelo emprego de metais como o Rh, Ru, Ni, etc [89; 90; 91].

Esta reforma possui algumas vantagens que a torna atrativa, dentre elas:

- Os custos totais de operação e de investimento são inferiores ao do processo com vapor [92].
- Produz gás de síntese com menor razão H_2/CO (próxima a um);
- Tem grande apelo ambiental, este destaque se refere principalmente a uma destinação eficaz para aquele que é considerado o vilão por trás do aquecimento global, o CO_2.
- Além disso, utilizar o CO_2 como reagente na reforma do metano implica diretamente em uma redução dos gastos gerados com a purificação do gás natural, uma vez que o CO_2 representa uma impureza presente neste [79].

Assim como no processo de reforma a vapor, a problemática na catálise da reforma do metano com o CO_2 é o maior risco de desativação do catalisador pela formação de coque, devido ao maior conteúdo carbonáceo da carga [93]. Para a mesma razão CO_2/CH_4 de alimentação, a temperatura limite para evitar a deposição de carbono aumenta na medida em que a pressão aumenta. O aumento da pressão aumenta a tendência de formação de coque, pela própria termodinâmica da reação de desproporcionamento de CO e decomposição do CH_4 [94], (reações 2.3 e 2.4 respectivamente), como o carbono formado é sólido, a reação direta ocorre com redução de volume e um aumento de pressão desloca o equilíbrio para a direita. Para uma dada pressão, a temperatura limite aumenta se a razão CO_2/CH_4 diminui, com isso, um excesso de CO_2 na alimentação minimiza a formação de coque.

$$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \qquad \Delta H_{298K} = 247\ kJ.mol^{-1} \qquad \text{(Reação 2.2)}$$

$$2CO_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \Delta H_{298K} = -\ 173\ kJ.mol^{-1} \qquad \text{(Reação 2.3)}$$

$CH_{4(g)} \rightarrow C_{(s)} + H_{2(g)}$ $\Delta H_{298K} = 75\ kJ.mol^{-1}$ (Reação 2.4)

2.2.1.3 Reforma Autotérmica

Conforme visto anteriormente, as principais dificuldades apresentadas pelos processos de reforma do metano são a demanda energética das reações e a tendência à formação de coque no sistema. Visando a redução da demanda energética, uma alternativa inteligente adotada pela indústria foi combinar a reação de reforma (com vapor ou CO_2) à oxidação parcial do metano, através de uma reação denominada de reforma autotérmica [18].

O processo de reforma autotérmica do metano se dá pela reação do vapor d'água e quantidades não estequiométricas de oxigênio com as moléculas de metano. Este processo pode ser descrito a partir de diferentes mecanismos, uma rota amplamente adotada baseia-se inicialmente na oxidação completa de parte do metano disponível no reator, isto gera CO_2 e vapor (reação 2.5). Como observado, esta reação é altamente exotérmica.

$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)}$ $\Delta H_{298K} = -\ 801\ kJ.mol^{-1}$ (Reação 2.5)

Esta grande liberação de energia para o meio reacional propicia que parte do metano não consumido reaja rapidamente com os produtos formados na reação (2.5) através das reações (2.1) e (2.2). Estas três reações acontecem simultaneamente no reator e de forma global, podem ser descritas pela reação 2.6.

$CH_{4(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$ $\Delta H_{298K} = -\ 36\ kJ.mol^{-1}$ (Reação 2.6)

A combinação das reações de oxidação parcial e reformas com vapor d'água ou CO_2 são de grande interesse industrial pela possibilidade de se desenvolver um processo favorável energeticamente, uma vez que as reações de reforma são endotérmicas e a oxidação é exotérmica. A energia liberada pela oxidação é aproveitada na reação de reforma, sendo por isso o processo chamado de

autotérmico.

Através de um estudo comparativo dos custos dos diferentes processos de obtenção de gás de síntese, considerando o consumo de matéria-prima, o consumo de energia, investimentos e custos operacionais, os resultados indicaram que o processo convencional de reforma com vapor é o mais dispendioso, enquanto a reforma autotérmica pode chegar a apresentar custo 18% inferior aos demais processos [95].

A razão H_2/CO produzida no processo de reforma a vapor é cerca de 3, sendo esta muito alta para o processo GTL, que requer razões da ordem de 2. Uma grande vantagem da reforma autotérmica é a possibilidade de se obter a razão H_2/CO desejada pelo ajuste das quantidades de CH_4, H_2O (ou CO_2) e O_2 na carga. Essa flexibilidade e o menor custo fazem com que esse processo seja, atualmente, o mais indicado para aplicações GTL tradicionais [96].

A reforma autotérmica foi inicialmente desenvolvida pela Haldor Topsoe, como uma combinação da oxidação parcial não catalítica do metano com a reforma com vapor. O fluxograma do processo pode ser visualizado na Figura 2.8 [85].

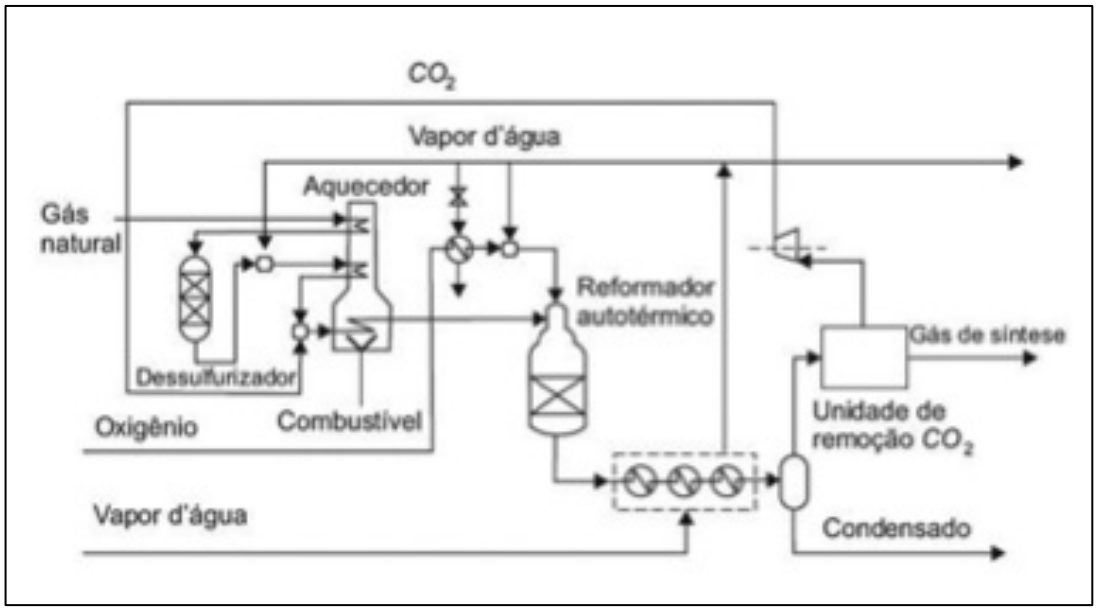


Figura 2.8: Fluxograma do processo de reforma autotérmica da Haldor-Topsoe. Fonte: [85].

2.3 Álcoois como Combustíveis Alternativos.

Ao longo da última década, esforços consideráveis tanto do governo quanto das indústrias têm sido direcionados para o fornecimento de uma gasolina mais limpa. Originalmente, o chumbo tetraetila era adicionado à gasolina como um intensificador de octanagem, com aumentos em cerca de 10 vezes. Entretanto a preocupação com as emissões da gasolina acrescida do chumbo tetraetila incentivou a agência de proteção ambiental (EPA) a exigir a redução do uso do chumbo como aditivo. Com isso, as refinarias de petróleo concentraram seus esforços na busca por aditivos que tivessem ambos os papéis de reduzir as emissões de chumbo e gases tóxicos e de melhorar a eficiência energética global. Dentre os aditivos em potencial para gasolina e aprovados pela EPA estão diversos oxigenados a base de álcoois e éteres, entre estes, os mais utilizados são o etanol e o éter metil terc-butílico (MTBE). O MTBE apresenta efeitos adversos tanto para a saúde quanto para o meio ambiente, o que o torna pouco utilizado, nesse sentido os álcoois, como o etanol, se projetam cada vez mais como os substitutos potenciais desses aditivos [11].

Os álcoois podem ser considerados estratégicos tanto como combustíveis alternativos quanto para aditivos dos combustíveis para transporte por muitas razões, tais como: redução das emissões de gases de efeito estufa, redução das emissões de gases tóxicos, melhoria da eficiência energética global e redução dos custos do combustível [97; 98]. De fato a utilização da gasolina misturada com 10% de etanol pode reduzir as emissões de gases de efeito estufa [99].

A Tabela 2.4 traz a comparação de algumas propriedades dos álcoois, do octano e do hexadecano.

Tabela 2.4: Características dos combustíveis quimicamente puros. Fonte: [11].

Combustível	Peso (lb/mol)	Densidade	Ponto de ebulição (^oC)	Calor Latente (Btu/lb)	Combustão (Btu/lb)	Pressão de Vapor 100 F (psig)	Sol*	Relação Estequiométrica Ar-Combustível
Metanol	32	0,79	65	503	10,260	4,6	Inf.	6,5
Etanol	46,1	0,79	78	396	13,160	2,2	Inf.	9
Butanol	74,1	0,81	117	186	15,770	0,3	9	11,2
Octano	114	0,70	210	155	20,750	1,72	Ins.	15,2
Hexadecano	240	0,79	287	-	20,320	3,46	Ins.	15

* Solubilidade em 100 partes de água.

Quando se compara os álcoois com os combustíveis convencionais, observa-se que os álcoois possuem energia de combustão menor. No entanto, a maior qualidade de ignição devido a maior octanagem (MON) dos oxigenados (ver Tabela 2.5), ajuda na qualidade de combustão e consequentemente a produzir mais energia dentro do motor quando esses combustíveis são queimados. A Tabela 2.5 mostra os valores efetivos dos diversos componentes oxigenados que podem ser misturados na gasolina.

Tabela 2.5: Valores efetivos dos oxigenados que podem ser adicionados à gasolina. Fonte: [11].

Combustível	Densidade	% de O_2	RON*	MON*	RVP (Kpa) *
Metanol	0,79	49,9	130	100	250
Etanol	0,79	34,7	115	100	130
IPA	0,78	26,6	117	100	70
TBA	0,79	21,6	100	90	65
MTBE	0,74	18,2	110	100	55
ETBE	0,77	15,7	112	100	28

*O número de octano da pesquisa (RON) é determinado em motores de teste a uma velocidade relativamente baixa (600 rpm) para simular a velocidade de condução da cidade com aceleração frequente.

*O número de octano do motor (MON) é medido a uma velocidade maior (900 rpm), o que simula a condução rodoviária.

*Pressão de Vapor Reid.

Embora o metanol tenha a maior porcentagem de oxigênio, o etanol apresenta RON e pressão de vapor Reid (RVP) muito menor do que a do metanol.

Essencialmente, o etanol é mais vantajoso ao se comparar as porcentagens de conteúdo de oxigênio, RON e a RVP com os outros combustíveis.

Tanto o etanol quanto o metanol são completamente miscíveis com a água, mas mostram baixa miscibilidade com a gasolina que contém vestígios de água. Assim, a mistura de gasolina com etanol ou metanol na presença de água pode levar a separação de fases. Aditivos tais como os álcoois de cadeia longa (iso-propanol, 1-butanol, n-decanol), podem ser efetivos para controlar o problema de separação de fases. Uma vez que se tem a prevenção da separação de fases, a corrosão de componentes sensíveis à água, como por exemplo, o alumínio, não é mais considerado um desafio. Além da separação de fases os aditivos a base de álcoois de cadeia longa também podem contribuir para ajustar a viscosidade. Os sistemas convencionais de injeção de combustível geralmente enfrentam problemas de lubrificação devido à baixa viscosidade dos combustíveis que são à base de álcool, pois estes podem desgastar as peças do motor. Sendo assim utilizar álcoois de cadeia longa como aditivos oferecem uma abordagem interessante ao se pensar na melhora da lubrificação, pois esta consequentemente diminui o desgaste dos motores [100].

2.3.1 Produção de Álcool

Atualmente, a produção comercial dos álcoois no mundo se dá por dois processos principais: (1) fermentação tradicional de matérias-primas agrícolas, como a cana-de-açúcar, batata, mandioca e milho [101; 102] e (2) hidratação do etileno derivado do petróleo. A rota de hidratação de etileno não é atraente para a produção em grande escala do etanol, este fato está atrelado principalmente à dependência do petróleo importado. Nesse cenário as indústrias estão fortemente sujeitas ao aumento dos preços do petróleo de acordo com a conjuntura mundial.

Em relação à fermentação através do milho, o processo de fermentação atual se encontra limitado devido a diversas restrições. Ao se tratar da produção de álcoois de grau combustível, o processo se depara com empecilhos como o alto custo de produção, a ineficiência em termos de energia (como exemplo, cerca de 70% de energia são necessárias para produzir o etanol do que a energia realmente

em etanol) e a dificuldades na separação dos produtos (são necessários processos caros como o uso de peneiras moleculares) [103].

Além disso, o processo de fermentação ainda encontra empecilhos para converter o açúcar derivado de biomassa florestal ou lignocelulose, devido à porção significativa de açúcares pentose, que não são completamente metabolizados em álcool pelos microrganismos tipicamente utilizados nos processos de fermentação [104]. A tecnologia para a conversão de materiais celulósicos é promissora para a produção de etanol de segunda geração através do uso de todos os tipos de madeira e outras matérias-primas derivadas da biomassa, mas ainda que esses combustíveis tenham atingido a escala comercial, a produção ainda é insuficiente para atender à necessidade da população [105]. Nesse sentido, existe a necessidade de se diversificar a produção de etanol através de outras vias, para atender a demanda do mercado. A Figura 2.9, mostra um quadro global da produção de etanol [106].

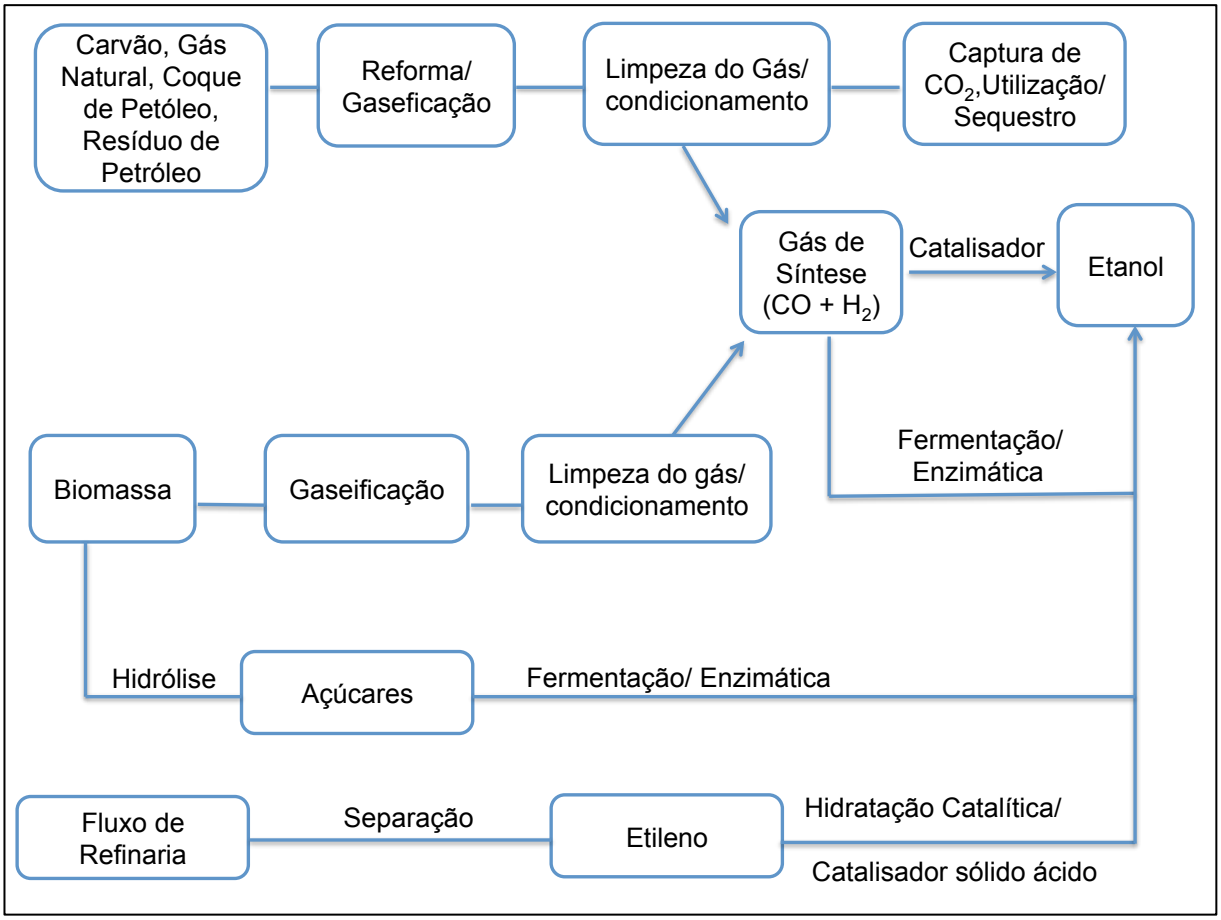


Figura 2.9: Produção de etanol a partir de várias matérias-primas contendo carbono. Fonte: [106].

2.4 Conversão Catalílica do Gás de Síntese à Álcoois de Cadeia Longa

A conversão catalítica do gás de síntese em álcoois de cadeia longa é vantajosa e tem recebido muita atenção, pois utiliza diversos recursos de carbono tanto renováveis quanto não renováveis. Diferentes sistemas catalíticos podem ser utilizados para sintetizar álcoois a partir do gás de síntese. Dependendo das condições do processo e do sistema catalítico empregado, o mecanismo de reação varia e os produtos incluem álcoois primários e secundários de cadeias de carbono normais ou ramificadas.

2.4.1 Perspectiva Histórica

A busca de um processo catalítico eficiente para a conversão de gás de síntese em álcoois de cadeia longa está em curso há quase um século. De fato os álcoois eram produtos dos processos iniciais de Fischer e Tropsch. No entanto, a descoberta de catalisadores de F-T baseados em cobalto e ferro que produziam combustíveis à base de hidrocarbonetos não oxigenados, desviou a atenção dos álcoois. As primeiras investigações sobre a síntese de álcoois de cadeia longa parecem ser da Badische Anilin & Soda-Fabrik (BASF) que em 1916 patentearam um processo para a produção de hidrocarbonetos e vários oxigenados de cadeia longa através do gás de síntese sobre óxidos de cobalto e ósmio a altas temperaturas (300-400 °C) e pressão (~ 100 atm) [107].

No início da década de 20, Fischer e Tropsch desenvolveram um processo para a produção de álcoois de cadeia longa a partir do gás de síntese utilizando um catalisador de ferro a temperaturas de 400-450 °C e a pressões superiores a 100 bar [108]. As principais plantas de síntese de álcool foram operadas nos EUA e na Alemanha entre 1927 e 1945, mas essas plantas foram descontinuadas na sequência da Segunda Guerra Mundial, devido a descoberta dos campos de petróleo árabes no final dos anos 40, que contribuiu para imersão da tecnologia de produção de álcoois baseada no petróleo [109].

O embargo do petróleo da década de 1970 proporcionou o incentivo para se retomar o interesse principalmente na síntese e na utilização de álcoois em misturas na gasolina. Diversas patentes foram depositadas a respeito da síntese de álcoois,

dentre elas a da Union Carbide e Sagami Chemical Company sobre catalisadores à base de ródio; Süd-Chemie sobre catalisadores à base de cobre e zinco; Dow Chemical com catalisadores à base de molibdênio; e o Institut Français du Pétrole (IFP) com catalisadores à base de cobre e cobalto [36; 110; 111; 112].

Na década de 1980, Snamprogetti, Enichem e Haldor Topsoe desenvolveram conjuntamente o processo SEHT. Uma planta piloto de 400 toneladas/dia foi construída e operada entre 1982 e 1987. O gás de síntese para este processo era produzido por oxidação parcial do gás natural. Os álcoois foram sintetizados através de catalisadores para a síntese de metanol modificados, em uma série de reatores adiabáticos de leito fixo operados na faixa de temperatura entre 260 e 420 °C e pressões de 2600-3800 psig. Porém, quando os preços do petróleo começaram a diminuir após 1985, o interesse pelos álcoois de cadeia longa diminuiu novamente, e esta planta foi descontinuada [73].

Já o processo do IFP baseado em catalisadores bimetálicos à base de Co-Cu chegou a atingir o nível de uma planta piloto produzindo 7000 barris por ano, no Japão. Nesse processo se utilizou a reforma a vapor do gás natural seguido de reatores de síntese múltipla e três colunas de destilação: destilação de metanol, destilação extrativa com dietilenoglicol (DEG) e finalmente a destilação para recuperação do DEG. O processo produzia álcoois mistos lineares C1-C7 adequados para a mistura em combustíveis para motores. Um teor de álcoois mais pesado variando entre 20 e 70% em peso poderia ser obtido sob condições operacionais moderadas, e a pureza da fase de álcoois também era considerada alta [110].

Até o momento, nenhum dos catalisadores desenvolvidos para a síntese de álcoois de cadeia longa através do gás de síntese tem sido suficientemente ativo e / ou seletivo para motivar as indústrias a comercializar o processo. Consequentemente, hoje não existem plantas em escala comercial. Em contrapartida, a síntese seletiva do metanol a partir do gás de síntese é um processo comercial bem conhecido [12; 13; 14; 15; 16; 113].

2.4.2 Síntese de Álcoois de Cadeia Longa

Em linhas gerais, a síntese de álcoois de cadeia longa são essencialmente reações de hidrogenação, isto é, a hidrogenação de moléculas de CO para obter produtos oxigenados C_{2+} [106; 114; 115].

Apesar da definição parecer direta, a química da síntese de álcoois de cadeia longa é notadamente complexa e consiste em numerosas reações, com vias múltiplas que conduzem a uma variedade de produtos, que são impactados tanto por restrições cinéticas quanto termodinâmicas. As reações mais importantes que ocorrem sobre os catalisadores são a síntese de metanol (reação 2.7) e a síntese de álcoois de cadeia longa (reação 2.8).

$$2H_2 + CO \rightarrow CH_3OH \qquad \text{(Reação 2.7)}$$

$$2n\ H_2 + n\ CO \rightarrow C_nH_{2n+1}\ OH + (n-1)\ H_2O,\ n \geq 2 \qquad \text{(Reação 2.8)}$$

Na maioria dos catalisadores para a síntese de álcoois, a reação de deslocamento de gás d'água *"Water-gas shift"* (reação 2.9) também ocorre:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \text{(Reação 2.9)}$$

Os subprodutos dominantes na síntese de álcoois de cadeia longa são tipicamente hidrocarbonetos de cadeia curta (reação 2.10):

$$(2n+1)\ H_2 + n\ CO \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\ H_2O \qquad \text{(Reação 2.10)}$$

Os subprodutos oxigenados também incluem ésteres (reação 2.11) e aldeídos (reação 2.12), bem como éteres formados apartir da desidratação dos álcoois (reação 2.13):

$$2nH_2 + (n+1)CO \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1}\,COOCH3 + (n-1)\,H_2O \qquad \text{(Reação 2.11)}$$

$$(2n+1)\,H_2 + (n+1)CO \rightarrow C_nH_{2n+1}\,CHO + n\,H_2O \qquad \text{(Reação 2.12)}$$

$$2C_nH_{2n+1}\,OH \rightarrow C_nH_{2n+1}\,OC_nH_{2n+1} + H_2O \qquad \text{(Reação 2.13)}$$

Além destes, outros subprodutos também podem ocorrer como a reação de Boudouard (reação 2.14) e a formação de coque (reação 2.15).

$$2\,CO \rightarrow C + CO_2 \qquad \text{(Reação 2.14)}$$

$$H_2 + CO \rightarrow C + H_2O \qquad \text{(Reação 2.15)}$$

2.4.3 Sistema Catalítico para a Hidrogenação do CO

Os possíveis produtos da hidrogenação do CO são parafinas, olefinas e oxigenados, que incluem álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos. A diferença na seletividade dos produtos é atribuída à capacidade que os catalisadores possuem em realizar a dissociação das moléculas de CO, a hidrogenação, a inserção de moléculas CO e o crescimento da cadeia [116; 117]. A Tabela 2.6 traz uma compilação de diversos catalisadores utilizados nas reações de hidrogenação de CO e a seletividade típica para cada produto.

Tabela 2.6: Seletividade típica para vários catalisadores de hidrogenação de CO. Fonte: [118].

	Espécies	Seletividade
I.	**Metais do Grupo VIII**	
	Fe	(i) Hidrocarbonetos lineares e ramificados - alcanos/alcenos e (ii) compostos oxigenados: álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas.
	Co	Hidrocarbonetos lineares - alcanos/ alcenos
	Ni	Metano e hidrocarbonetos
	Ru	Metano, hidrocarbonetos e Polietileno em altas pressões
	Rh	Oxigenados C_{2+}
	Pd	MeOH
	Pt	MeOH
II.	**Óxidos mistos**	
	Óxido de Zr	MeOH e EtOH com catalisadores de Rh
	Óxido de Zr	Oxigenados utilizando Metais do Grupo VIII
	Óxido V	EtOH com catalisadores de Rh
	Óxido Mn	Oxigenado utilizando Metais do Grupo VIII
	Álcali	Oxigenado utilizando Metais do Grupo VIII
	Óxido de Th	(i) Hidrocarbonetos - alcanos ramificados e (ii) oxigenados - MeOH, $(CH_3)_2O$ e álcoois ramificados
	Óxido de Cr	MeOH e álcoois ramificados (C4)
	Óxido de Cu/Zn	MeOH
	CoCu	Álcoois de cadeia longa ramificados
III.	**Catalisadores à base de Ni**	
	Na-Ni	Metano
	Álcali-Mn-Ni	Metano, acetaldeído

IV.	**Catalisadores à base de Mo**	
	Mo	Hidrocarbonetos
	Álcali-Mo	C1-C5 linear, álcoois primários
	K-Co-Mo	Álcoois C1-C4

Os metais de transição são geralmente considerados bons catalisadores de hidrogenação e atualmente é aceito que a maioria dos metais do grupo VIII tem atividade mensurável para a reação de hidrogenação do CO, sendo a distribuição dos produtos a característica de distinção [119; 120].

Esta classificação moderna confirma a sabedoria na escolha de catalisadores a base Fe e Co, para os primeiros estudos de hidrogenação de CO. Fe, Co e Ru exibem excelentes atividades de dissociação e hidrogenação de CO, Portanto, servem como catalisadores de hidrogenação de CO típicos que produzem hidrocarbonetos lineares como principais produtos e compostos oxigenados C_{2+} como produtos secundários.

O Ru é o catalisador considerado mais ativo para a hidrogenação do CO, não necessitando da adição de promotores e trabalhando a temperaturas relativamente baixas (<150 ºC). Contudo, o Ru é caro e menos abundante que o Fe ou o Co [121].

Metais do grupo VIII, notadamente, Rh, Pd e Pt produzem principalmente compostos oxigenados, principalmente porque o CO não se quimissorve dissociativamente sobre estes metais [122].

Além dos metais do grupo VIII, óxidos mistos à base de Cr, Cu, Zn, Mn, apresentam características hidrogenantes diversificadas e produzem tanto hidrocarbonetos, como metanol e álcoois de cadeia superior principalmente quando estes óxidos são utilizados com metais do grupo VIII. Catalisadores à base de Mo também são muito utilizados em reações de hidrogenação, principalmente quando promotores estruturais e químicos são utilizados para melhorar a seletividade ao produto desejado [123].

Todavia é notório que o Ni apresenta a característica de favorecer a reação de metanação, devido principalmente à suas características de dissociação das moléculas CO e de hidrogenação [124; 125].

Independente dos produtos que são formados, parafinas, olefinas ou oxigenados, pelo menos 20 tipos diferentes de intermediários sobre a superfície dos catalisadores foram identificados durante as reações de hidrogenação. Estudos acerca destes intermediários quimissorvidos têm contribuído para uma melhor compreensão dos mecanismos da reação de hidrogenação do CO. A Figura 2.10 mostra algumas das espécies intermediárias que podem ser formadas na superfície do catalisador durante a reação [126].

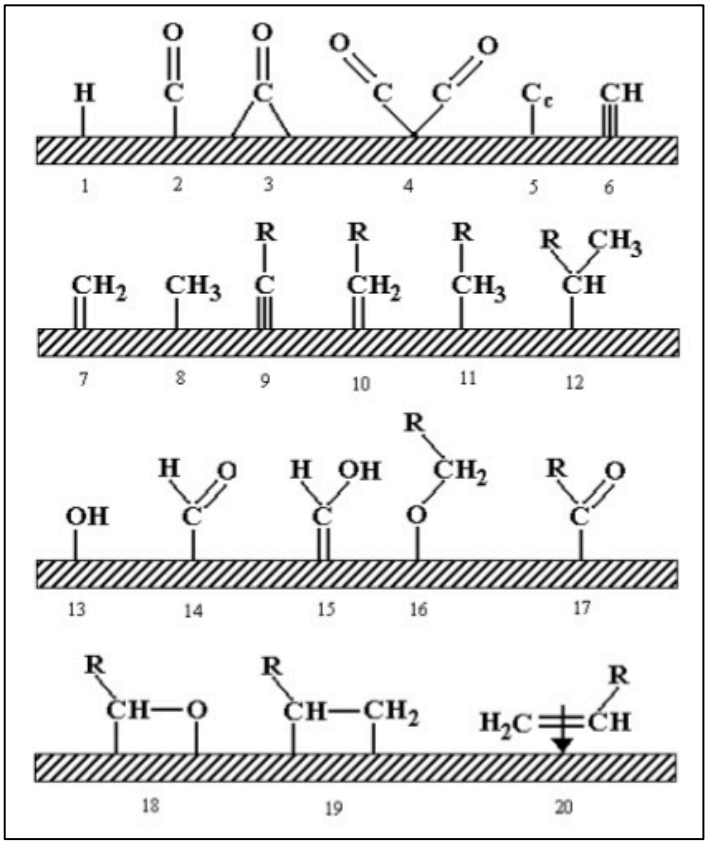


Figura 2.10: Espécies formadas na superfície de um catalisador de hidrogenação de CO. Fonte: [126].

2.4.4 Mecanismo de Reação para a Hidrogenação do CO.

O mecanismo de reação para a hidrogenação de CO sobre catalisadores heterogêneos tem sido amplamente discutido na literatura. Várias abordagens foram propostas na tentativa de explicar a formação dos produtos a partir da reação entre o CO e H_2. A Figura 2.11 ilustra um mecanismo proposto. As evidências para esse mecanismo vieram do estudo de Brady e Pettit [127], que examinaram os produtos da reação do diazometano (CH_2N_2) com e sem H_2 sobre diversos metais de transição (Ni, Pd, Fe, Co, Ru e Cu) e a sua relação com o mecanismo da síntese de F-T, neste estudo se observou uma alta atividade de dissociação de moléculas de CO pelos catalisadores utilizados nas reações de hidrogenação, bem como a similaridade nas distribuições de hidrocarbonetos resultantes da CH_x derivada do CH_2N_2 e CO/H_2. Nesta via, a hidrogenação de espécies CH_x/C_2H_x para hidrocarbonetos e a inserção de CO para produzir oxigenados C_{2+} são consideradas as etapas de terminação da cadeia.

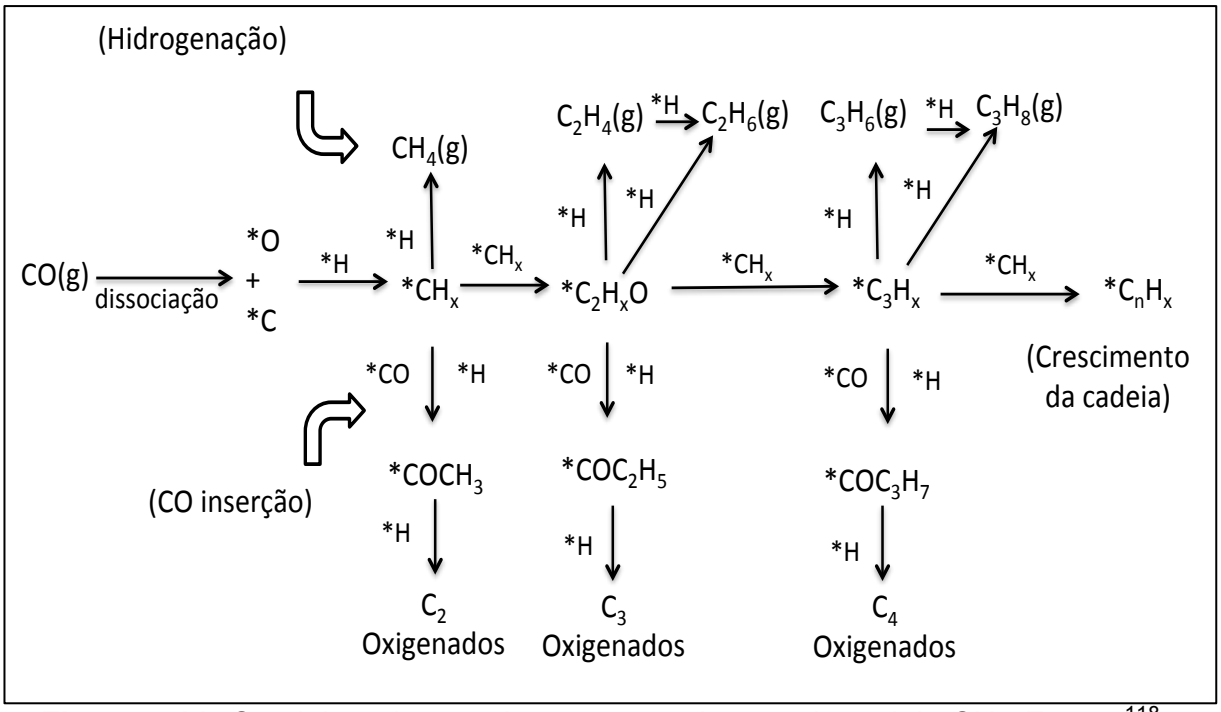


Figura 2.11: Caminhos de crescimento e terminação da cadeia CH_x. Fonte: [118].

Outra via alternativa e amplamente discutida trata do mecanismo do hidroxicarbeno (CHOH) [73; 128], conforme mostrado na Figura 2.12. De acordo com este mecanismo, o crescimento da cadeia envolve a formação de hidroxicarbenos intermediários e reativos, posteriormente ocorre a reação de condensação das duas espécies de hidroxicarbeno. A terminação da cadeia pode ocorrer por dessorção do alquilhidroxi-carbeno para gerar um aldeído e pela β-eliminação da olefina para regenerar o hidroxicarbeno. A evidência deste mecanismo veio da observação de bandas de absorção infravermelha de complexos enólicos sugeridos em catalisadores à base de Fe [129].

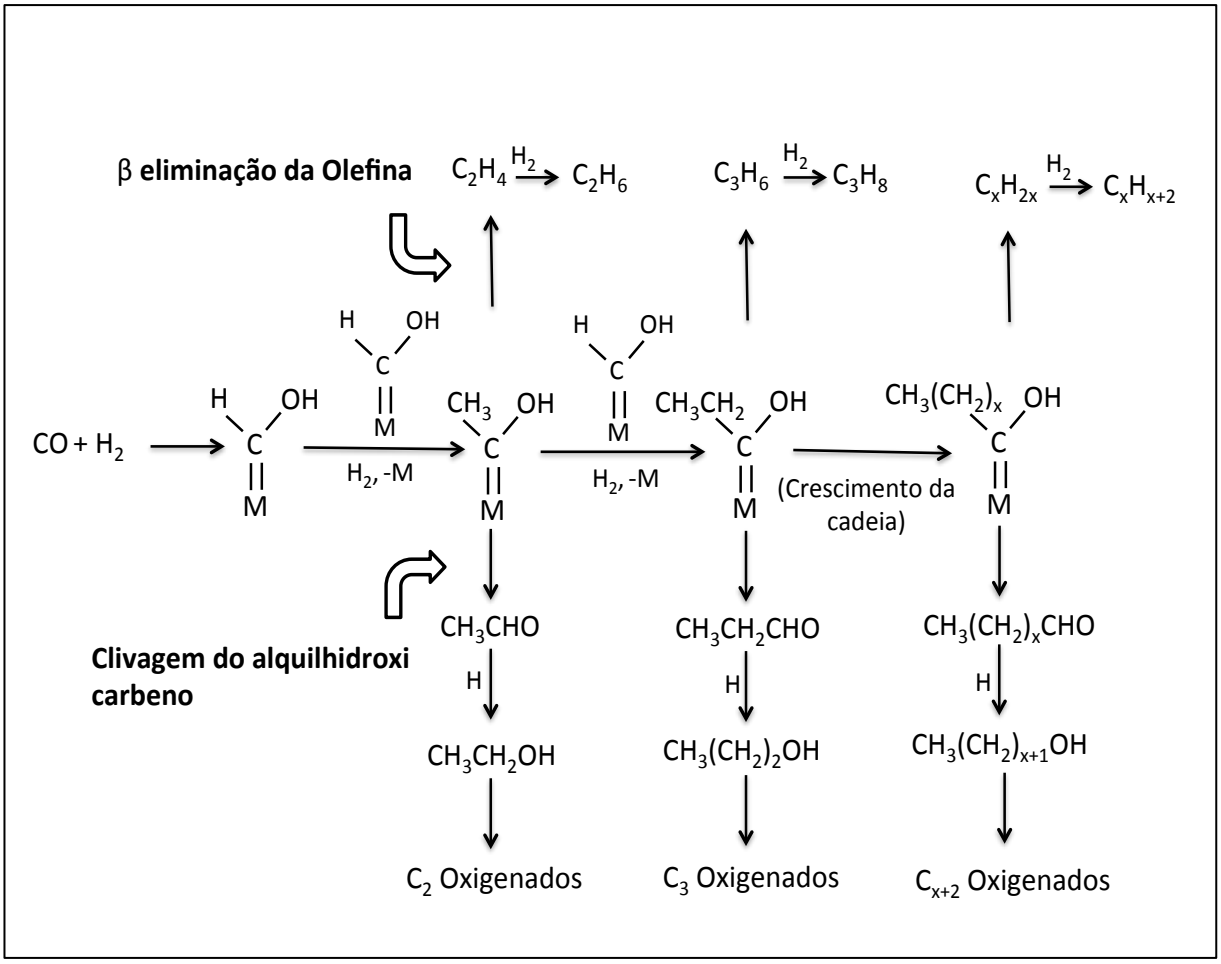


Figura 2.12: Caminhos de crescimento e terminação da cadeia do Hidroxicarbeno. Fonte: [118].

Chuang et al. [118] resumiu os resultados publicados a respeito dos mecanismos de reação possíveis para a hidrogenação de CO. A Figura 2.13 traz o mecanismo de reação proposto.

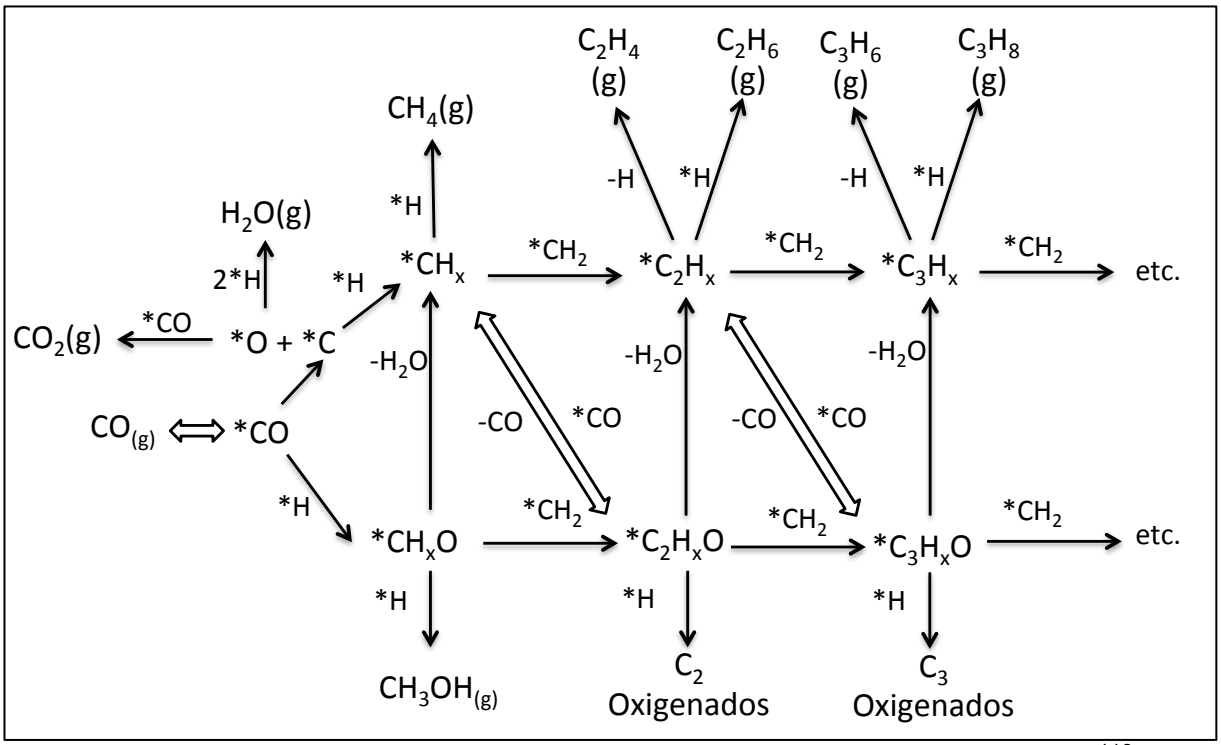


Figura 2.13: Mecanismo de reação para a Hidrogenação do CO. Fonte: [118].

De acordo com essa abordagem a reação sobre os catalisadores começa com os passos de dissociação do CO seguido da hidrogenação ou adsorção de hidrogênio e da divisão para produzir espécies CH_x, seguindo as etapas de produção de CH_4 por hidrogenação das espécies de CH_x, crescimento da cadeia com outras espécies de CH_x para formar hidrocarbonetos e inserção de CO para formar oxigenados C_{2+}.

Assim, de acordo com esta proposta, um catalisador com a habilidade de promover a dissociação das moléculas de CO e a reação de inserção de CO seria o catalisador mais favorável para formação de álcoois.

2.4.5 Critérios de escolha dos catalisadores para a síntese de álcoois de cadeia longa através da hidrogenação do CO.

Os catalisadores para a síntese de álcoois devem atender a inúmeros requisitos, incluindo químicos e não químicos. Os requisitos não químicos incluem a resistência mecânica, a morfologia e até mesmo o custo do catalisador. Já os requisitos químicos incluem três questões importantes:

(a) Atividade - Capacidade de produzir uma quantidade relativamente alta de produtos.
(b) Seletividade - Capacidade de produzir os produtos desejados e evitar subprodutos.
(c) Estabilidade - Tempo de duração do catalisador para manter a atividade antes dele ser desativado ou envenenado.

Diversos fatores podem afetar o comportamento catalítico como exemplo:

A composição dos catalisadores tem influência direta no sucesso da reação, como visto acima na Tabela 2.6. A escolha do metal direciona a seletividade ao produto que se deseja.

A fim de se obter uma dispersão ideal, o aumento na resistência mecânica bem como a estabilização contra o efeito de sinterização, a utilização de suportes se faz necessária. Dentre as propriedades físicas importantes para a sua utilização destacam-se: o material deve ser inerte às reações indesejáveis, possuir propriedades mecânicas interessantes, apresentar estabilidade sob as condições de reação e de regeneração, área específica normalmente elevada, possuir alta porosidade (incluindo tamanho médio e distribuição de tamanhos de poros) e preferencialmente baixo custo [130].

A adição de promotores adequados também pode ser uma estratégia a fim de melhorar a atividade e a seletividade dos catalisadores. Os promotores são substâncias que quando adicionadas em pequenas quantidades na preparação do

catalisador, ocasionam melhorias nas suas propriedades catalíticas.

Segundo Hagen [131], os promotores podem ser divididos em quatro grupos:

- Promotores estruturais: aumentam a seletividade ao influenciarem a superfície do catalisador de forma que favoreça uma determinada reação.
- Promotores de textura: inibem o crescimento das partículas do catalisador para formar estruturas maiores e menos ativas durante a reação. Além disso, previnem a perda de superfície ativa por sinterização e aumentam a estabilidade térmica do catalisador.
- Promotores de resistência contra envenenamento: protegem a fase ativa contra envenenamento pela ação de impurezas, oriundas tanto do próprio material de origem quanto dos reagentes e subprodutos formados.
- Promotores eletrônicos: afetam o caráter eletrônico da fase ativa ao se dispersarem sobre ela.

Na síntese de álcoois de cadeia longa a utilização de promotores representa uma alternativa altamente eficiente, pois estes promovem alterações notáveis na estabilidade e seletividade dos catalisadores.

Além disso, os métodos de preparação, os pré-tratamentos e as condições de reação também podem afetar o desempenho catalítico e a seletividade [132]. Os critérios de escolha dos catalisadores para a síntese de álcoois de cadeia longa reportados na literatura serão o assunto abordado a seguir.

2.4.5.1 Seleção dos Catalisadores para a Síntese de Álcoois de Cadeia Longa

Os catalisadores utilizados para a produção de álcoois de cadeia longa a partir de gás de síntese até o momento podem ser classificados nas seguintes categorias:

(a) Catalisadores à Base de Ródio (Rh)
(b) Catalisadores de Síntese de Metanol Modificados
(c) Catalisadores de Fischer-Tropsch Modificados
(d) Catalisadores à Base de Molibdênio (Mo).

2.4.5.1.1 Catalisadores à base de Rh

Os catalisadores mais amplamente estudados para a síntese de oxigenados C_{2+} através da hidrogenação de CO são baseados em Rh. Catalisadores suportados à base de Rh são conhecidos há décadas por sua capacidade de produzir seletivamente oxigenados C_{2+} como etanol, acetaldeído e ácido acético a partir do gás de síntese. Dependendo das condições de reação aplicadas, da escolha do suporte e do uso de promotores pode-se aumentar a atividade e seletividade a oxigenados [133]. O Rh parece ser o elemento mais adaptável em termos de propriedades catalíticas. Fato este que está relacionado à sua posição na tabela periódica, o Rh ocupa uma posição interessante porque está entre os metais que facilmente dissociam o CO para formar hidrocarbonetos superiores (Fe e Co) e aqueles que não dissociam CO e produzem metanol (Pd, Pt e Ir) [109].

A seletividade para álcoois de cadeia longa, com catalisadores à base de Rh sem os promotores é relativamente baixa, haja vista que os principais produtos formados são os hidrocarbonetos. Estudos sugerem que a formação de álcoois pode ser aumentada pela adição de promotores principalmente porque estes possuem a habilidade de aumentar a dissociação das moléculas de CO e a atividade de inserção do CO ao mesmo tempo em que suprimem a hidrogenação do intermediário (CH_x) [134]. A maioria dos estudos de catalisadores de Rh suportados para hidrogenação de CO oxigenados utilizam SiO_2 como suporte, ao qual vários promotores são adicionados, embora trabalhos recentes utilizando óxido de titânio [135] carbono ativado [26] e peneiras moleculares SBA-15 [28] tenham sido reportados.

Yu-Hua et al. [136] investigaram o efeito promotor de óxidos raros, tais como La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3 e Sm_2O_3, sobre o desempenho catalítico do catalisador Rh/ SiO_2 contendo 2% de Rh e 4,5% de promotor na hidrogenação de CO utilizando uma relação H_2/CO de 1,69 em um reator de leito fixo. A 220 °C e a pressão atmosférica, os catalisadores contendo CeO_2 e Pr_6O_{11} como promotores produziram oxigenados C_{2+}, principalmente o etanol, com alta seletividade (cerca de 48%). De acordo com os autores, quando se adicionou o promotor uma parte do metal Rh foi coberto, o que levou a supressão da atividade de quimisorção de H_2 do Rh e a criação de novos sítios catalíticos ativos na interface Rh-promotor. Os autores afirmaram que durante a etapa de pré-redução do catalisador, as moléculas de H_2

quimissorvidas nas partículas de Rh se depositam sobre o promotor reduzindo-o parcialmente e liberando um sub-óxido do promotor na interface Rh-promotor, que então motiva as partículas de Rh através da ligação metal-metal e da ponte de óxido e se espalha através da superfície das partículas de Rh. O centro catiônico parcialmente exposto ou vacância do oxigênio do promotor reduzido atua como um ácido de Lewis ou um centro oxofílico para coordenar ou interagir por interação carga-dipolo com a extremidade do oxigênio do CO adsorvido no sítio ativo do Rh para dissociação ou inserção de CO e assim formar oxigenados C_{2+}.

Lin e colaboradores [137] empregaram Mn como promotor do catalisador Rh/ SiO_2 com uma proporção em peso de Rh/Mn de 1 e realizaram a hidrogenação de CO a 310 °C e 870 psig continuamente durante cerca de 1000 h. Sob as condições experimentais empregadas, o catalisador apresentou alta seletividade para etano (34,8%), para ácido acético (30,7%) e 19,2% para acetaldeído. As seletividades para outros oxigenados foram significativamente menores. No entanto, os autores não relataram os níveis de conversão de CO.

Luo et al. [138] relataram que os catalisadores de Rh promovidos com Sm e V suportados em SiO_2 são altamente seletivos para o etanol. A 280 °C, 435 psig e a um WHSV de 13.000 $h^{-}1$, obtiveram cerca de 30% de seletividade de etanol a uma conversão de CO de cerca de 5%. De acordo com esses autores, V pode ser facilmente reduzido a um estado de valência mais baixo, e esse estado possui alta capacidade de adsorção e armazenamento de H_2. Estas espécies de vanádio de menor valência possuem uma forte capacidade de hidrogenação.

Catalisadores à base de Rh para a síntese de álcoois de cadeia longa, especialmente o etanol, são conhecidos desde 1978, quando Ichikawa et al. [139] demonstraram a formação de etanol com altos rendimentos sobre catalisadores de Rh suportados em óxidos básicos, como La_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 e ThO_2. Suportes fortemente básicos, tais como MgO e ZnO, produziram metanol como o produto principal, enquanto que os suportes ácidos tais como Al_2O_3, V_2O_5, SnO_2 e WO_3 produziram metano e hidrocarbonetos superiores.

Gronchi et al. [140] investigaram o efeito da dispersão de Rh em V_2O_5 e ZrO_2 sobre a conversão de CO e seletividade à etanol a 220 °C e pressão atmosférica. Eles usaram uma carga de Rh entre 0,2 e 1,0% em peso em V_2O_5 e ZrO_2 para ajustar a dispersão de Rh. Observou-se que, no intervalo de baixa temperatura (abaixo de 230 °C), à medida que o tamanho de partícula Rh aumenta a fração de

locais ativos capazes de inserção de CO também aumenta. Como consequência, observa-se uma alta seletividade para o etanol ao invés de CO_2. O catalisador Rh / V_2O_5 a 1% ofereceu uma seletividade a etanol de cerca de 37% a uma conversão de CO de 4,5%. Entretanto, a reação também produziu elevada seletividade (> 50%) para hidrocarbonetos C1-C4, que são indesejáveis.

2.4.5.1.2 Catalisadores para a Síntese de Metanol Modificados

Os catalisadores de síntese de metanol modificados incluem catalisadores à base de ZnCr que trabalham em alta pressão e alta temperatura e catalisadores à base de CuZn que operam sob baixas pressões e temperaturas [115]. Industrialmente dois tipos diferentes de catalisadores para síntese de metanol foram empregados, sendo estes o catalisador para a síntese de metanol à alta temperatura ZnO/Cr_2O_3 sem a presença do cobre e o catalisador de síntese de metanol à baixa temperatura baseado em Cu/ZnO [141; 142; 143]. A formação de etanol e álcoois superiores foram observadas como produtos secundários da síntese de metanol quando estes catalisadores foram empregados, entretanto verificou-se que a adição de promotores alcalinos a estes catalisadores aumentavam o rendimento e a seletividade à álcoois de cadeia superior. Esta observação levou ao desenvolvimento de catalisadores de síntese de metanol ZnO/Cr_2O_3 e Cu/ZnO modificados com álcalis para permitir a síntese de álcoois superiores. Vários promotores alcalinos, tais como Li, Na, K, Rb e Cs com diferentes cargas alcalinas, foram explorados [109; 115; 144].

Os catalisadores de síntese de metanol à alta temperatura ZnO/Cr_2O_3 tipicamente funcionam a temperaturas de 350-450 °C e pressões de 120-300 atm (1700-4410 psig) e produzem uma mistura de metanol e iso-butanol como os principais produtos de álcool e apenas uma pequena quantidade de etanol. A literatura reporta que a taxa de produtividade do iso-butanol e álcoois pode aumentar enquanto que a formação de metano e outros hidrocarbonetos diminuem a medida que se aumenta a carga alcalina (K ou Cs) [29]. Os melhores parâmetros operacionais para a produção de álcoois superiores parecem ser a temperatura de 440 °C e 10.3 MPa (1500 psi) de pressão utilizando uma relação molar de H_2:CO de 1 e WHSV de 12.000 h^{-1} sobre o catalisador promovido com K em 1% em peso Zn/Cr [145]. Quando

comparado com K, a incorporação de Cs em catalisadores Zn/Cr aumentou a taxa de produção de álcool e a seletividade.

Além disso, a adição de uma pequena quantidade de Pd à formulação ZnO/Cr_2O_3 demonstrou melhorar ainda mais a seletividade à iso-butanol. No entanto, a síntese à alta temperatura e pressão geralmente produz grandes quantidades de hidrocarbonetos [144; 146].

Natta et al. [147] realizaram os primeiros estudos a respeito da síntese de álcoois a partir do gás de síntese sobre os catalisadores ZnO/Cr_2O_3 promovidos com diversos metais alcalinos. Eles relataram que Cs, Rb e K foram os promotores mais ativos para produção de álcoois de cadeia longa. A síntese de álcoois superiores ocorre sobre estes catalisadores a altas temperaturas (400-450 ° C) e em elevadas pressões (10-25,5 Mpa) [148; 149].

A grande maioria dos trabalhos relatados na literatura sobre catalisadores de síntese de metanol modificados para hidrogenação de CO à álcoois de cadeia longa foram em catalisadores à base de Cu, isso se deve ao fato dos catalisadores modificados à base de ZnO/Cr_2O_3 indicarem certa seletividade em relação ao iso-butanol, mas a taxa de produção total de álcoois mostrou ser inferior à dos catalisadores contendo Cu na composição.

Catalisadores à base de Cu/ZnO promovidos com álcali foram amplamente estudados para a síntese de álcoois de cadeia longa na faixa de temperatura entre 275 e 310 °C e pressões entre 750 e 1500 psig. A maioria destes catalisadores utilizaram Al_2O_3 ou Cr_2O_3 como um suporte e foram preparados por técnicas de co-precipitação seguidas de impregnação de promotores tais como K ou Cs [142; 150; 151; 152; 153].

Em um trabalho de Smith [154] foi estudada a síntese de álcoois superiores sobre catalisadores de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ promovidos com K_2CO_3 a temperaturas de 270-310 °C e pressão de 7,6 MPa, utilizando uma relação molar de H_2:CO de 0,45. Os álcoois no produto eram principalmente metanol, com pequenas quantidades de álcoois de cadeia longa.

Kulawska e Skrzypek [152], investigaram a cinética da conversão do gás de síntese à álcoois de cadeia longa sobre um catalisador CuO-ZnO dopado com Cs. A 350 °C, 1450 psig e 7.000 h^{-1} WHSV, o catalisador exibiu abaixo de 1% de conversão de CO, com um rendimento de etanol de cerca de 26 mg/(g.cat.h) e seletividade à etanol de aproximadamente 15%.

Embora o uso de promotores à base de álcalis promova a formação de álcoois superiores sobre catalisadores de Cu, esse efeito do doping alcalino nos catalisadores parece não afetar significativamente o rendimento a etanol. O rendimento à álcoois de cadeia longa demonstrou passar por um máximo a medida que a concentração do promotor é aumentada. Isso ocorre porque, à medida que a concentração do promotor aumenta, mais locais alcalinos são criados, aumentando assim o rendimento de álcoois superiores, mas, eventualmente, o promotor bloqueia os locais de Cu/Zn que são necessários para a síntese de metanol. Quando isso ocorre, dificulta a formação de metanol, o que consequentemente reduz a síntese de álcoois superiores [155].

2.4.5.1.3 Catalisadores de Fischer-Tropsch Modificados

Os catalisadores tradicionais para a síntese de Fischer-Tropsch (F-T), já demonstravam evidências de que eram precursores para a formação de álcoois de cadeia longa desde os seus primeiros estudos. Em um estudo pioneiro, Gall et al. [156] relataram a distribuição de álcoois presentes nos produtos da síntese F-T em catalisadores à base de cobalto e observaram que a proporção de metanol presente era muito baixa, o etanol estava presente na maior proporção e as proporções de álcoois superiores ao propanol diminuíam com o aumento do número de carbono. A partir de estudos como esses que os catalisadores de F-T começaram a ser investigados mais de perto como potenciais precursores para síntese de álcoois de cadeia longa.

Esses tipos de catalisadores, com base em Co e Fe [120; 128; 157], produzem normalmente hidrocarbonetos de cadeia longa e uma pequena quantidade de oxigenados, incluindo álcoois, entretanto a literatura mostra que o rendimento e a seletividade à álcoois podem ser significativamente melhorados se estes forem modificados adequadamente com promotores à base de metais de transição e álcalis. Consequentemente, uma ampla gama de promotores metálicos, como Cu, Mo, Mn, Re, Ru, etc. e promotores alcalinos, tais como Li, K, Cs, Sr, etc., foram adicionados aos catalisadores à base de Co ou Fe suportados em SiO_2 ou Al_2O_3 [19; 23; 31; 32; 158].

Pijolat et al. [31] investigaram o efeito da temperatura e pressão sobre a atividade e seletividade na produção de álcoois e hidrocarbonetos em catalisadores de Fe suportados. Os testes foram realizados sob pressões de 8-30 bar e entre 200 e 275 °C. Os resultados mostraram que acréscimos na pressão aumentaram a taxa de produção de hidrocarbonetos e álcoois. Em temperaturas mais baixas (200-225 °C), observou-se uma alta seletividade à metanol (40%), a medida que a temperatura aumentava o rendimento à álcoois superiores também sofria acréscimo. No entanto, a seletividade a álcool diminuia devido a uma maior conversão em hidrocarbonetos. Concluiu-se que a influência da temperatura sobre a formação relativa de hidrocarbonetos e álcoois sugere que pode existir um precursor em comum entre os hidrocarbonetos e os álcoois superiores (C3-C11).

Kiennemann et al. [32] estudaram a influência de diversos aditivos como Mg, La, Cr, V e Mo sobre a atividade e seletividade de catalisadores de Fe/SiO_2 e $Fe/Cu/SiO_2$. Observou-se que a adição de óxidos de La possui três efeitos principais, sendo estes o de aumentar a conversão total, aumentar a seletividade a álcool e aumentar a seletividade à etanol. O efeito dos metais do grupo Vb (Mo e Cr) e VIb (V) também aumentou essencialmente a seletividade à álcoois.

Matsuzaki et al. [158] relataram o desempenho de vários metais de transição sobre a formação de oxigenados a partir do gás de síntese sobre catalisadores de Co/SiO_2. Os catalisadores foram modificados por uma ampla gama de metais de transição, tais como Re, Ru, Ir, Rh, Os, Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Mo, Mn, Sr, Cr, etc. usando diferentes precursores de metais para cada metal. Verificou-se que a seletividade ao etanol quando o catalisador $Co\text{-}Re\text{-}Sr/SiO_2$ preparado com precursores de acetato aumentou de 1,3% para 20% quando este foi comparado ao mesmo catalisador porém preparado a partir de precursores de nitrato. Curiosamente, o catalisador Co/SiO_2 sem a adição de promotor a partir de um precursor de acetato, e aqueles que utilizaram Sr preparados a partir de precursores de cloretos e nitratos foram em grande parte inativos para a síntese de etanol. Com base nas extensas caracterizações dos catalisadores, os autores observaram que o Co metálico altamente disperso é o principal sítio ativo desses catalisadores e que os metais de transição promovem a redução do cátion Co^{2+} para o estado metálico por meio de um mecanismo de transferência de hidrogênio.

Trabalhos como estes demonstram claramente a importância dos precursores e dos procedimentos com que os catalisadores são preparados. A natureza do

promotor metálico e seu precursor e o tipo de cátion alcalino utilizado, desempenham um papel significativo no controle do rendimento e seletividade em relação aos álcoois.

Para os catalisadores baseados em Co, sugere-se que os catalisadores preparados utilizando-se o acetato de cobalto como precursor apresentam melhor desempenho. Os metais de transição como Ir, Re, Pt e Os ajudam a reduzir as espécies de acetato de Co inativas ao estado metálico ativo, ativando o H_2 (durante o pré-tratamento) enquanto o mantém altamente disperso. A dispersão do Co é absolutamente necessária para a síntese de oxigenados, uma vez que a aglomeração de partículas de Co demonstrou a tendência a formação de hidrocarbonetos. Embora os catalisadores de Co promovidos tenham maior seletividade em relação ao etanol, as seletividades de hidrocarbonetos permanecem altas (acima de 60%) em praticamente todos os estudos relatados [19; 158; 159].

2.4.5.1.4 Catalisadores à Base de Mo

Os catalisadores à base de Mo foram relatados por vários pesquisadores para a conversão de gás de síntese em álcoois [160]. A seletividade entre hidrocarbonetos e álcoois totais variou dependendo do tipo de promotores (metais básicos, álcalis e metais nobres) adicionados e das condições de reação empregadas [33; 34; 35; 161; 162; 163]. Catalisadores comerciais à base de Mo sulfatados (MoS_2) desenvolvidos pelas empresas Dow Chemical Company e Union Carbide Corporation [164; 165], demonstraram que estes catalisadores dopados com álcalis independente da utilização ou não de suportes poderiam converter gás de síntese em álcoois com seletividade à álcool variando de 75 a 90% [166]. Estes catalisadores devem ser submetidos à temperaturas de reação relativamente elevadas (270- 330 °C) e pressão de operação entre 10-28 MPa com relação H_2/CO de 1:2.

Takashi e colaboradores [167] relataram elevada seletividade à formação de álcoois C1-C5 (acima de 72%) com diversos promotores alcalinos sobre catalisadores de Mo/SiO_2. Observou-se que o aumento da formação de álcool entre os metais alcalinos diminuiu na ordem K> Rb> Na> Li, sugerindo que um promotor básico moderado é desejado.

Para catalisadores MoS_2 dopados com Cs, relatou-se que um equilíbrio entre as funções básicas e a hidrogenação associada ao Cs e o MoS_2 é necessário para produzir um rendimento elevado de álcoois C2-C4 e para minimizar a formação de hidrocarbonetos. Assim, uma quantidade adequada de Cs precisa ser adicionada ao catalisador MoS_2 para se obter um desempenho catalítico considerável [109].

Muramatsu et al. [168] afirmou que o papel do K em catalisadores Mo/SiO_2 é de preservar as espécies de MoO_2 de superfície que são ativas para álcoois, retardando a redução do Mo ao metal. A seletividade para álcoois sobre catalisadores de Mo promovidos por álcalis normalmente segue a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (distribuição de produtos em função da probabilidade de crescimento da cadeia), que limita uma maior formação de álcool. No entanto, a promoção adicional com metais de transição como Co e Ni demonstra melhorar a seletividade de álcoois de cadeia superior.

Quando o catalisador K/MoS_2 é co-modificado com Ni e Mn, observou-se que o efeito sinérgico de ambos os promotores aumenta a atividade catalítica e a formação de álcoois C2-C3. Para o catalisador K/MoS_2 notou-se que a adição de Ni aumentou a atividade do catalisador e a seletividade à álcoois. A adição adicional de Mn parece inibir o enriquecimento de Ni, levando à supressão das funções de metanação do Ni enquanto que aumenta a dispersão do catalisador [169].

Zhang et al. [170] testaram a síntese de álcoois superiores em catalisadores de Mo dopados com diferentes proporções de Co e mantendo o carregamento de K em cerca de 1% em peso. Os experimentos foram realizados a 300 °C, pressão de 900 psig a uma velocidade espacial de 10 000 h^{-1} com um gás de síntese contendo uma razão H_2/CO de dois. Para o melhor catalisador (proporção de Co-Mo de 1:7) a seletividade total à álcool foi de cerca de 48%. A conversão de CO foi de 37,5%, com uma seletividade para etanol de cerca de 25%.

As técnicas de preparação foram relatadas por vários autores como tendo impacto direto na seletividade e atividade dos catalisadores de Mo. Como exemplo catalisadores de Mo/SiO_2 promovidos por KCl, inicialmente preparados pelo método de impregnação sucessiva, onde o K foi adicionado a sílica gel seguido de impregnação com solução de Mo, revelou uma maior atividade e seletividade para a formação de álcool do que quando o Mo foi adicionado primeiro. Verificou-se que a sequência afetou muito a atividade e a seletividade porque certas interações entre o Mo e a SiO_2, que inibem a maior formação de álcool, parecem estar menos

pronunciadas quando K é adicionado primeiro [167]. Em outro trabalho, o desempenho de catalisadores MoS_2 suportados em carvão ativo e preparados por diferentes procedimentos foi avaliado, relatou-se que o procedimento de secagem rápida do catalisador em vez de lento demonstrou melhorar a atividade e a seletividade à álcoois [171].

2.4.6 Catalisadores Bimetálicos

A partir dos estudos de catalisadores monometálicos torna-se notório que a presença de dois ou mais metais conduzem, frequentemente, a um catalisador superior. A título de definição é considerado um catalisador bimetálico, aquele onde os dois metais em questão possuem atividade individualmente. Sendo que o objetivo da formulação bimetálica é obter vantagens de possíveis efeitos sinergéticos dos dois metais e, portanto, produzir catalisadores altamente ativos, seletivos e estáveis.

A seletividade de ligas metálicas é em sua maioria diferente daquela de seus componentes individuais ou de alguma mistura mecânica deles. Além disso, sob condições industriais, catalisadores bimetálicos exibem uma maior estabilidade quando comparado aos monometálicos. Estes novos atributos de sistemas multimetálicos se devem a mudanças nas estruturas eletrônica e geométrica dos catalisadores [172].

Foger [173] descreveu sete possíveis microestruturas de um catalisador bimetálico e observou que o número de possíveis espécies ativas aumenta dramaticamente quando a superfície dos cristalitos é composta por dois metais. De fato, o desempenho catalítico é determinado pela composição atômica da superfície dos cristalitos e não meramente pela composição global, já que os átomos da superfície possuem um estado de coordenação incompleto e, portanto uma melhor característica de adsorção. Estudos sobre o estado de coordenação dos sítios metálicos de um catalisador bimetálico mostraram que [174]:

I. Sítios com um baixo número de coordenação são enriquecidos no constituinte com menor calor de atomização (isto é, menor energia superficial).

II. O grau de enriquecimento aumenta com o decréscimo do número de coordenação do sítio.
III. O grau de enriquecimento decresce com o aumento da temperatura.

Pode ser notado, contudo, que a habilidade para formar ligas não é necessariamente a condição para que o sistema seja de interesse como catalisador, desde que a miscibilidade de pequenas partículas de ligas seja maior do que seria esperado com base nos diagramas de fase. Como exemplo, as ligas Os-Co e Ru-Cu são completamente imiscíveis quando misturadas, mas formam agregados bimetálicos quando depositados sobre um suporte, sendo que as propriedades de superfície revelam uma extensiva interação entre os dois elementos. Portanto, justifica-se o uso dos termos “agregados” para os sistemas bimetálicos não suportados e “aglomerados bimetálicos” para sistemas com grandes dispersões metálicas suportados em óxidos ou outros compostos [175; 176]. Desse modo, não é surpreendente que em alguns casos, atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores bimetálicos possam sofrer desvios em relação ao comportamento aditivo previsto das propriedades individuais dos metais. Na realidade, efeitos de grupo são normalmente dominantes devido à necessidade do agrupamento de átomos possuírem um tamanho crítico para se ancorar num sítio ativo. Conforme indicado na Figura 2.14, além da formação de ligas, vários outros fatores modulam os efeitos de grupo de sistemas bimetálicos.

Figura 2.14: Fatores que afetam as propriedades químicas dos catalisadores bimetálicos. Fonte: [174].

A dificuldade de se criar um único sistema catalítico que seja capaz de converter misturas de monóxido de carbono e hidrogênio seletivamente em etanol e outros álcoois de cadeia longa em parte derivam do grande número de produtos possíveis que se formam a partir desses dois gases simples (olefinas, parafinas de cadeia longa e produtos oxigenados). Na realidade, esses metais exigem modificações significativas através da utilização de promotores como os álcalis, óxidos, metais de transição e etc. Com base nesse sistema catalíco onde se engloba catalisadores metálicos, promotores e suportes se obtem uma ampla variedade de produtos.

A fim de se atingir um melhor comprometimento entre o desempenho catalítico e os custos do processo, uma maneira apropriada seria combinar dois ou mais metais e criar assim novos sistemas catalíticos. Sabe-se que os catalisadores à base de cobalto são utilizados para a síntese de parafina de cadeia longa usando a reação de Fischer-Tropsch, enquanto os catalisadores à base de cobre são seletivos na síntese de metanol a partir do gás de síntese. Espera-se, portanto que catalisadores bimetálicos suportados à base de cobalto e cobre tenham controle eficiente na seletividade quer para hidrocarbonetos quer para oxigenados quando estes são submetidos às reações de hidrogenação de CO. De fato, o uso de

catalisadores bimetálicos de Co-Cu para síntese de oxigenados C_{2+} foram desenvolvidos e patenteados no Institut Français du Pétrole (IFP) [36; 37; 38] em 1978. Dois conceitos foram utilizados para explicar a natureza dos sítios ativos em catalisadores de cobre e cobalto na síntese de álcoois [39; 41; 177; 178]: (1) a formação de oxigenados pode ser feita através de um mecanismo de duplo sítio Co-Cu. (2) a produção de oxigenados é atribuída a uma sinergia entre as espécies de cobre metálico e as espécies de cobalto parcialmente reduzidas.

Os esforços teóricos dos pesquisadores colaboradores do SUNCAT/Stanford [47] e em outros grupos de pesquisa [46; 48] sugerem e confirmam os estudos experimentais [39; 42; 43; 44; 48; 49; 179; 180; 181; 182; 183; 184; 185; 186; 187; 188] que as ligas metálicas de Co-Cu estão entre os catalisadores mais promissores para se estudar e modificar na tentativa de se obter um catalisador seletivo para a produção de álcoois de cadeia longa a partir do gás de síntese.

O efeito dos metais alcalinos sobre catalisadores de Co-Cu foi objeto de estudo de Aquino e Cobo [183]. Neste trabalho, a influência de diferentes metais alcalinos (Li, Na, K, Cs) sobre a formação das fases ativas nos catalisadores suportados de Co-Cu, bem como o desempenho desses sólidos na reação da hidrogenação de CO foram estudadas. Constatou-se que a adição dos metais Li, Na e K aos precursores não promoveram alterações significativas na área superficial, entretanto a adição de Cs parece levar a uma redução significativa desta propriedade. Os testes catalíticos evidenciaram que o catalisador Al-Co-Cu-Li foi o mais seletivo para álcoois superiores e mais estável ao longo do tempo reacional enquanto que o catalisador Al-Co-Cu-Na foi altamente seletivo para álcoois de cadeia longa apenas no início da reação.

O papel do suporte em catalisadores Co-Cu para a síntese de álcool foi estudado por Lee et al. [181]. Três suportes diferentes foram selecionados Al_2O_3, MgO e ZnO e as espécies metálicas ativas Co-Cu foram introduzidas no suporte pelo método de coprecipitação. Os resultados mostraram que os catalisadores suportados em ZnO foram superiores em comparação com os outros suportes, apresentando maior conversão (70%) e seletividade em relação a álcoois superiores. Os autores justificam este fato, baseados nas espécies de Cu, sugerindo que estas gerariam sítios ácidos fortes e médios interagindo com melhor com o suporte à base de Zn, enquanto que a alumina gera sítios ácidos médios e o MgO apenas sítios ácidos fracos. Os autores consideraram que os átomos de oxigênio de

baixa coordenação no caso do catalisador de zinco foram os responsáveis pela alta atividade em comparação com outros catalisadores. Além disso, verificou-se que a adição de CO_2 ao gás de síntese aumentou a conversão e seletividade.

Nanopartículas de cobalto-cobre foram testadas como catalisadores para a síntese de álcoois de cadeia longa a partir do gás de síntese por Subramanian et al. [42]. A influência da temperatura de reação na seletividade do produto foi examinada na faixa de 230-300 °C a pressão de 20 bar e razão H_2/CO = 2. As nanoparículas foram sintetizadas por impregnação úmida para se obter nanopartículas de núcleo-concha (core-shell) ou as nanopartículas misturadas, conforme observado nas Figuras 2.15 e 2.16. Verificou-se que os catalisadores de nanopartículas misturadas foram mais seletivos para etanol e oxigenados superiores do que os catalisadores de núcleo-concha, enquanto os últimos são mais ativos, mas não seletivos para o etanol. Sugere-se que os catalisadores de nanopartículas misturadas não são ativos porque a formação de hidrocarbonetos, que normalmente acompanha a alta atividade catalítica, é suprimida. Além disso, a composição de Co-Cu deve ser escolhida de forma que haja um equilíbrio adequado entre a dissociação de CO e a inserção do CO necessária para a síntese de álcoois superiores. O estudo também indicou que a conversão de CO e a seletividade dos catalisadores bimetálicos de Co-Cu são fortemente influenciados pela temperatura de reação. Sob as condições de reação, a maior seletividade à etanol foi de 11,4% para o catalisador de Co-Cu (1:24) com 17,2% de seletividade ao metano à temperatura de 270°C e 20 bar.

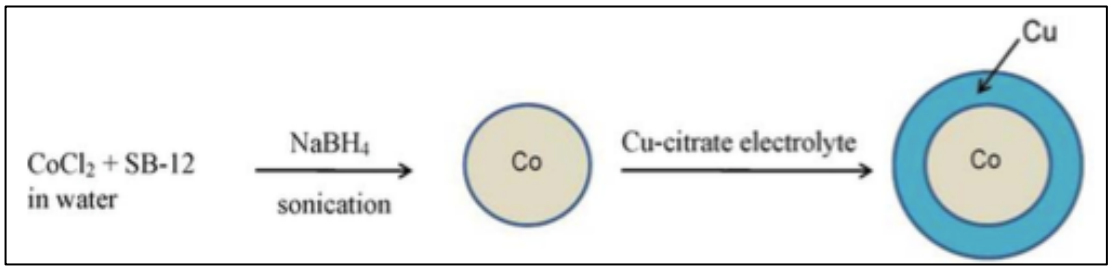


Figura 2.15: Ilustração da síntese das nanopartículas Co-Cu núcleo-concha.
Fonte: [42].

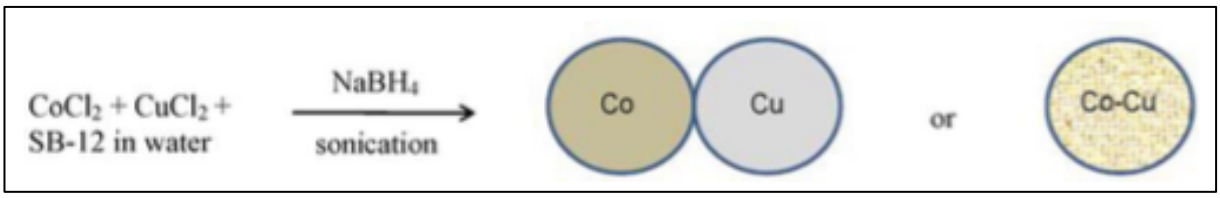


Figura 2.16: Ilustração da síntese das nanopartículas Co-Cu misturadas.
Fonte: [42].

Espera-se que um catalisador para aplicação industrial deve ser suficientemente estável durante a reação. Contudo, todos os catalisadores são desativados com o tempo de reação. Muitos fatores explicam a desativação dos catalisadores, tais como envenenamento, deposição de carbono, sinterização, lixiviação, mudança de fase e separação ou segregação de fases. A desativação dos catalisadores na síntese de álcoois de cadeia longa conduz à diminuição da atividade e/ou da seletividade. À medida que as propriedades catalíticas são determinadas pela estrutura do catalisador, acredita-se que alguma alteração estrutural no catalisador ocorra durante a sua desativação.

As mudanças no desempenho catalítico e na evolução estrutural durante a desativação do catalisador $CoCu/TiO_2$ na síntese de álcool através do gás de síntese foram investigadas por Yang et al. [182]. Os autores observaram que a atividade catalítica diminui continuamente com o tempo de reação, embora não haja mudança óbvia na seletividade total do álcool. Enquanto isso existe a mudança gradual para produtos com baixo número de carbono e as probabilidades de crescimento da cadeia de álcoois e hidrocarbonetos diminuem com o tempo de reação. Ao se utilizar a hidrogenólise do etano como reação de investigação, notou-se que a atividade catalítica também diminui com o tempo de reação, indicando a diminuição do número de cobalto metálico de superfície. Para elucidar a evolução estrutural do catalisador, os catalisadores calcinados, reduzidos e usados foram analisados por várias técnicas. Notou-se que a fase cristalina do catalisador calcinado foi o óxido composto de CuCo, com pequenas nanopartículas CuO espalhadas sobre a superfície do catalisador. Após a redução, os óxidos foram transformados em ligas de CuCo e nanopartículas de Cu. Observou-se ainda que ocorre sinterização severa e que se forma na superfície do catalisador estruturas de Co_xC, ambas reduzindo o número de átomos de Co na superfície o que em última análise direciona à desativação catalítica.

2.4.7 Preparação dos Catalisadores para a síntese de álcoois de cadeia longa

Os catalisadores para a síntese de álcoois de longa a partir do gás de síntese são normalmente constituídos de duas partes, como discutido anteriormente: uma fase ativa, geralmente um metal com propriedades hidrogenantes, tais como: Ru, Fe, Co, Cu, Mo, Ni etc. depositados sobre outra fase que é denominada de suporte, sendo que os suportes mais utilizados são os óxidos de Si, Al, Zr, Mg, Zn, La, Cr e Ti, carvão ativado e etc. Outros componentes que podem estar presentes em pequenas concentrações são os metais alcalinos, K, Cu, Zr, Rb, Cs etc, que atuam como promotores da reação.

Os catalisadores são normalmente preparados por deposição de um precursor do metal sobre a superfície do suporte através de processos típicos como: coprecipitação de sais metálicos e a impregnação seca. Entretanto, a além dessas técnicas de preparação convencionais, nesta tese de doutorado também foi abordada uma nova rota de síntese catalítica denominada método poliol. Estas técnicas serão mais bem explicadas no capítulo 3.

Após esta etapa, o catalisador é seco, calcinado e submetido à ativação com fluxo de hidrogênio para gerar a fase metálica ativa. Desse modo, a relação entre a composição do catalisador e as condições de preparação determinam a atividade e seletividade para um dado conjunto de parâmetros reacionais ou de processo. A temperatura, pressão, taxa de aquecimento e o gás de pré-tratamento também podem influenciar a área específica e a atividade do catalisador [132].

Em princípio, o desempenho final de um catalisador (atividade e/ou seletividade) é determinado pela interação dos diversos processos físicos e químicos envolvidos na sua preparação. Enquanto que a fase de preparação pode ser subdividida em três etapas: (i) Síntese Química; (ii) Calcinação e (iii) Ativação.

Existe um conjunto de evidências sugerindo que uma melhor compreensão da química de preparação do catalisador seja o principal fator para o controle da atividade. Isto é particularmente correto para a síntese de álcoois de cadeia longa através da hidrogenação do CO, onde mudanças na composição global do catalisador podem conduzir a diferentes distribuições de produtos. Mais do que em qualquer outra reação de hidrogenação, a seleção do “melhor” catalisador é sem dúvidas considerada a etapa crucial para essas reações.

2.4.8 Considerações Finais

Como uma das rotas alternativas altamente promissoras para a via do petróleo, a síntese de álcoois de cadeia longa traz nova vida devido à crescente demanda por combustíveis líquidos e o desvanecimento das reservas de petróleo.

Embora muitos esforços tenham sido feitos para facilitar o progresso tecnológico da síntese de álcoois de cadeia longa através do gás de síntese, muitas incertezas e riscos a cerca do processo catalítico ainda perduram. A hidrogenação do CO para produzir álcoois de cadeia longa não é somente mais complicada do que a síntese para produção de outros combustíveis líquidos, como a síntese de F-T, como ainda hoje, não existem plantas comerciais para esta produção. A estabilidade do catalisador, a sensibilidade do catalisador às impurezas, o seu desempenho frente às reações, e o mais importante, a sua reprodutibilidade, ainda demandam investigação detalhada.

Existem alguns artigos de revisão na literatura a respeito das preparações dos catalisadores, mecanismo e cinética da reação [24; 106; 109; 114; 115]. Entretanto, ainda não existe avaliação suficiente sobre a viabilidade geral do processo para produzir os álcoois desejados e a capacidade de se ampliar o processo para um nível comercial. Além disso, a utilização dos subprodutos como água, hidrocarbonetos e CO_2 é necessária para obter maior benefício e menor custo.

Sendo assim, o crucial seria alcançar elevada seletividade à álcoois C_{2+} com produtividade comparável, considerando a produção comercial atual desses álcoois [189]. Além do profundo entendimento do mecanismo de síntese dos álcoois de cadeia longa, o futuro ainda deve enfatizar o desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes e tecnologia de processos integrados para atender a viabilidade econômica e as demandas do mercado desses combustíveis oxigenados. Nesse sentido, estudos atuais, como esta Tese de doutorado, visam contribuir para a futura aplicação deste processo.

3 METODOLOGIA

Este capítulo tem como objetivo descrever a metodologia utilizada nas reações de hidrogenação de CO por nanopartículas de Co-Cu, detalhando-se o método de preparo dos catalisadores, as técnicas para a caracterização físico-química dos materiais sintetizados, bem como os testes catalíticos realizados. Cabe ressaltar que a parte experimental descrita a seguir, foi realizada quase em sua totalidade (com exceção da análise textural (BET) que foi realizada no Procat), na Stanford University (Catalyzing Renewable Energy, Jaramillo Research Group) e no SLAC (National Accelerator Laboratory), além da parceria do grupo de pesquisa do professor Jens Norskov (SUNCAT/SLAC/Stanford - Sustainable Energy through Catalysis), responsável por todos os cálculos teóricos, a fim de facilitar a seleção da liga metálica mais ativa para a produção de álcool.

3.1 Catalisadores

No presente trabalho adotou-se uma abordagem combinada, com base em design computacional e métodos de síntese, para se desenvolver catalisadores bimetálicos à base de Co-Cu eficientes para a produção de álcoois de cadeia longa através da hidrogenação do CO. As simulações com base no DFT (*Density Functional Theory*) acopladas a modelos microcinéticos foram desenvolvidas por pesquisadores colaboradores do SUNCAT/SLAC e utilizadas para identificar os metais e/ou ligas metálicas preferenciais, bem como a composição molar favorável para produzir o etanol [47]. Neste estudo teórico que será melhor discutido na seção 4.6, sugere-se uma maior seletividade e atividade para produção de etanol a partir de ligas metálicas à base de Cobalto e Cobre. O estudo indicou que ligas metálicas com proporção molar de 3:1 de Cobalto:Cobre se mostraram as mais seletivas. Com base nessas previsões, a liga metálica Co-Cu foi selecionada para o presente estudo. Para tanto, como ponto inicial, adotou-se uma nova via de síntese (método poliol) para a liga Co-Cu e estas foram então sintetizadas sob a forma de nanopartículas bimetálicas em diversas proporções molares, a fim de se encontrar a melhor relação molar de cobalto e cobre.

3.2 Preparo dos Catalisadores

3.2.1 Síntese das nanopartículas de Co-Cu pelo Método Poliol

Para o preparo das nanopartículas adotou-se o método poliol [52; 55]. A síntese através do poliol envolve, em linhas gerais, a dissolução de sais metálicos em um poliol junto a um polímero estabilizador. Este método tem sido utilizado com sucesso para criar uma grande variedade de nanopartículas bimetálicas [53; 54; 56]. Foram sintetizadas 13 nanopartículas bimetálicas 0,1 M à base de acetato de cobre ($Cu(CO_2CH_3)_2 \cdot H_2O$, Alfa Aesar, 99,9%) e acetato de cobalto ($Co(CH_3CO_2)_2$, Alfa Aesar, > 98%), em diferentes relações molares. Em um procedimento típico, 0,75g de Polivinilpirrolidona (PVP - K29-32, 58000 MW, Acros - que atua como uma molécula de proteção e controle do tamanho de partícula), foi dissolvido em 50 ml de dietileno glicol (Aldrich, 99% - que age como um agente redutor e solvente) e 0,3M de NaOH (Aldrich, 99,99% - utilizado como um coadjuvante na redução dos metais), em um balão sob agitação magnética de 650 rpm. O sistema foi aquecido por uma manta de aquecimento até a temperatura de 100 ^{o}C e até que ocorresse a solubilização dos reagentes e mudança de coloração do incolor para o amarelo claro. Os sais metálicos de cobalto e cobre foram então adicionados e o sitema aquecido sob refluxo a 220 ^{o}C por 2h. Uma dispersão coloidal castanha foi formada, indicando a formação das nanopartículas de Co-Cu. Os produtos finais foram centrifugados com excesso de acetona (10.000 rpm durante 20 min). Os sólidos resultantes foram redispersos em 5 mL de metanol, misturados com 30 mL de acetona e recentrifugados (10.000 rpm durante 30 min). Este procedimento de lavagem foi repetido quatro vezes. As nanopartículas de Co-Cu obtidas foram, em seguida, suspensas em metanol e impregnadas em alumina (Al_2O_3 - Aeroxide AluC) via impregnação seca, a fim de se obter um catalisador com teor metálico de 30%. A Figura 3.1 ilustra o esquema de preparo dos catalisadores pelo método poliol e a Figura 3.2 demonstra a metodologia de impregnação seca.

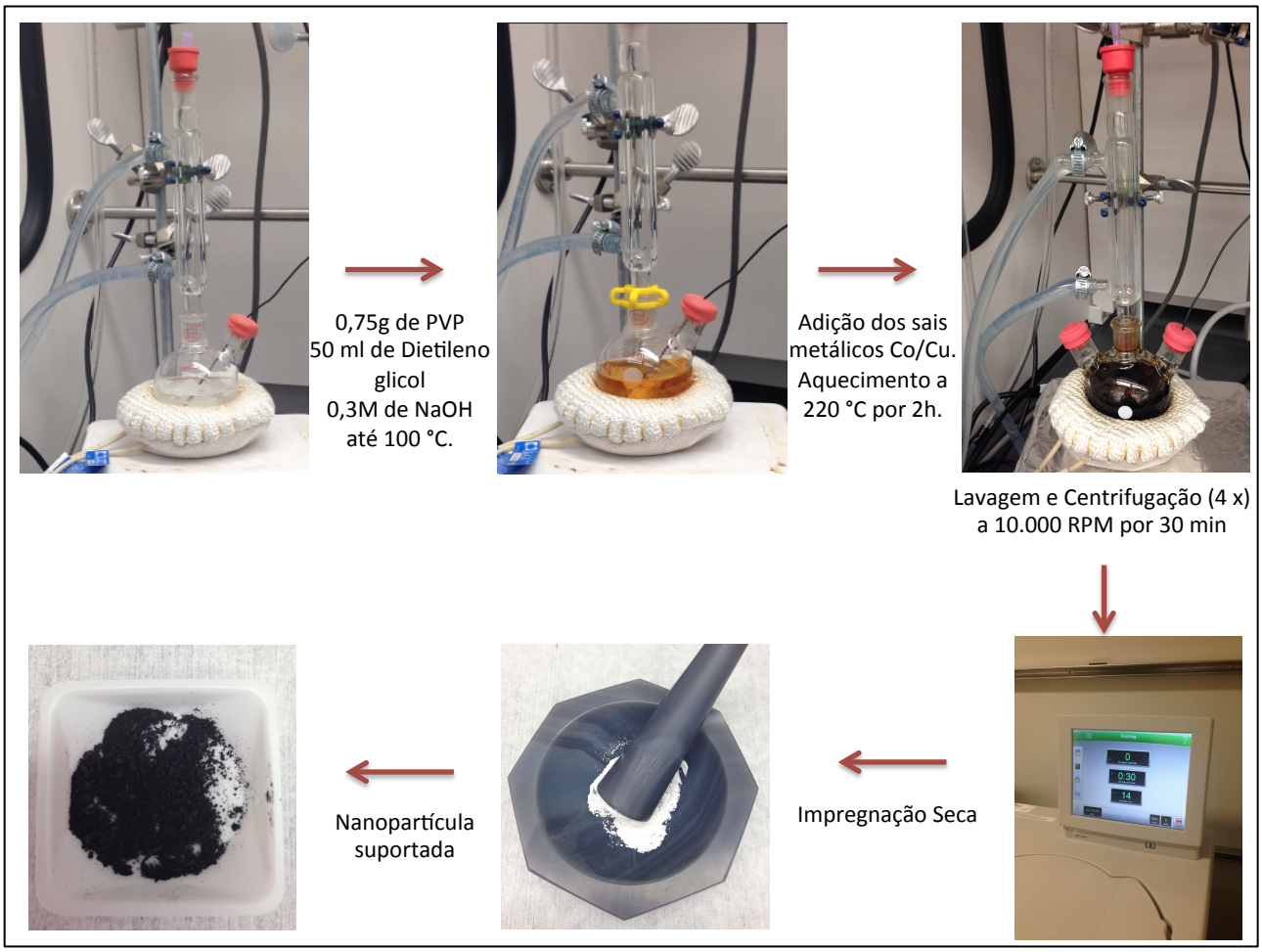


Figura 3.1: Esquema de preparo dos catalisadores pelo método poliol.

Os resultados preliminares obtidos através do screening catalítico demonstraram que o melhor desempenho catalítico foi alcançado com a nanopartícula $Co_{2,5}Cu$ (relação molar de 2,5:1 Co:Cu) suportada em alumina. Tendo em vista que resultados favováreis foram obtidos com o catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ este foi por consequência submetida a diferentes condições experimentais (suportes, pressões e metodologia de síntese) a fim de se avaliar a correlação entre o método de síntese, o suporte, a estrutura do catalisador e a atividade catalítica. As condições experimentais estudadas para o catalisador $Co_{2,5}Cu$ encontram-se na Tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1: Condições experimentais do catalisador $Co_{2,5}Cu$

Suporte	Pressão	Método de Síntese
SiO_2	20bar e 40 bar	Poliol
TiO_2	20bar e 40 bar	Poliol
ZrO_2	20bar e 40 bar	Poliol
Al_2O_3	20bar e 40 bar	Poliol
Al_2O_3	20bar e 40 bar	Impregnação Seca
Al_2O_3	20bar e 40 bar	Coprecipitação

3.2.2 Método de Impregnação Seca

Para efetivar a dispersão das nanopartículas nos suportes foi utilizado o método de impregnação seca, semelhante ao método utilizado por Studt et al. [16]. Este método consiste em adicionar ao suporte, um volume de dissolução igual ao seu volume de retenção, contendo a quantidade desejada de metal. O volume de retenção é igual ao volume máximo de água que pode absorver um dado peso do suporte e é equivalente ao volume de poros do suporte, aos espaços intracristalinos, e a película do líquido superficial. O volume de retenção, foi medido experimentalmente através da análise do ponto úmido, para cada suporte. Inicialmente, os suportes alumina (Aeroxide AluC), sílica gel (Grace Davison), titânia (Aeroxide) e zircônia (Aldrich) foram calcinados a 450 °C durante 4 horas com uma rampa de aquecimento de 1,5 °C/min para remoção de água e de possíveis materiais orgânicos indesejáveis. Ao final do processo de calcinação o suporte foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. A impregnação dos suportes com as nanopartículas (sintetizadas pelo método poliol) e do catalisador $Co_{2,5}Cu$ sintetizado pelo método de impregnação seca (acetatos de cobalto e cobre suportados em Al_2O_3) foi realizada à temperatura ambiente e em concentrações adequadas para se obter a porcentagem em peso previamente definida. Para auxiliar no procedimento foi utilizado um almofariz de ágata, a solução metálica foi gotejada lentamente no suporte e para garantir uma distribuição homogênea da solução e

suporte, a mistura foi mantida sob vigorosa agitação. Após a impregnação, a amostra úmida foi mantida em repouso por 1h. Por fim, os sólidos foram secos a 60 °C na estufa. A Figura 3.2 mostra um fluxograma simplificado do preparo dos catalisadores através do método de impregnação seca.

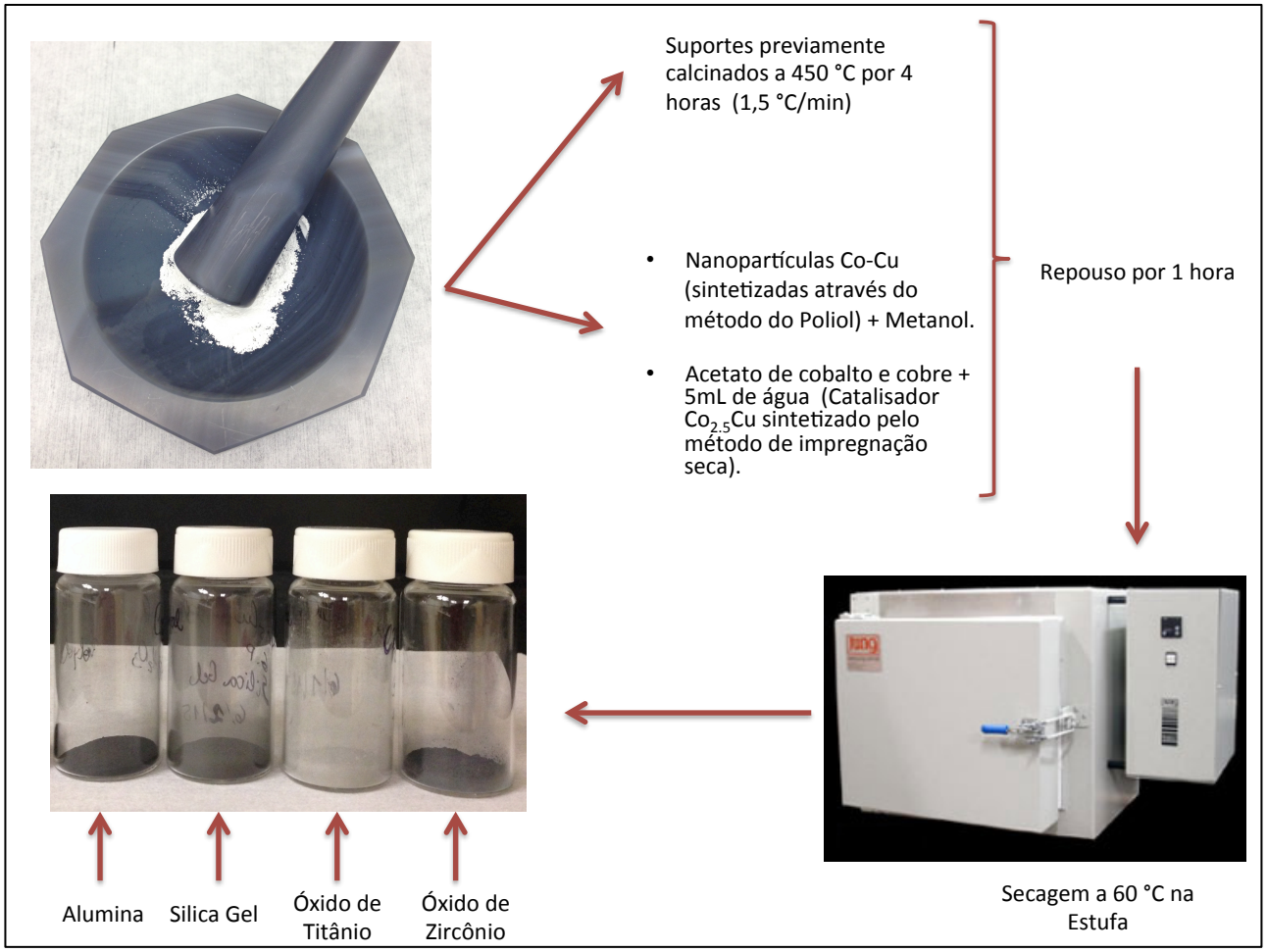


Figura 3.2: Esquema de preparo dos catalisadores pelo método de impregnação seca.

3.2.3 Método de Coprecipitação

O catalisador $Co_{2,5}Cu$ (relação molar de 2,5:1 Co:Cu) também foi sintetizado pelo método de coprecipitação, similar ao método reportado por Baltes et al. [190]. Nessa metodologia, uma solução 0,3M de carbonato de potássio (K_2CO_3 Alfa Aesar, 99%) foi adicionada gota a gota em uma solução aquosa contendo nitrato de cobalto hexa-

hidratado ($Co(NO_3)_2$. $6H_2O$, Sigma >98%), nitrato de cobre tri-hidratado ($Cu(NO_3)_2$. $3H_2O$, Acros 99%) e nitratro de alumínio nona-hidratado ($Al(NO_3)_3$. $9H_2O$, Sigma >98%) sob agitação vigorosa por um período de 4 horas a 60 °C. Ao final do processo de precipitação o catalisador foi envelhecido a temperatura ambiente e pH 7 ± 0,1 durante a noite. Em seguida, o precipitado foi filtrado a vácuo e lavado três vezes com água deionizada. Por fim, o catalisador foi submetido a secagem a 50 ° C durante a noite, redução do catalisador a pó e calcinação a 600 °C sob fluxo de hidrogênio durante 6h (taxa de aquecimento de 1,5 °C/min). A Figura 3.3 esquematiza o preparo do catalisador pelo método de copreciptação.

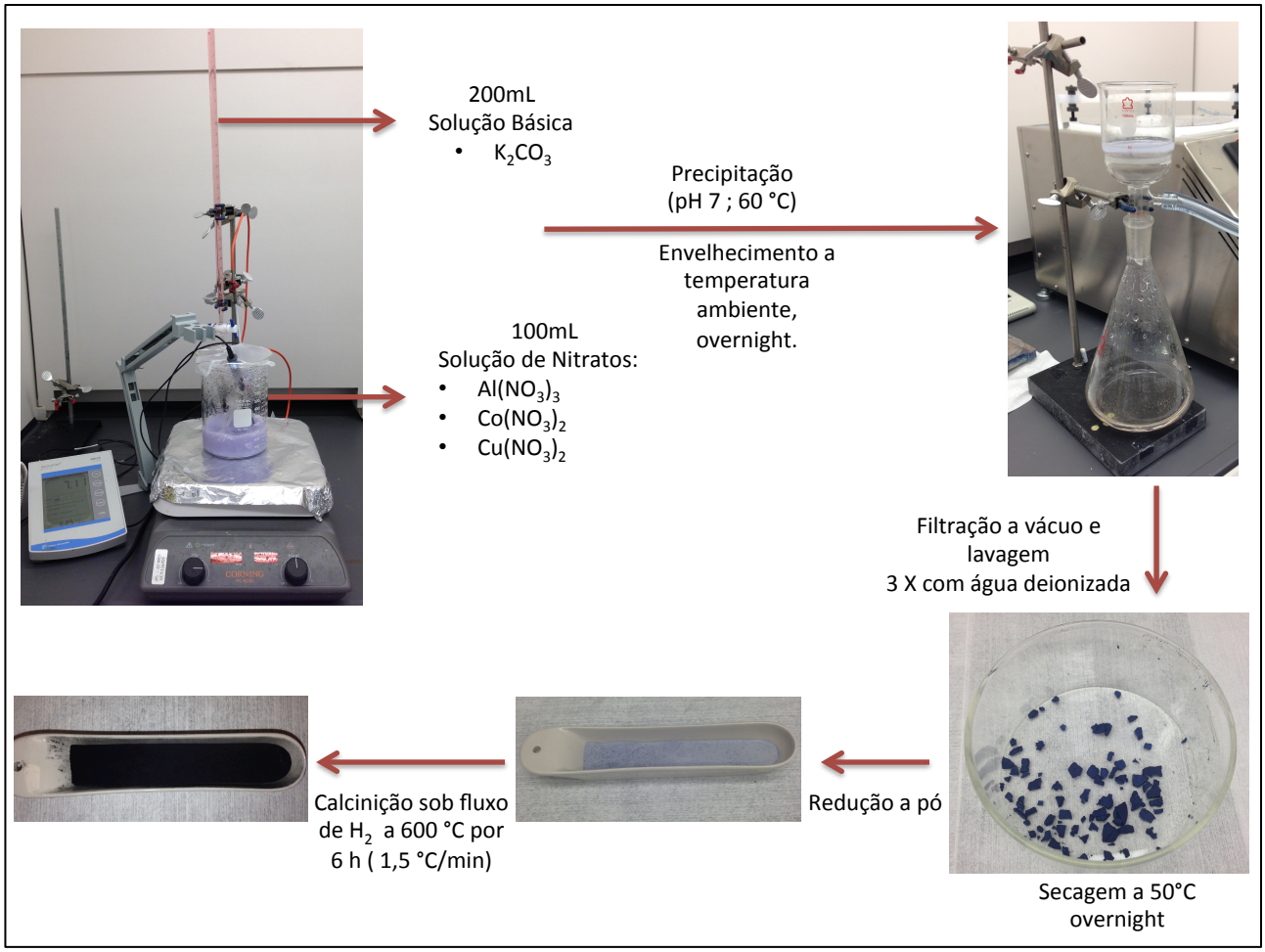


Figura 3.3: Esquema de preparo do catalisador pelo método de copreciptação.

3.3 Caracterização dos Catalisadores

3.3.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) utiliza um feixe incidente de raios X, o qual causa a ejeção de elétrons dos níveis do cerne dos átomos da amostra. A energia dos fotoelétrons é característica para cada átomo da tabela periódica e, portanto, a análise elementar torna-se possível, dando origem ao nome espectroscopia eletrônica para análise química, *ESCA*. A energia dos elétrons é muito baixa, e somente aqueles elétrons das primeiras monocamadas podem ser detectados. Para evitar perdas de energia, é necessário executar a análise em sistemas de alto vácuo, UHV. A energia do elétron ejetado é afetada pelo estado de valência do elemento, o qual também pode ser medido. Este é conhecido como o efeito do deslocamento químico e é uma das maiores potencialidades da técnica de XPS [191]. A composição da superfície e o estado de oxidação do cobalto e cobre presentes nos catalisadores foram investigados por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS, PHI 5000 VersaProbe) com radiação Al Kα 1486,6 eV, e equipado com canhões de pulverização de íons de argônio para limpar a superfície da amostra. Todos os espectros foram calibrados para a posição da linha base do carbono 1s (C1s) em 284,8 eV com erro médio para os valores de energia de ±0.2 eV. A região de aquisição de Co e Cu variou de 765 eV para 815 eV e de 924 eV para 974 eV, respectivamente, enquanto os parâmetros gerais utilizados para a aquisição do espectro foram de 23,5 eV de energia, passo de energia 0,1 eV, 50 ms por passo, e 10-15 varreduras. O tratamento dos dados foi realizado utilizando-se o software CasaXPS. A Figura 3.4 ilustra o equipamento de XPS utilizado nas análises.

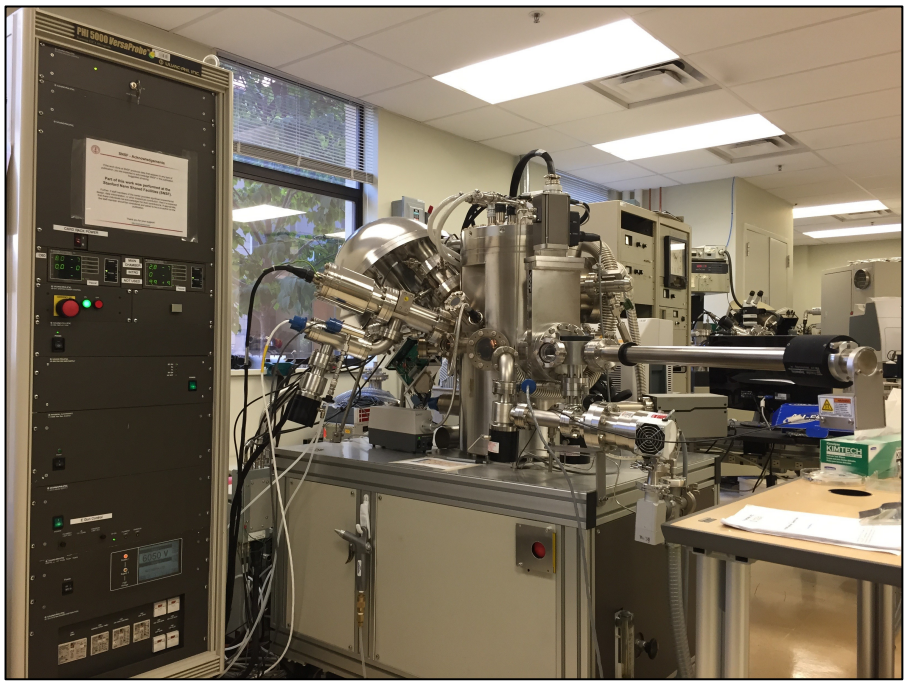


Figura 3.4: Equipamento de XPS.

3.3.2 Análise Textural

Através dos dados de adsorção/dessorção de N_2 podem-se obter informações sobre a área superficial do material, distribuição do tamanho de poros, volume de microporos, dentre outras [192]. As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N_2. As análises foram realizadas em um equipamento TriStar II Plus Surface Area and Porosimetry Analyzer da Micromeritics. A metodologia experimental consistiu inicialmente no pré-tratamento das amostras, através da secagem à temperatura de 150 °C, sob vácuo, por um periodo de 15h, em seguida a amostra foi analisada com seleção de 10 pontos de pressões parciais pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), para se obter a área superficial e pelo método t-plot para o cálculo do volume de poros. A Figura 3.5 demonstra o equipamento utilizado nas análises.

Figura 3.5: Equipamento de Fisissorção de N_2.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X baseia-se no efeito da difração da radiação X pelos planos do retículo cristalino das amostras, seguindo a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d._{(h,k,l)}\, sen\theta$$

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente (para Cu Kα, λ = 1,5488 Å;

d = distancia entre os planos de reflexão que possuem índices de Miller (h, k, l);

θ = ângulo de incidência.

Quando se trabalha com sólidos cristalinos, estes apresentam padrões de difração de raios-X característicos, os quais podem ser utilizados:

Qualitativamente: identificação da fase cristalina presente e detectar a presença de outras formas cristalinas;

Quantitativamente: determinação do grau de pureza e/ou cristalinidade e os

parâmetros de célula unitária.

No caso de materiais laminares os difratogramas de raios-X permitem determinar também à distância interlaminar (d_{100}) [193].

A cristalinidade das nanopartículas de Co-Cu e dos catalisadores suportados foi investigada através da difração de raios X (DRX, Phillips PANanalytical X'Pert Pro equipado com um Anton Paar XRK 900) com radiação Cu Ka (λ = 1.542 Å) e operado a 45 kV e 40 mA. A faixa entre 35-60 graus foi utilizada com 0,02 graus por passo e 1 segundo por passo. As amostras foram preparadas em lâminas de vidro com o pó sobreposto em uma fita. A Figura 3.6 ilustra o equipamentode DRX utilizado.

Figura 3.6: Equipamento de DRX.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica poderosa para observação direta de estruturas, formando imagens a níveis atômicos. Esta técnica gera padrões de difração que contêm informações a respeito da estrutura cristalina, como a repetibilidade das distâncias na rede e sua forma. Permite ainda a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e

pequenas partículas de segunda fase. De forma resumida, um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, contidos em uma coluna evacuada com uma pressão de 10^{-5} mmHg. Os feixes de elétrons acelerados por alta tensão atravessam e interagem com a amostra extremamente fina [194]. O tamanho, distribuição do tamanho e a composição do catalisador foram determinados por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um equipamento FEI Tecnai G2 F20 X-TWIN com voltagem de aceleração de 200KV, a Figura 3.7 mostra o equipamento utilizado. O conteúdo metálico dos precursores e dos catalisadores foi determinado por análise de energia dispersiva de raios-X (EDX), efetuada em um FEI Tecnai utilizando um sistema de EDAX EDS com um detector de silício. As amostras de MET foram preparadas por suspensão dos catalisadores à base de Co-Cu em metanol, sonicação durante 15 minutos, seguida de gotejamento da suspensão nos suportes revestidos de ouro-carbono.

Figura 3.7: Equipamento de MET.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons de alta energia para gerar uma variedade de sinais na superfície de amostras sólidas. Essa técnica é amplamente utilizada para gerar imagens de duas dimensões de alta resolução. Os sinais que derivam das interações elétron-amostra revelam informações sobre a amostra incluindo morfologia externa (textura), composição química e estrutura cristalina dos materiais que compõem a amostra. A técnica também é capaz de realizar análises em pontos selecionados na amostra; esta abordagem é especialmente útil na determinação qualitativa ou semi-quantitativa onde se determina a composição química das amostras (EDS) [195]. A microscopia eletrônica de varredura (SEM, FEI XL 30 Sirion) foi utilizada para observar a morfologia dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$. Os parâmetros usados foram 3nm de tamanho de ponto e feixe de corrente de 5 kV. A Figura 3.8 mostra o equipamento de MEV utilizado.

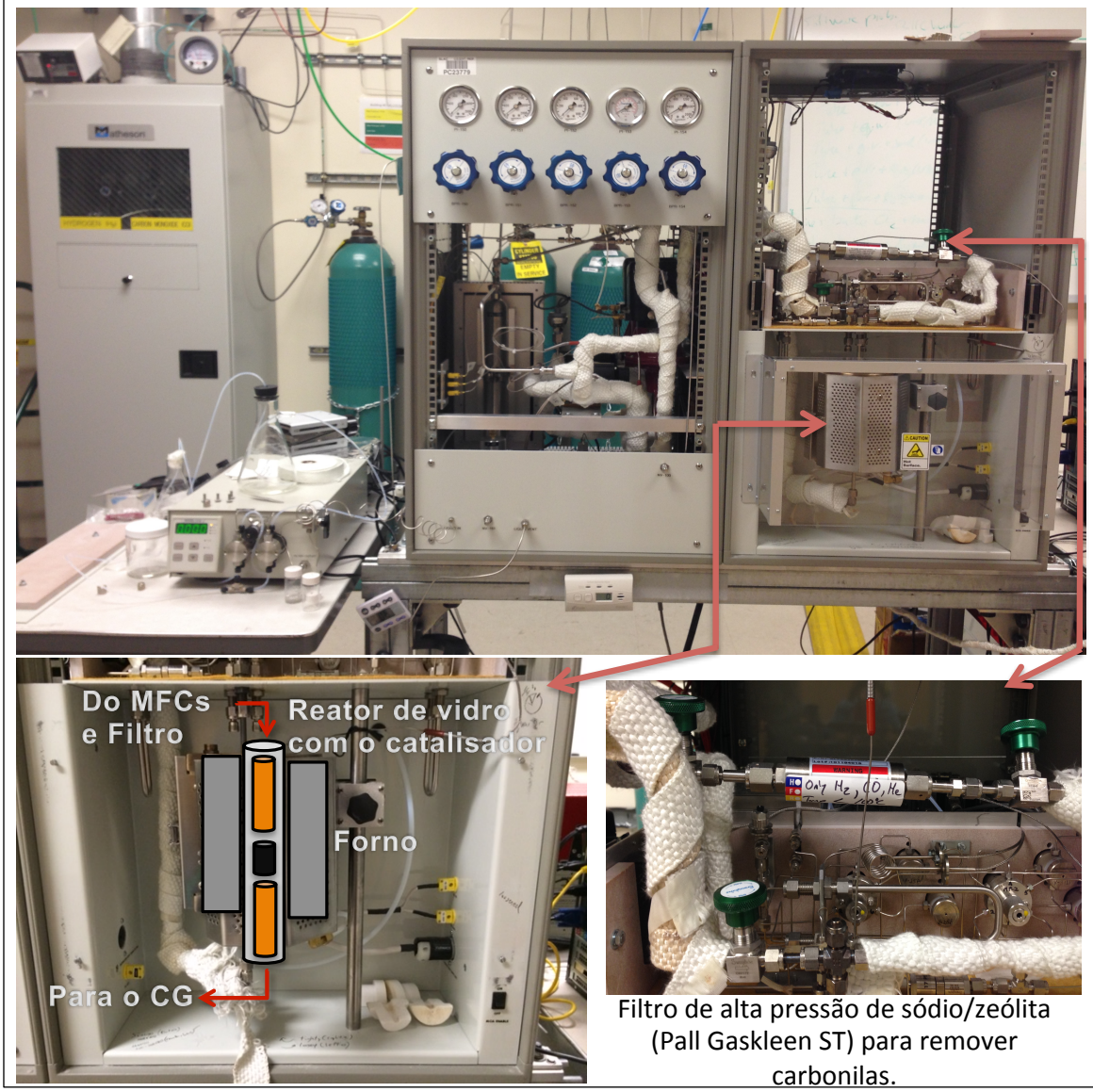
Figura 3.8: Equipamento de MEV.

3.4 Testes Catalíticos

As reações de hidrogenação de CO foram conduzidas em um reator de leito fixo (Altamira BenchCAT Hybrid, Altamira Instruments). O reator realiza experimentos a alta pressão (até 100 atm) e temperaturas de até 1200 ºC, além de permitir o fluxo de até 5 gases e 1 líquido com vazões de 20-200 ml/min para os gases e de até 1mL/min para o líquido. A unidade reacional consiste de um tubo de aço inoxidável que possui um revestimento interno de vidro para evitar corrosão/reação (d.i. 4 mm; d.e. 6,35 mm; comprimento de 30,48 cm; leito catalítico de aprox. 2cm de comprimento). Esse tubo era preenchido com 0,25g de catalisador disposto entre lãs de quartzo e completado com pequenas bolas de vidro (glass beads). O tubo era acoplado dentro de um forno de aquecimento. O hidrogênio (Airgas, 99.999%) e o monóxido de carbono (Airgas, 99.998%) foram ambos purificados (para a remoção de carbonilas) utilizando-se um filtro de alta pressão de sódio/zeólita (Pall Gaskleen ST), colocado antes do leito catalítico. Conforme demonstrado na Figura 3.9.

Antes da reação, o catalisador era reduzido a 350 ^{o}C em corrente de 10% H_2/He durante 3 horas a pressão atmosférica. Essas condições de redução foram escolhidas para reduzir os óxidos de superfície e, principalmente, para remover o vestígio de ligantes que permanece da síntese. Usando a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), descobriu-se que o catalisador perdeu evidência de funcionalidade C-H pós-redução, demonstrando a remoção bem-sucedida do ligante dentro dos limites de detecção do instrumento (ver em apêndice A).

Em seguida, para dar início a reação, o fluxo de ar foi modificado para a mistura H_2/CO (proporção molar de H_2/CO = 2:1 e vazão de 30mL/min) a temperatura de 250 ^{o}C. Os catalisadores utilizados no screening inicial (demonstrados a seguir na seção 4.6.2) foram testados a 20 bar de pressão e tempo reacional total de 10 horas. Os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ foram testados à 20 e 40 bar de pressão e tempo reacional de até 10 h.



Filtro de alta pressão de sódio/zeólita (Pall Gaskleen ST) para remover carbonilas.

Figura 3.9: Unidade reacional.

3.5 Análise Quantitativa

A identificação e quantificação de picos nos espectros de CG dependem de uma calibração prévia. Para componentes gasosos as curvas de calibração dependem de 2-3 pontos de calibração, enquanto as curvas de calibração para componentes líquidos geralmente dependem de 4-5 pontos de calibração. Os pontos de calibração são escolhidos para serem representativos das concentrações experimentais típicas. Para os compostos gasosos normalmente a fração molar do gás está linearmente relacionada com a área do pico GC. Para realizar a calibração dos gases foi utilizado

um cilindro de calibração de gases (Matheson.Tri Gas, Micro Mat 14). Os componentes gasosos analisados estão apresentados na Tabela 3.2.

Para os compostos líquidos normalmente a calibração é feita através da injeção de uma quantidade conhecida do componente líquido (≥99.9%, Sigma-Aldrich). Os componentes líquidos analisados podem ser vistos na Tabela 3.2. A calibração dos produtos no CG, com os tempos de retenção e área/mol podem ser vistos no apêndice B.

Tabela 3.2: Compostos utilizados na calibração.

Componentes utilizados na calibração	
Gasosos	**Líquidos**
Metano	Metanol
CO	Acetaldeído
CO_2	Etanol
Etileno	Propanol
Etano	2-Butanol
Propileno	Pentano
Propano	Hexano
Isobutileno	Heptano
1-Buteno	Octano
Butano	Nonano
Isobutano	Decano
2-Buteno	

Os oxigenados e os hidrocarbonetos foram analisados em um CG modelo SRI 8610C equipado com três colunas (Figura 3.10), uma coluna de peneira molecular (Restek) com um detector TCD foi usado para gases leves, hidrocarbonetos pesados foram detectados em uma coluna de alumina 60’ (60 polegadas) MXT (Restek) e oxigenados/hidrocarbonetos leves foram detectados em uma coluna polimérica Haysep (Restek) com um detector FID. A taxa de reação foi calculada na condição de reator diferencial.

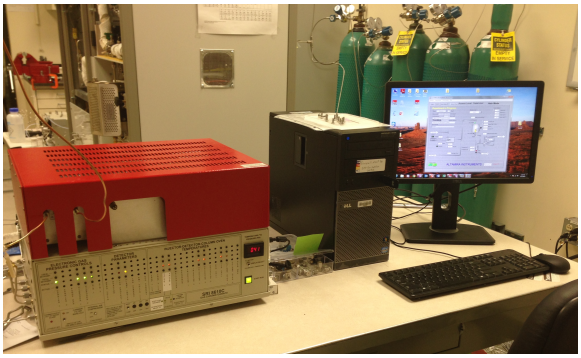
(a)  (b)

Figura 3.10: (a) Cromatógrafo modelo SRI 8610C, (b) 3 Colunas

As colunas foram operadas na seguinte programação de temperatura: manutenção da temperatura inicial de 40 °C por 4 minutos, seguida de aquecimento a uma taxa de 15 °C /min até a temperatura de 135 °C e aquecimento a uma taxa de 2 °C /min até a temperatura de 170 °C, essa rampa lenta foi inserida para melhorar a separação dos picos de butano e etanol. Ao final, seguiu-se com aquecimento a uma taxa de 15 °C/min até a temperatura final de 220 °C e manutenção dessa temperatura por 13 minutos. As condições utilizadas nas análises cromatográficas estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Condições de análise cromatográfica.

Condições de Análise Cromatográfica	
Temperatura do Injetor (°C)	85
Temperatura do Detector TCD (°C)	150
Temperatura do Detector FID (°C)	300
Vazão de He (mL/min)	60
Vazão de H_2/FID (mL/min)	25
Vazão de ar/FID (mL/min)	250

O fluxo de ar foi gerado a partir do ar ambiente, com um compressor de bordo e um sistema de filtro que o equipamento de CG possui. Os gases altamente purificados He e H_2 (99,9999%) vieram dos cilindros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia Eletrônica de Trasmissão (MET)

A morfologia em nanoescala dos catalisadores foi investigada por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Imagens representativas para cada um dos catalisadores estão apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2. A Figura 4.1 traz as imagens de MET dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados em alumina e preparados por cada um dos três métodos de síntese (método de copreciptação, método de impregnação seca e método poliol) enquanto que a Figura 4.2 mostra os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ sintetizados pelo método poliol e suportados em alumina, sílica, titânia e zircônia.

Observa-se que o método de coprecipitação (Figura 4.1C) gerou um conjunto de nanopartículas de Co-Cu bem disperso na estrutura amorfa da alumina, apresentando morfologia de cristais escuros redondos e tamanho médio de partícula entre 10 nm ou menos. O método de impregnação seca (Figura 4.1B) resultou em uma ampla variedade de tamanhos de partículas e morfologia. Observa-se a formação de partículas de Co-Cu grandes (até 100 nm) e aglomeradas no suporte, bem como áreas com partículas menores (cerca de 10 nm) e morfologia semelhante ao catalisador feito através da metodologia de coprecipitação, com nanopartículas de Co-Cu em forma de cristais esféricos escuros, dispersas na estrutura amorfa homogênea da alumina.

Finalmente, a síntese através do método poliol (Figura 4.1A) produziu partículas que se assemelham à da amostra de impregnação seca com relação à dispersão e ao tamanho de partícula. Apesar de uma maior quantidade de partículas menores ter sido observada nesta amostra, observou-se uma variação de diâmetro médio de partículas de Co-Cu, de grandes (até 100nm) a partículas muito pequenas (2-4nm) em forma esférica. Subramanian et al. [42], relataram a síntese de nanopartículas de Co-Cu através da metodologia de coprecipitação e observaram morfologia similar, entretanto os diâmetros médios de partícula se mostraram superiores, variando de 12 a 25 nm. Resultados similares de morfologia e tamanho de partícula foram reportados na literatura [181].

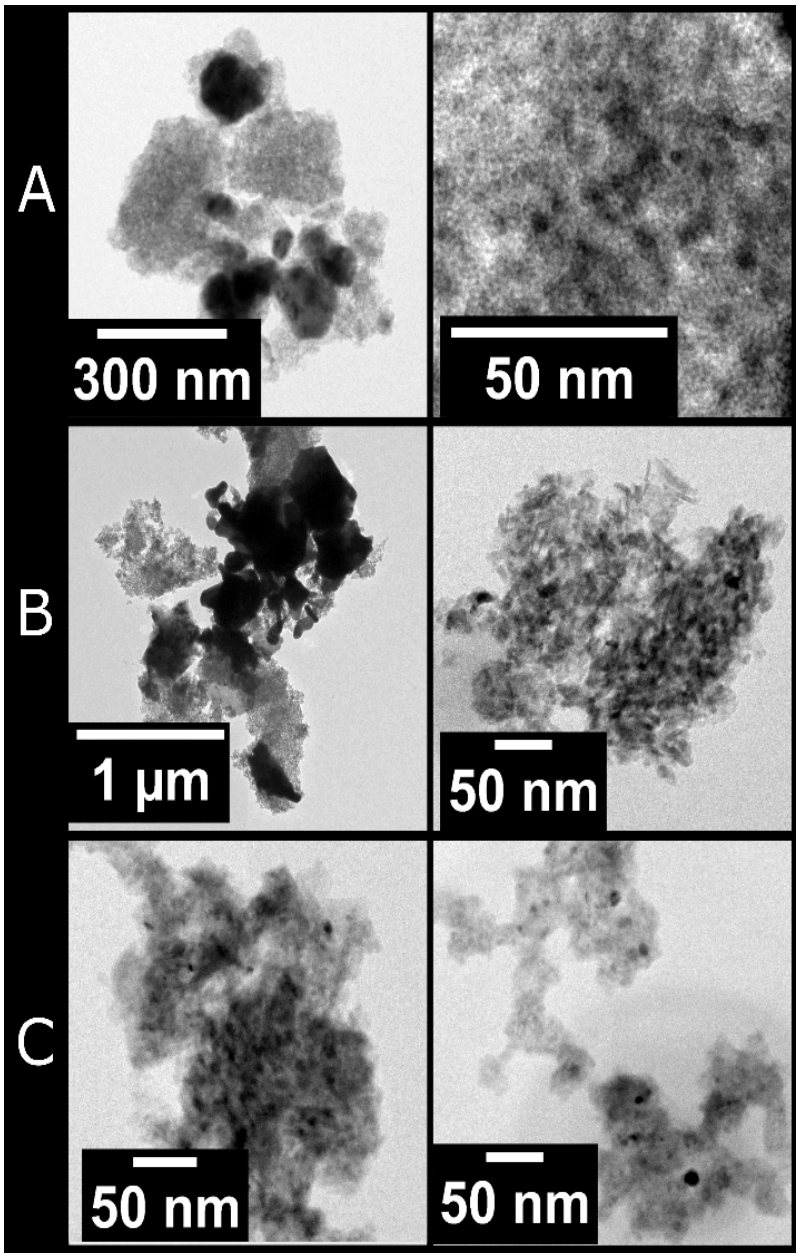


Figura 4.1: Imagens de MET dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$ suportados em alumina preparados por (A) Método Poliol, (B) impregnação seca e (C) Coprecipitação.

A Figura 4.2 mostra a morfologia dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ preparados pelo método de poliol em diferentes suportes. Observa-se que os catalisadores suportados em alumina (Figura 4.2A) e sílica (Figura 4.2B) apresentam partículas esféricas bem dispersas nos suporte com tamanho de partículas de cerca de 3-8 nm, embora nos catalisadores suportados em alumina elevada agregação metálica também tenha sido observada como previamente mostrado na Figura 4.1A.

A massa atômica elevada e os efeitos de difração observados nos catalisadores suportados em titânia (Figura 4.2C) e zircônia (Figura 4.2D) impediram a medição apropriada dos seus tamanhos de partículas. No entanto, as análises por dispersão de energias de raios X (EDXS) para detectar a composição elementar e a análise por escpectroscopia de energia dispersiva (EDS) que considera o mapeamento da linha Kα dos elementos Co e Cu demonstraram a presença do catalisador $Co_{2,5}Cu$ nos suportes em questão.

De maneira geral, nota-se que nos catalisadores preparados pelo método poliol houve a síntese de nanopartículas de Co-Cu como esperado, entretanto aglomerados de Co-Cu foram encontrados em todos os catalisadores, independente do suporte utilizado, este fato sugere que o agente utilizado para o controle do tamanho de partículas (PVP) pode não ter sido suficiente para garantir plenamente o tamanho de partícula em nanoescala ou a metodologia de impregnação seca pode não ter sido executada apropriadamente, tendo em vista que o procedimento de impregnação seca é realizado através do gotejamento das nanopartículas previamente suspensas e sonicadas em uma solução de metanol, acredita-se que esse gotejamento seguido da mistura vigorosa das nanopartículas no suporte não tenha sido completamente homogêneo, levando à áreas no suporte com maior concentração de nanopartículas do que em outras.

No entanto, uma vez que a atividade catalítica é dimensionada com a área de superfície, se espera que as partículas menores sejam as condutoras da atividade observada.

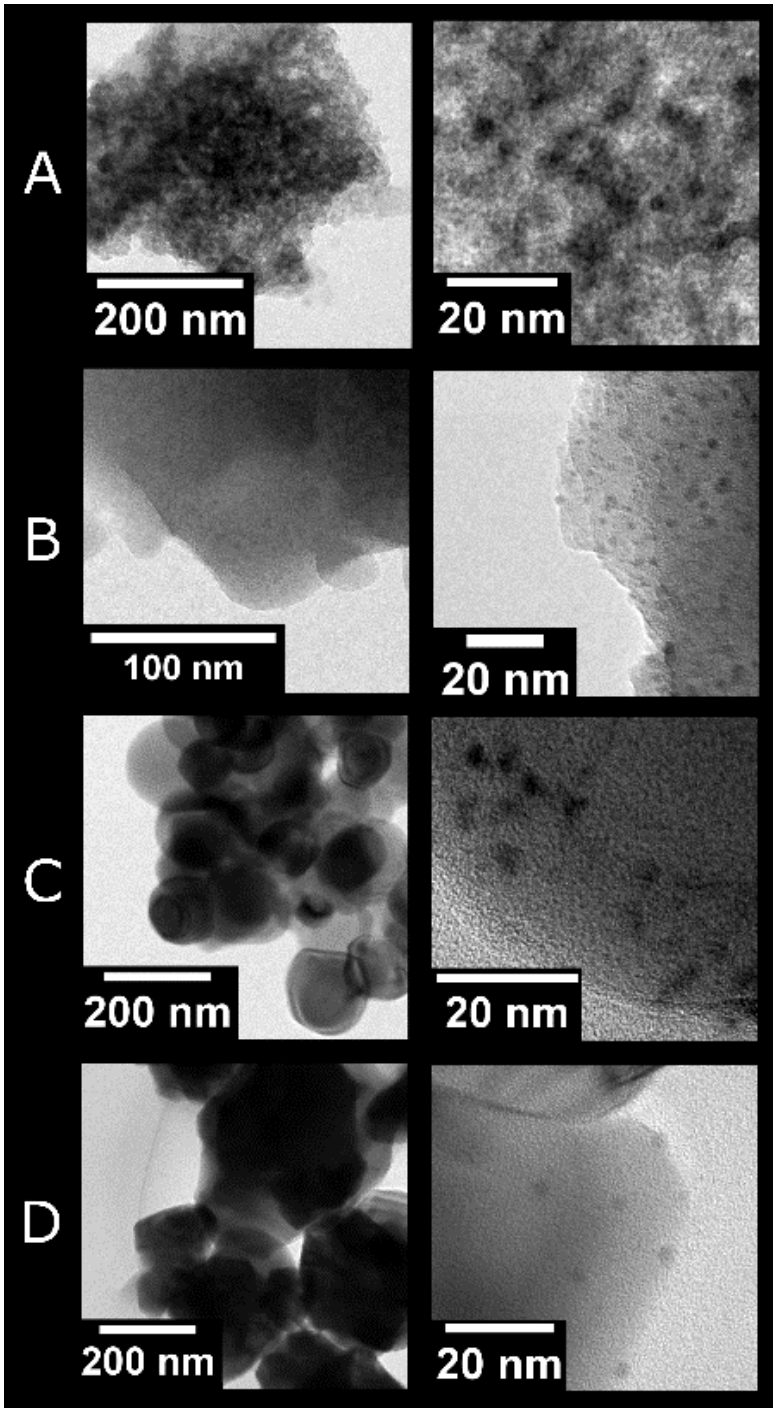


Figura 4.2: Imagens de MET dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$ suportados em (A) Alumina, (B) Sílica, (C) Titânia e (D) Zircônia.

O EDXS-EDS das amostras demonstrou uma primeira análise da composição elementar de cada catalisador. Como observado na Tabela 4.1, a análise dos sinais de cobalto e cobre considerando a linha Kα dos catalisadores preparados pelo método poliol e suportados em alumina, sílica, titânia e zircônia demonstraram proporções metálicas bem próximas à concentração nominal de 71,4% de Cobalto

em cada amostra conforme esperado. Isto se relaciona ao sucesso na redução de ambos os sais de cobre e de cobalto na síntese através do método poliol.

Os catalisadores sintetizados através da coprecipitação e da impregnação seca demonstraram regiões com maior concentração de cobalto, entretanto essa variação não foi muito significante quando se considera a precisão do sistema EDXS-EDS.

Tabela 4.1: Composição elementar de metal dos catalisadores determinado por MET-EDS.

Catalisador	at% Co	at% Cu
$Co_{2,5}Cu$ / Al_2O_3 - Impregnação Seca	77	23
$Co_{2,5}Cu$ / Al_2O_3 - Coprecipitação	75	25
$Co_{2,5}Cu$ / Al_2O_3 - Método Poliol	70	30
$Co_{2,5}Cu$ / SiO_2 - Método Poliol	63	37
$Co_{2,5}Cu$ / TiO_2 - Método Poliol	65	35
$Co_{2,5}Cu$ / ZrO_2 - Método Poliol	64	36

A Figura 4.3 demonstra os espectros gerados pelo sistema EDXS-EDS nos catalisadores suportados em alumina e sintetizados pelos diferentes métodos. Observa-se que em ambos os catalisadores se detectaram os elementos Al, Co e Cu esperados para os catalisadores. Além desses elementos, sinais de impurezas como C e Au também foram detectados. Essas impurezas são próprias das grades do porta-amostras portanto se encontraram presentes nos espectros de todos os catalisadores.

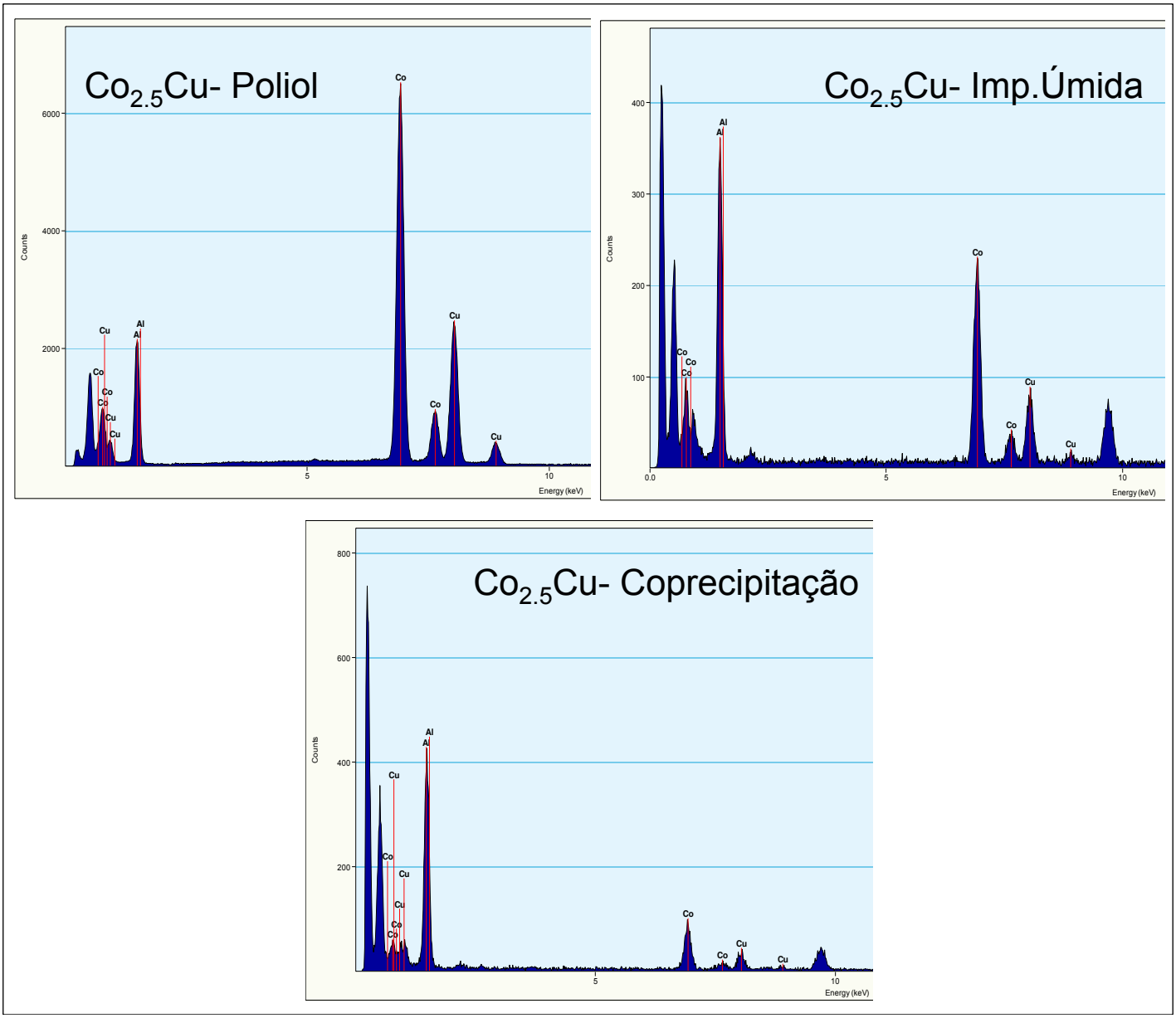


Figura 4.3: Análise por dispersão de energia de raios X dos catalisadores suportados em alumina.

4.2 Difração de Raios X (DRX)

A cristalinidade dos catalisadores preparados por cada método de síntese (método de copreciptação, método de impregnação seca e método poliol) foi comparada por difração de raios X (DRX), os difratogramas estão apresentados na Figura 4.4. Observa-se que no difratograma do catalisador gerado através da metodologia de coprecipitação, não se verificaram picos claramente definidos. Isto

pode ser devido a metodologia de coprecipitação produzir domínios que são ou amorfos ou muito pequenos para a detecção eficaz no DRX (~ 1nm) uma vez que o MET-EDS confirmou que os metais desejados estão presentes na proporção adequada.

A amostra preparada por impregnação seca demonstrou ter uma divisão entre os picos metálicos de cobre e cobalto com estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc). O pico observado em 43,3° corresponde ao Cu (111) referência (PDF 00-004-0836), enquanto o pico de 44,1° quase coincide com o pico Co (111) de referência a 44,2 ° (PDF 00-015-0806). O ligeiro desvio para um ângulo inferior pode ser explicado por uma ligeira incorporação de cobalto na estrutura, em torno de $Co_{6,6}Cu$ (relação molar de 6,6:1 Co:Cu) como calculada pela lei de Vegard, ou seja o parâmetro de rede varia linearmente como função da concentração da liga metálica [196]. Esta divisão de pico mostra que a formação da liga desejada $Co_{2,5}Cu$ (relação molar 2,5:1 Co:Cu) foi mal sucedida quando adotada a metodologia de impregnação. Sendo assim, os resultados sugerem que se trata de uma amostra essencialmente segregada. Assim, este exemplo irá servir como uma demonstração da atividade de um catalisador composto em grande parte de uma mistura de cobalto e cobre e não de uma liga metálica Co-Cu.

Finalmente, para o catalisador preparado pelo método poliol pode-se observar um conjunto de picos Cu (fcc) de referência deslocados. Por exemplo, o (111) do pico se encontra deslocado a partir de um valor 2θ de 43,4° para 43,9°. Isto está de acordo com a incorporação do cobalto na estrutura cristalina do cobre fcc. Pela Lei de Vegard, aproxima-se que este catalisador corresponde a uma composição molar de $Co_{1,9}Cu$. Notavelmente, esta composição é mais baixa do que o esperado, visto que o valor teórico é de $Co_{2,5}Cu$. Entretanto, o MET-EDS confirmou que as concentrações globais de metal são cerca de 2,5:1 Co:Cu. Sendo assim, é provável que nem todo o cobalto tenha sido incorporado na fase cristalina destas ligas. Uma hipótese para essa observação na qual está suportada pelas análises XPS subsequentes, seria a de formação de óxido de cobalto amorfo pela exposição ao ar das nanopartículas. Sabe-se que, na ausência de suporte, a decomposição do acetato de cobalto II leva à formação, principalmente, de CoO em atmosfera de nitrogênio, ou de Co_3O_4 em ar, o que pode levar a uma perda na sua cristalinidade, conforme relatado por Gao et al. [197].

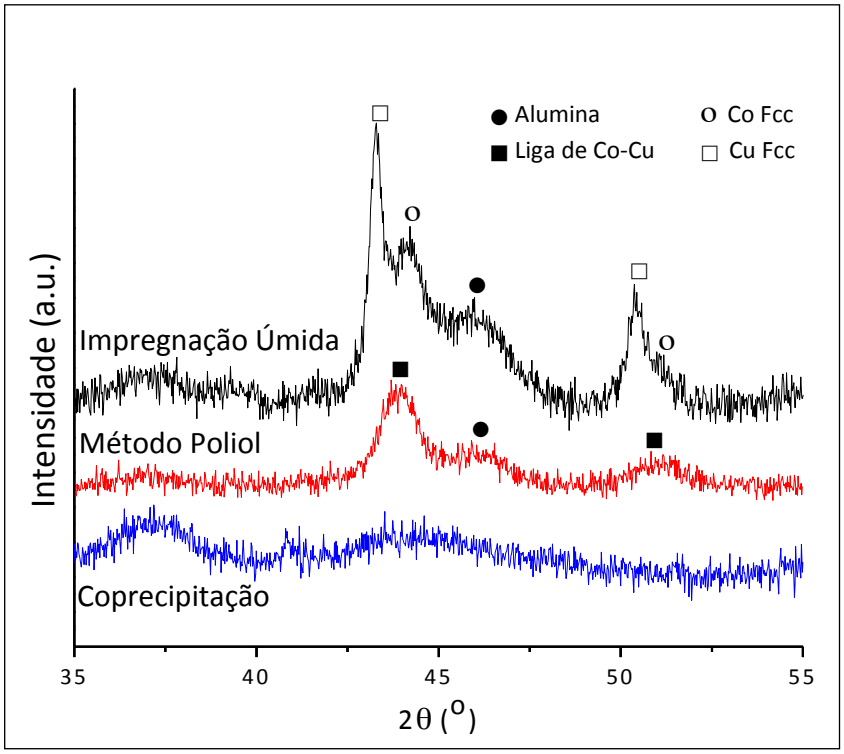


Figura 4.4: Difratogramas do catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparado por cada método de síntese (método de impregnação seca, método poliol e método de copreciptação). Identificação dos picos através das referências: Cu PDF 00-004-0836, Co PDF 00-015-0806.

A Figura 4.5 traz os difratogramas dos catalisadores preparados através do método de poliol e suportados em alumina, sílica, titânia e zircônia antes e após a reação. Antes da reação, o difratograma de cada catalisador mostra o pico similar da liga metálica Co-Cu centrado em um valor 2θ de 43,9°, o pico fica entre a referência fcc(111) dos picos de cobre e cobalto (43,4° e 44,2°, respectivamente; PDF 00-004-0836 e PDF 00-015-0806), este resultado indica que o Co e o Cu se configuram na forma de liga metálica Co-Cu, em acordo com o reportado na literatura [180]. Isto é esperado uma vez que todas as partículas foram sintetizadas através da síntese de nanopartículas pelo método poliol, independente do suporte. Em última análise demonstra-se que há uma influência mínima do procedimento de impregnação do suporte na cristalinidade do catalisador além de destacar uma potencial vantagem da síntese pelo método poliol em preservar a composição química do catalisador independentemente do suporte escolhido. Enquanto que nos catalisadores antes da reação as fases cristalinas encontram-se marcadamente

semelhantes, mudanças significativas no comportamento dos catalisadores podem ser observadas nos catalisadores após a reação.

A segregação metálica foi observada nos dados de DRX pós-reação. Para a amostra suportada em alumina, o pico da liga metálica Co-Cu se desloca principalmente para ângulos superiores (enriquecido de cobalto) indicando que ocorreu a segregação do cobre para fora da liga.

O difratograma do catalisador suportado em sílica exibe o pico da liga dividido e enriquecido tanto em cobre quanto em cobalto, bem como a formação de novos picos. Estes picos correspondem bem com os picos de carbeto de cobalto (Co_2C) e sugerem a formação de uma fase de Co_2C, que são responsáveis por puxar o cobalto para fora da liga metálica.

Igualmente, as amostras suportadas em titânia e zircônia apresentaram um deslocamento do pico da liga metálica em direção a composições mais ricas de cobre além da formação mais proeminente de picos de carbeto de cobalto.

A formação do carbeto de cobalto tem sido relatada a partir de catalisadores de cobalto-cobre sob estas condições, produzindo difratogramas similares ao observado [39; 198].

Em todos os catalisadores suportados, os dados sugerem uma separação de fases das espécies de cobre e cobalto sob as condições de reação estudada. Essa segregação pode ser esperada quando se considera a termodinâmica do cobre e cobalto sendo eles em grande parte imiscíveis [199], no entanto, as nanopartículas podem levar a um conjunto maior de composições estáveis devido a sua energia [200].

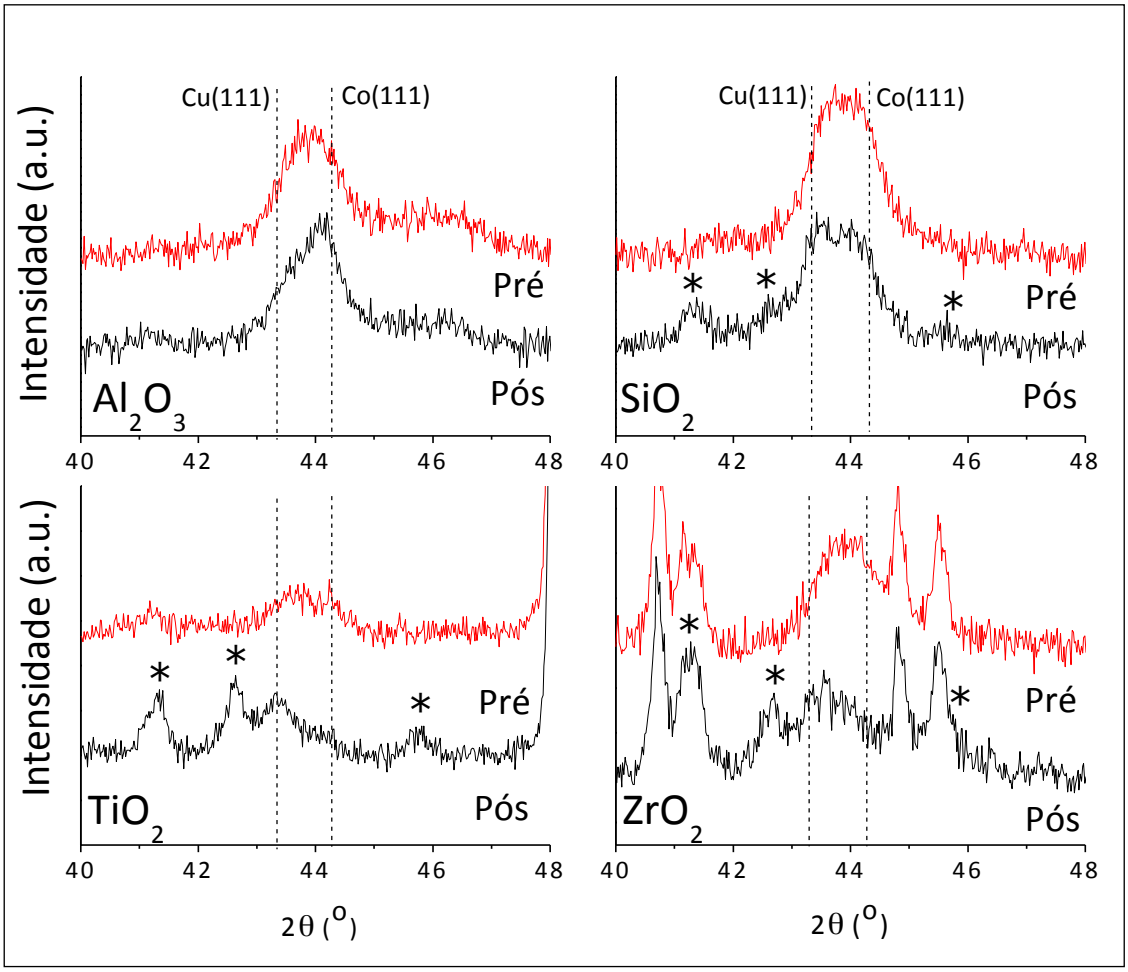


Figura 4.5: Difratogramas pré e pós reação dos catalisadores preparados pelo método poliol e suportados em diferentes óxidos metálicos (alumina, sílica, titânia e zircônia). Mudanças no pico da liga metálica Co-Cu podem ser observadas assim como o aparecimento dos picos Co_2C (marcados como *). Linhas pontilhadas mostram as referências dos picos de Cu(111) e Co(111) (PDF 00-004-0836, PDF 00-015-0806).

4.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A natureza química (estado de oxidação dos metais na superfície catalítica) e a proporção atômica dos metais cobalto e cobre nos catalisadores foram adicionalmente investigadas através da espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). A Figura 4.6 demonstra os gráficos com as distintas curvas que conformam a deconvolução matemática das bandas características do cobalto e cobre nos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados em alumina e preparados por cada um dos três métodos de síntese (método de copreciptação, método de impregnação seca e

método poliol) antes e após a reação. Vale ressaltar que as bandas características 1s (C), 1s (O_2) e 2p (Al) dos catalisadores não foram demonstrados nos gráficos, apenas as regiões de Co e Cu.

Observa-se para a região do cobalto 2p, os picos Co 2p3/2 acima de 780 eV, além da presença de picos satélites de Co 2p3/2 em torno de 787 eV em todos os espectros XPS de todas as amostras, este é um forte indicativo da presença dos óxidos de cobalto Co^{2+} e Co^{3+}. Estes valores são consistentes com os relatados na literatura [42]. Embora os picos observados sejam uma evidência da presença dos óxidos de cobalto, os picos não possuem definição suficiente para se distinguir entre os íons Co^{2+} e Co^{3+}. Do mesmo modo, todos os espectros de cobre apresentam um pico satélite Cu 2p3/2 em torno de 932 eV, indicativo do cobre em estado de oxidação Cu^{2+} e demonstra que o cobre também se encontra presente na forma oxidada perto da superfície.

A oxidação encontrada na superfície das partículas de cobalto e cobre pode ocorrer mediante a síntese da amostra e a exposição ao ar. As nanopartículas metálicas, especialmente à base de cobalto metálico, são extremamente sensíveis ao oxigênio atmosférico, o que pode formar uma fina camada de óxido de cobalto, esta indica ser uma das principais razões para o estado de oxidação encontrado no espectro de XPS. Este fato reitera a importância de se realizar a etapa de pré-redução no reator antes da reação para garantir as nanopartículas na sua forma metálica, além de destacar um desafio comum na caracterização de catalisadores a base de materiais não nobres.

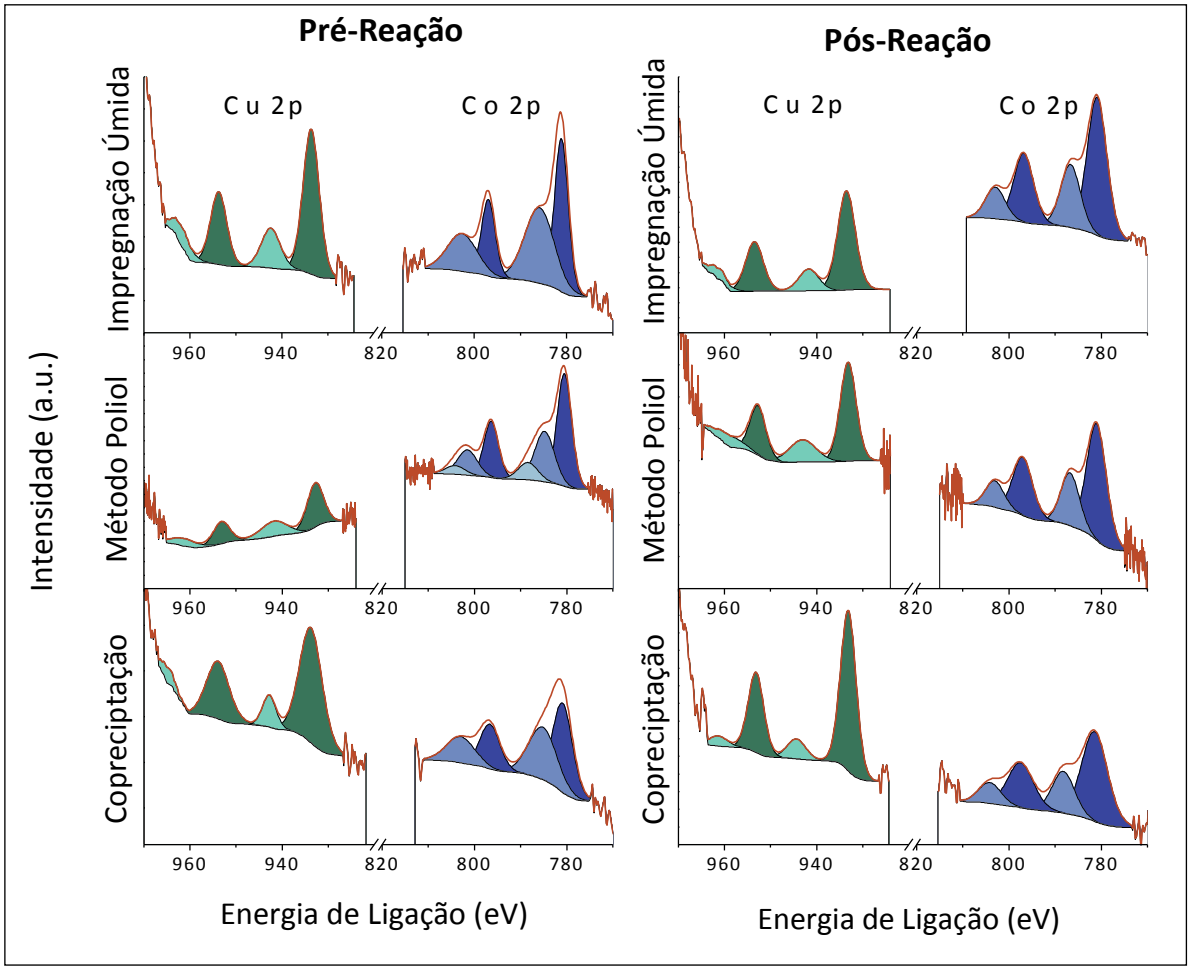


Figura 4.6: XPS dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$ suportados em alumina e preparados por cada um dos três métodos de síntese (método de impregnação seca, método poliol e método de copreciptação) antes e após a reação. Regiões Co 2p e Cu 2p demonstraram características de óxido em ambos os catalisadores.

A Tabela 4.2 demonstra os resultados da quantificação das regiões Co 2p e Cu 2p, calculados a partir das áreas dos picos e de fatores de sensibilidade relativa (Scofield) para os catalisadores preparados por cada um dos três métodos antes e após a reação. Contrariamente ao MET-EDS, que revelou composições muito próximas aos valores teóricos, os dados de XPS trouxeram uma gama variada de resultados (de 60% até 78 % cobalto). Devido à natureza da técnica de XPS apresentar elevada sensibilidade para o conhecimento da composição da superfície do catalisador, sugere-se que, embora cada catalisador tenha a proporção global de metais correta, o grau de formação da liga Co-Cu e de óxidos na superfície de cada catalisador é diferente. O catalisador gerado através do método de impregnação seca apresenta a composição metálica mais próxima (70% Co) à relação nominal

(71,4% Co). Esses valores suportam a hipótese de que este catalisador é essencialmente composto de uma mistura de cobalto e cobre e não efetivamente pela liga metálica Co-Cu.

Em contraste, o método de poliol mostra que a composição de cobalto medida cai de 78% para 68%, alinhando-se com a relação nominal alvo. Isto é consistente com a hipótese da segregação metálica (suportada pela mudança das composições ricas em cobalto nos picos de DRX da liga metálica Co-Cu, Figura 4.5), onde o cobre pode ter sido previamente mascarado por uma superfície enriquecida de cobalto, como observado na medição de XPS pré-reação.

O catalisador gerado através do método de coprecipitação não mostrou alterações significativas em relação a suas composições pré-reação e pós-reação, entretanto a amostra apresentou um teor de cobre maior do que o nominal, sugerindo que uma superfície à base de cobre pode ter sido favorecida em tais condições sintéticas. No entanto, a quantificação observada mostra que ainda existe um nível de interação entre o cobre e cobalto.

De maneira geral, em todas as amostras pós-reação, pode-se observar as posições dos picos consistentes com características de óxido, provavelmente devido à exposição ao ar do catalisador entre as etapas de reação e caracterização. Para tanto, por consequência, a caracterização in situ seria desejável para examinar definitivamente a eficácia da pré-redução e observar as alterações do catalisador sob as condições reacionais.

Tabela 4.2: Quantificação das regiões Co 2p e Cu 2p para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados em alumina e sintetizados por cada um dos três métodos de síntese. Fatores de sensibilidade relativa (Scofield) para os picos 2p foram utilizados para calcular a composição das áreas do pico.

	Pré-reação		**Pós-reação**	
Preparação do Catalisador	**% Co**	**% Cu**	**% Co**	**% Cu**
Coprecipitação	59	41	61	39
Impregnação Seca	70	30	73	27
Método Poliol	78	22	68	32

A Figura 4.7 traz informações sobre as energias de ligação características do cobalto e cobre nos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ antes da reação, suportados em sílica, titânia e zircônia e sintetizados através do método poliol.

Nota-se que as bandas de cobalto e cobre possuem fases representativas de óxido presentes em todas as amostras, tal como mostrado na Figura 4.6 para as amostras suportadas em alumina. Para a região de cobalto 2p, observou-se picos Co 2p3/2 acima de 780 eV, bem como um pico satélite forte Co 2p3/2 em torno de 787 eV, indicativo dos óxido de cobalto Co^{+2} e Co^{+3}. Da mesma forma, todos os espectros de cobre apresentaram um pico satélite Cu 2p3/2 próximo a 932 eV, configurando um forte indicativo de Cu^{+2}.

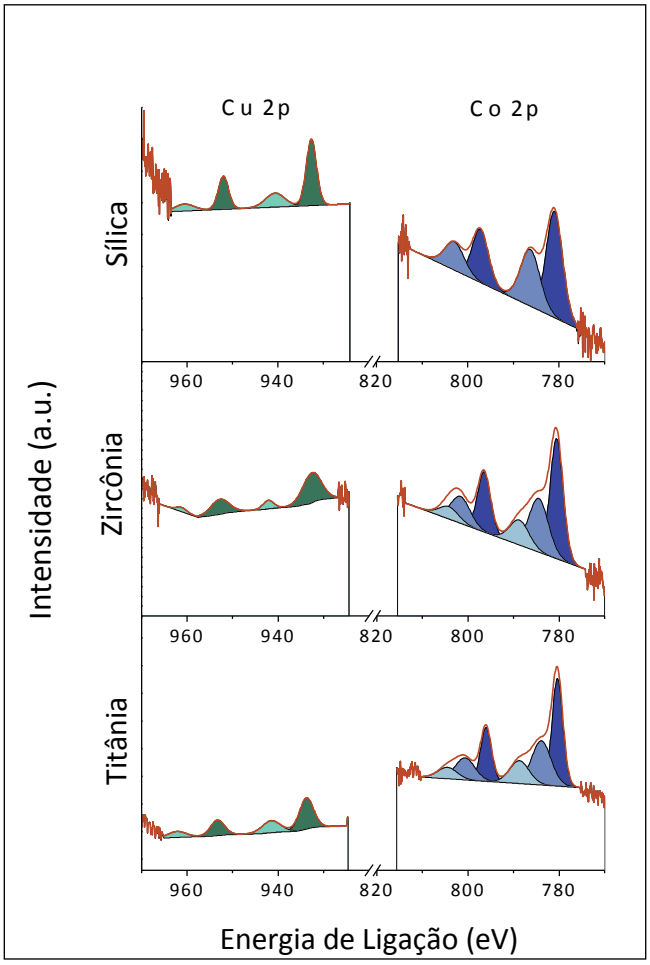


Figura 4.7: XPS pré-reação dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$ suportados em sílica, titânia e zircônia através do método poliol. Os resultados se mostraram consistentes com os dos catalisadores suportados em alumina.

A quantificação das regiões Co 2p e Cu 2p pré e pós-reação pode ser vista na Tabela 4.3. Antes do ensaio catalítico, as superfícies dos catalisadores encontram-se com uma composição de cobalto em torno de 80%. Esta é maior do que a composição nominal de Co (71,4%), no entanto, é consistente com a hipótese da formação excessiva de óxidos de cobalto na superfície, sustentada através dos resultados de DRX.

As composições de cobalto em todas as amostras caem após o teste catalítico e todas as amostras mostram um aumento na composição de cobre. Embora estes valores estejam mais de acordo com a relação nominal, também estão consistentes com a segregação dos metais.

Nesse sentido entende-se que o cobre que foi inicialmente mascarado pelas superfícies ricas em óxido de cobalto, está agora exposto devido à separação de

fases do cobalto e do cobre. Esta segregação de fases poderia conduzir a uma dispersividade dos sítios bimetálicos. Segundo Liao et al. [175], a composição da superfície pode ser variada, quando nanopartículas estão expostas a determinados ambientes através da segregação de superfície. Termodinamicamente, esta é causada por uma diferença de energia superficial entre os dois metais. O que pode conduzir ao enriquecimento de um metal na superfície e o outro no núcleo. As condições externas que influenciam a energia de superfície, como temperatura, interação suporte/metal e a forte interação entre o CO e as superfícies metálicas pode levar à variação do estado de equilíbrio termodinâmico da superfície das partículas e, assim, oferecer uma possibilidade de variação na composição da superfície.

Tabela 4.3: Quantificação das regiões Co 2p e Cu 2p pré e pós-reação para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados em sílica, titânia e zircônia e sintetizados pelo método poliol. Fatores de sensibilidade relativa (Scofield) para os picos 2p foram utilizados para calcular a composição das áreas do pico.

	Pré-Reação		**Pós-Reação**	
Catalisador	**% Co**	**% Cu**	**% Co**	**% Cu**
$Co_{2,5}Cu$ / SiO_2	78	22	63	37
$Co_{2,5}Cu$ / TiO_2	83	17	74	26
$Co_{2,5}Cu$ / ZrO_2	86	14	72	28

4.4 Análise Textural

A análise textural discutida a seguir foi realizada no Procat e devido a restrição do uso do equipamento apenas a análise mais simples dos catalisadores foi possível, para tanto foi adotado o protocolo experimental com a seleção de 10 pontos de pressões parciais pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e t-plot. As informações sobre a área superficial específica foi calculada de acordo com a metodologia BET e a área externa e o volume de microporos calculados pelo método t-plot. Em uma análise considerada completa geralmente são utilizados 50 pontos de pressões parciais ou dependendo do material pode-se chegar até 90 pontos. Sendo assim, o volume e o diâmetro médio dos poros, os quais são

determinados pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) a partir das isotermas de absorção de N_2, não foram realizados nos catalisadores em questão.

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados referentes aos catalisadores. Vale ressaltar que os valores da área BET dos suportes foram fornecidos pelo fabricante. Através da análise dos dados apresentados pode-se concluir que o suporte de maior área BET é a sílica, seguido da alumina e por fim a titânia. É possível observar, em todos os casos, que houve alterações significativas das áreas BET dos catalisadores, possivelmente atribuídas às etapas de calcinação do suporte ou impregnação dos metais no suporte. O catalisador coprecipitado não foi sintetizado utilizando-se a mesma alumina que foi utilizada nas metodologias de poliol e impregnação seca, o que justifica a diferença nas áreas BET e externa. De maneira geral todos os catalisadores possuem baixa contribuição de microporos e apresentaram diminuição considerável da sua área BET quando comparados ao suporte. Os catalisadores à base de alumina foram os que apresentaram maior área BET e área externa.

Tabela 4.4: Propriedades Texturais dos Catalisadores.

Catalisador	**Área BET (m^2/g)**	**Área Externa (m^2/g)**	**Volume microporo (cm^3/g)**
Al_2O_3*	100 ± 15	-	-
$Co_{2.5}Cu$ / Al_2O_3 (Poliol)	81	79	0,02
$Co_{2.5}Cu$ / Al_2O_3 (Imp.seca)	93	90	0,08
$Co_{2.5}Cu$ / Al_2O_3 (Cop.)	216	174	0,03
TiO_2*	50 ± 15	-	-
$Co_{2.5}Cu$ / TiO_2(Poliol)	10	7	0,01
SiO_2*	150 ± 15	-	-
$Co_{2.5}Cu$ / SiO_2 (Poliol)	103	57	0,03

* Valores de BET fornecidos pelo fabricante

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é realizado com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção da isoterma de adsorção se faz fundamental, pois de acordo com a sua forma revela-se muitos detalhes sobre as características do material.

Brunauer-Emmett-Teller (BET), em 1938 analisaram dezenas de isotermas de

adsorção física e conseguiram agrupá-las em seis tipos bem característicos. Dentre estas, as isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos (0 a 20Å) com superfície externa relativamente pequena, como característica principal a quantidade adsorvida tende para um valor limite quando P/P_0 tende a um. Nas isotermas II e III a quantidade adsorvida tende para o infinito quando P/P_0 tende a um, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos (0,05μm a 7,5μm). As isotermas do Tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (diâmetro médio de 20 a 500 Å) nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar dando origem ao fenômeno conhecido por histerese. A histerese se classifica como a não simultaneidade ou atraso do fenômeno de dessorção em relação à adsorção física, isto é, a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção [192]. No caso das análises apresentadas, as isotermas de adsorção não foram geradas, entretanto de acordo com a literatura, os óxidos metálicos sílica, alumina e titânia foram relatados como óxidos tipicamente mesoporosos [201].

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV proporcionam imagens tridimensionais da superfície das amostras com detalhes e profundidade de campo muito superior à microscopia óptica convencional. As fotomicrografias dos catalisadores suportados em titânia, sílica, zircônia e do catalisador $Co_{2,5}Cu$ suportado em alumina e sintetizado através do método poliol, impregnação seca e coprecipitação estão representados na Figura 4.8.

Para o catalisador suportado em titânia (4.8A), observa-se a formação de estruturas densificadas e partículas grandes polimorfas características da estrutura morfológica da titânia. Estruturas morfológicas semelhantes são usualmente relatadas na literatura [202].

Na imagem em 4.8B, representativo do catalisador suportado em sílica, nota-se a formação de aglomerados de partículas em formato esférico, associado à estrutura homogênea da sílica usada como suporte, conforme relatado na referência [203].

A estrutura do catalisador suportado em zircônia pode ser verificada na imagem 4.8C. Para este suporte nota-se que não há consistência para o tamanho das partículas além de um aglomerado com uma alta variabilidade de formas, características da sua morfologia conforme descrito em alguns trabalhos [204; 205].

Para os catalisadores suportados em titânia, sílica e zircônia, acredita-se que os procedimentos de incorporação dos metais através da metodologia de impregnação seca não promoveram uma interferência direta nas estruturas morfológicas dos suportes, uma vez que imagens de MEV representativas desses suportes encontradas na literatura mostram concordância com as imagens geradas nos catalisadores aqui sintetizados.

As imagens para o catalisador $Co_{2.5}Cu$ suportado em alumina e sintetizado através do método poliol, impregnação seca e coprecipitação são observadas em 4.8D, E e F, respectivamente. A análise sobre as imagens de MEV em D, E permitem observar a presença de aglomerações de micropartículas de tamanho polidisperso em formas mais arredondadas, estas estruturas estão associadas às características morfológicas do suporte à base de alumina [206]. Nota-se que, tanto a incorporação dos acetatos de cobre e cobalto no catalisador $Co_{2,5}Cu$ preparado pelo método de impregnação seca quanto a impregnação das nanopartículas de Co-Cu nos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ via método poliol, parecem não afetar diretamente a estrutura morfológica da alumina.

Nos catalisadores preparados pelo método de copreciptição utilizou-se como precursor o nitrato de alumina nona-hidratado como fonte de alumina. A imagem F demonstra características morfológicas semelhantes às vistas em D e E, uma vez que partículas polidispersas e aglomeradas com estruturas de micropartículas na superfície são evidenciadas. Fotomicrografia semelhante foi observada quando pós de alumina foram sintetizadas utilizando-se o nitrato de alumina nona-hidratado como precursor de alumina [207].

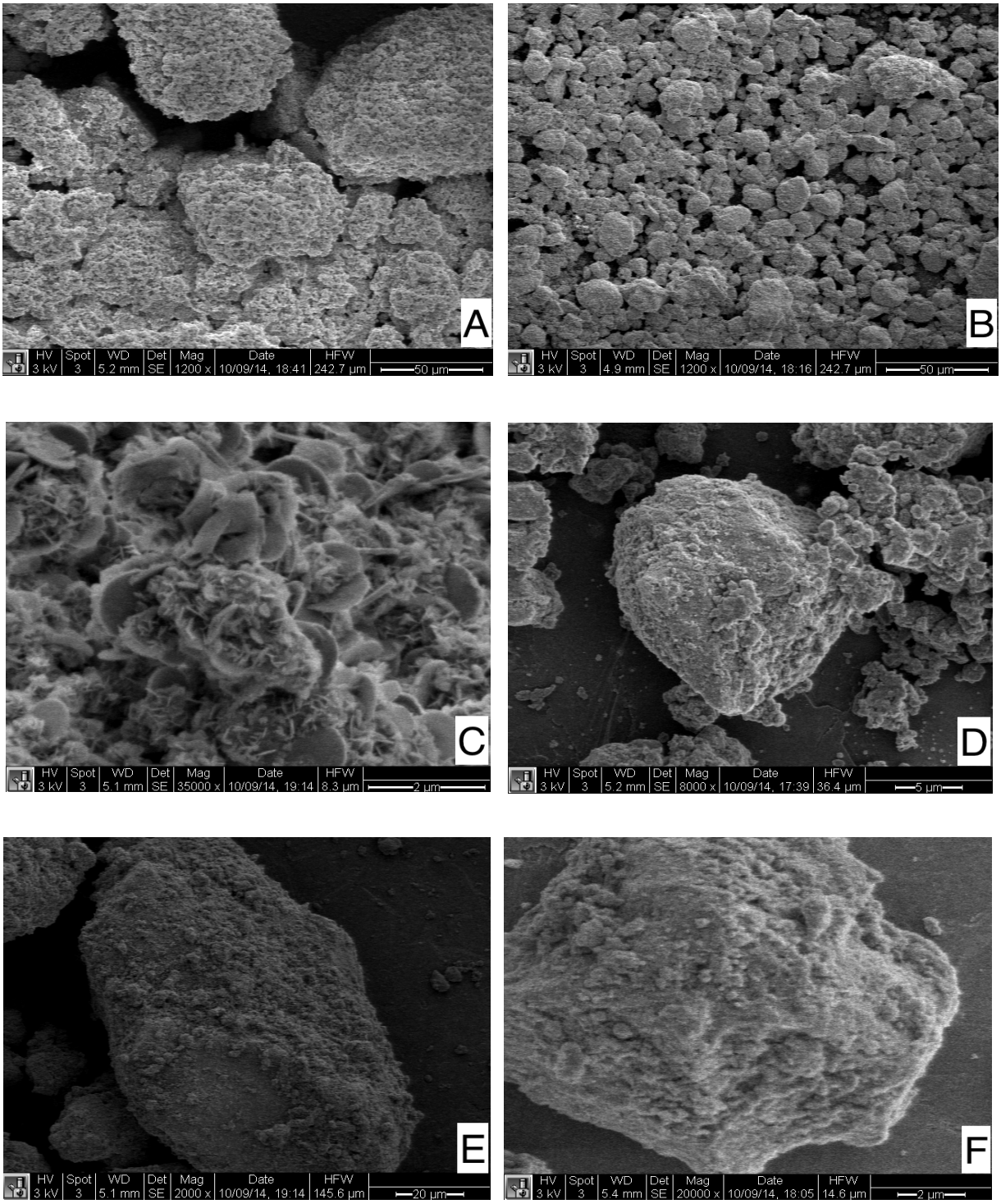


Figura 4.8: Fotomicrografia dos catalisadores $Co_{2.5}Cu$: (A) Titânia, (B) Sílica, (C) Zircônia e (D, E e F) Alumina (através do método poliol, impregnação seca e coprecipitação respectivamente).

4.6 Desempenho Catalítico

4.6.1 Estratégia para a escolha do catalisador metálico

Esta tese de doutorado fez parte de um projeto multidisciplinar que contou com a colaboração do grupo teórico do SUNCAT/SLAC liderado pelo professor Jens K. Norskov, o objetivo principal dessa articulação entre os grupos teórico e experimental foi confirmar as hipóteses já preditas teoricamente por via de testes experimentais. O trabalho intitulado: Activity and Selectivity Trends in Synthesis Gas Conversion to Higher Alcohols [47], foi utilizado como estratégia para direcionar a escolha do catalisador metálico. Esse trabalho se baseou em design computacional (simulações com base no DFT - *Density Functional Theory*) acoplado a modelos microcinéticos para se obter os metais e/ou ligas metálicas potencialmente favoráveis para a produção do etanol.

No trabalho em questão, Norskov et al., focalizaram a formação de etanol através do acoplamento de espécies CHx (x= 0-3) e CO adsorvido, que é o mecanismo comumente discutido em relação à síntese de álcoois de cadeia longa [118; 208]. Desta forma, o modelo adotado inclui a formação de álcoois superiores a partir de uma mistura de reação de gás de síntese e metanol, a qual é uma representação realista da síntese com catalisadores à base de Cu.

A Figura 4.9 demonstra a solução para o modelo microcinético completo adotado em condições de estado estacionário onde a frequência de turnover (TOF) foi plotada em função dos dois descritores (a energia de ligação do carbono e do oxigênio) para a produção de metano (a), metanol (b) e etanol (c). Resolvendo simultaneamente os modelos combinados, a taxa para os diferentes produtos pode ser obtida a partir da qual a seletividade em relação ao etanol pode ser derivada e isto está representado na Figura 4.9 (d).

Observa-se que o gráfico ("*volcano*") do metano (a) possui dois máximos distintos, um perto dos metais Ru, Rh e Ni e um em torno de energia de ligação de carbono de 2 eV. O gráfico de metanol (b) possui múltiplos locais de reação na superfície, no entanto o Cu é o único metal de transição que está localizado próximo ao topo.

O gráfico do etanol (c) consiste em dois máximos distintos semelhantes aos observados para a formação de metano. De acordo com os autores esses dois máximos surgem do fato de que existem duas vias diferentes pelas quais as espécies compostas de carbono podem se formar na superfície. O carbono pode ser derivado da divisão de COH (a esquerda na fig. 4.9 a, c) ou o CO pode ser hidrogenado primeiro para gerar CH_3O que é então dividido para produzir CH_3 e O (mais a direita na fig. 4.9 a, c). Tanto a formação de metano como de etanol requerem intermediários CH_x. O que faz com que os máximos de ambas as reações estejam localizados aproximadamente nas mesmas energias de ligação de carbono e oxigênio. O topo da formação de metano via divisão de CO, no entanto, está localizado em energias de ligação de carbono mais fortes em comparação com a formação de etanol. Isso decorre do fato de as taxas de metanação serem elevadas enquanto que a formação de etanol é lenta, deixando apenas uma janela curta dentro da qual se pode esperar uma elevada seletividade para álcoois de cadeia longa.

A Figura 4.9 (d) mostra que nenhum dos metais de transição se encontra na janela de seletividade para álcoois. A seletividade máxima para etanol ocorre em DEC = 0,95 e DEO = -2,65, onde a seletividade é de 50%, sendo os restantes 25% de metano e 25% de metanol. Os autores sugerem que esta é a razão pela qual encontrar bons catalisadores para a síntese de álcoois de cadeia longa tem sido tão desafiador e sugerem duas estratégias possíveis para melhorar a seletividade para etanol, sendo elas: (1) tornar o Cu mais reativo à divisão de ligações CO ou (2) tornar os metais de transição iniciais menos reativos. Sendo assim um método amplamente testado para ajustar a reatividade de catalisadores à base de metais de transição seria modificar a estrutura eletrônica do metal através da formação de ligas metálicas ou catalisadores bimetálicos.

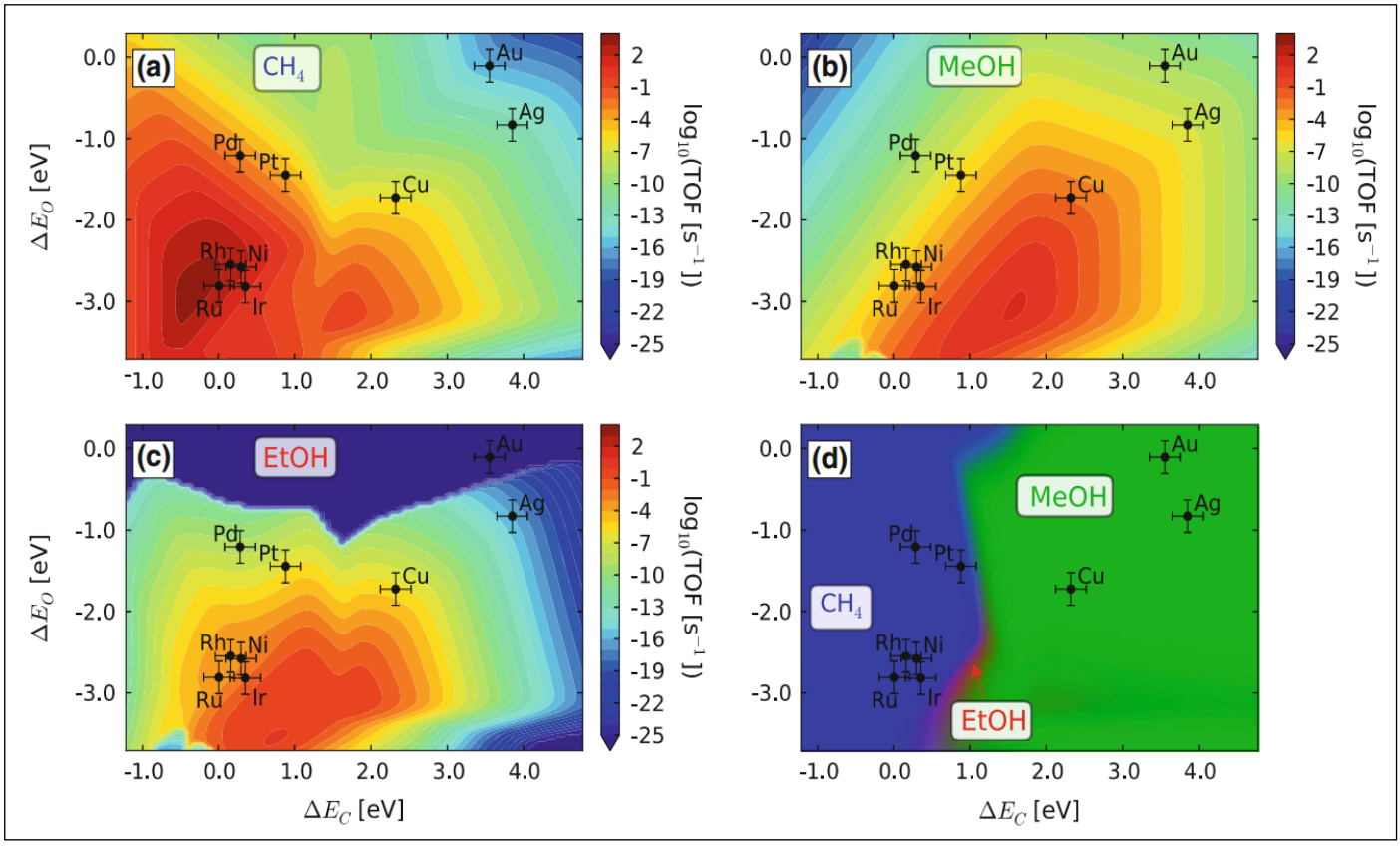


Figura 4.9: Frequências de turnover (TOF) calculadas em função das energias de ligação do carbono e oxigênio para a formação de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, juntamente com o mapa de seletividade. As condições de reação foram: 593 K, 30 bar de monóxido de carbono, 60 bar de hidrogênio, 0,01 bar de água, 0 bar de metano / metanol / etanol. As cores no mapa de seletividade foram determinadas considerando os canais vermelho, verde e azul com a seletividade para etanol, metanol e metano respectivamente. Os pontos representam a ligação das superfícies do metal de transição (211); Uma barra de erro de 0,2 eV foi mostrada para indicar a precisão típica das energias de adsorção calculadas. A ligação de carbono e oxigênio são as energias de formação das espécies adsorvidas e referenciadas como grafite e O_2 em fase gasosa.

A Figura 4.10 mostra uma vista de perto da região seletiva para etanol, juntamente com as energias de ligação de carbono e oxigênio de várias ligas metálicas interessantes. Muitas destas ligas são semelhantes aos catalisadores previamente descobertos baseados em Cu e Co. Nota-se que a liga metálica Co_3Cu demostrou maior seletividade para etanol e, portanto foi a primeira escolha para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

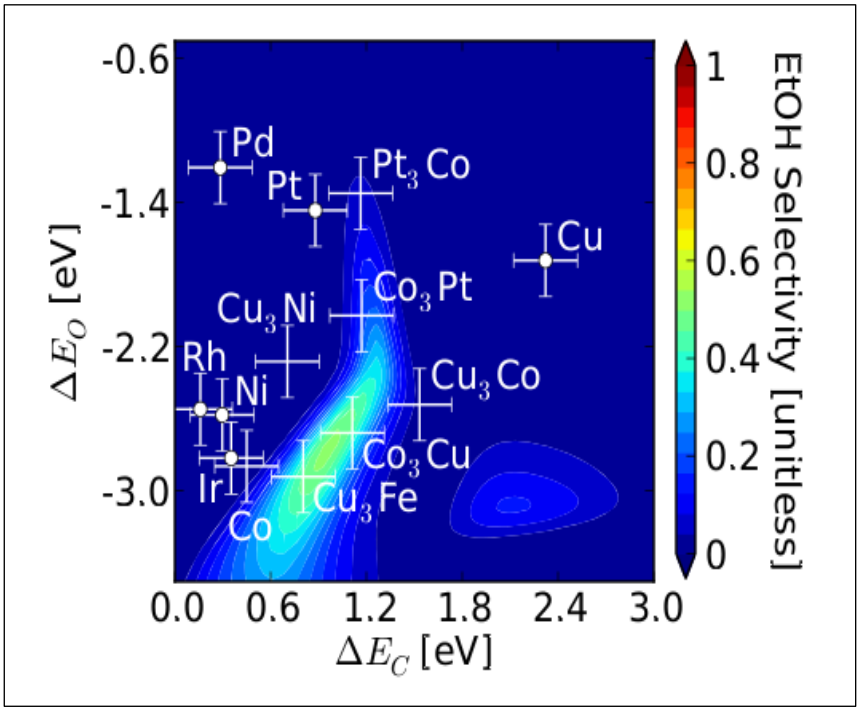


Figura 4.10: Seletividade para etanol. Todas as condições de reação e detalhes da figura são os mesmos da fig 4.9. Os pontos marcados com círculos foram usados para construir relações de escala, enquanto que apenas as energias de ligação do carbono e do oxigênio foram calculadas para outros pontos. As energias de ligação da liga metálica correspondem ao local em que é mais favorável à síntese do etanol.

Os autores reiteram que é provável que existam outras ligas na janela de seletividade para o etanol, entretanto um estudo de rastreamento mais detalhado seria necessário para avaliar a estabilidade, o custo e outras características relevantes dessas ligas.

4.6.2 Seleção da Razão Molar de Cobalto e Cobre

O estudo teórico discutido acima direcionou o primeiro passo para o estudo catalítico e orientou para a seleção da liga metálica à base de Co-Cu. Em seguida após a definição da liga metálica, a estratégia foi de confirmar através de experimentos se a razão molar de Co_3Cu predita teoricamente se tratava da liga mais seletiva à etanol e observar se o comportamento da mesma liga metálica Co-Cu, porém com maior proporção molar de cobre, era de fato menos seletiva para a produção de etanol e outros álcoois de cadeia longa. Para tanto, duas abordagens

foram adotadas inicialmente, sendo estas: (I) sintetizar as ligas metálicas à base de Co-Cu em forma de nanopartículas, uma vez que a literatura sugere que a síntese de nanopartículas pode proporcionar um melhor controle sobre a formação tanto das nanopartículas quanto da liga metálica [42; 51] e (II) verificar como pequenos acréscimos nas relações molares das nanopartículas Co-Cu poderiam interferir na seletividade total dos produtos.

Deste modo, para os testes reacionais iniciais foram sintetizados 13 catalisadores à base de nanopartículas bimetálicas de Co-Cu suportados em Al_2O_3 com diferentes razões molares de Co:Cu, conforme demonstrado na seção 3.2.1 para o preparo das nanopartículas adotou-se o método poliol. Os experimentos foram todos conduzidos sob as mesmas condições experimentais, sendo estas: proporção molar de H_2/CO = 2:1 e vazão de 30mL/min, temperatura de 250 ^oC, 20 bar de pressão e WHSV de 7.200 $mL/(h \cdot g_{cat})^{-1}$. O tempo reacional selecionado foi de 9h, essa escolha pontual foi feita através do estudo de todos os catalisadores quando estes foram submetidos ao longo de 10 horas de reação. Observou-se que a grande maioria dos catalisadores testados atingiu o estado estacionário entre 7-8 h de reação.

A Figura 4.11 demonstra a série de catalisadores selecionados com suas respectivas razões molares e as seletividades alcançadas em isoconversão para cada catalisador nas condições reacionais empregadas. A partir dos dados obtidos pode-se observar que as variações nas razões molares de cobalto e cobre influenciaram diretamente no comportamento dos catalisadores principalmente no que diz respeito à seletividade para álcoois. De maneira geral, os catalisadores demonstraram ser mais seletivos tanto à produção de metano quanto de hidrocarbonetos superiores. O catalisador Co_3Cu, o qual a teoria havia predito ser o catalisador mais seletivo à etanol foi altamente direcionado para as reações de deslocamente de gás d'água, o que resultou em seletividade à CO_2 elevada.

A água e o CO_2 conforme observado na seção 2.4.2, são subprodutos paralelos no reator de síntese, porque a reação de deslocamento de gás d'água *"Water-gas shift"* (reação 2.9) avança rapidamente sobre os catalisadores de síntese de álcool. De acordo com os dados termodinâmicos reportados por Barin [209], é observado que a constante de equilíbrio para a reação de deslocamento de gás d'água na faixa de temperatura relevante varia de K_{WGS} = 73 a 250 °C a K_{WGS} = 22 a 350 °C e muitos dos processos para síntese de álcool relatados na literatura

empregam correntes relativamente ricas em CO, então a maior parte da água do produto é transferida para CO_2 [210]. Afim de se evitar as reações de deslocamento de gás d'água foi utilizada uma proporção molar de H_2/CO = 2:1, ainda assim alguns catalisadores como o Co_3Cu e o CoCu tiveram seletividade à CO_2 acentuada.

Observando o perfil de seletividade para os catalisadores com as maiores concentrações de cobre, nota-se que as amostras mais ricas em Cu foram as mais seletivas para o metanol e hidrocarbonetos, com pouca ou nenhuma seletividade à etanol e outros álcoois de cadeia superior.

Avaliando-se a tendência dos catalisadores com concentrações molares mais ricas em cobalto pode-se observar que, com exceção do catalisador Co_3Cu, estes catalisadores foram os que alcançaram maiores seletividades para álcoois dentre todos os catalisadores. Em especial, o catalisador $Co_{2,5}Cu$ foi considerado o mais interessante em termos de seletividade à álcoois de cadeia longa (10,8%).

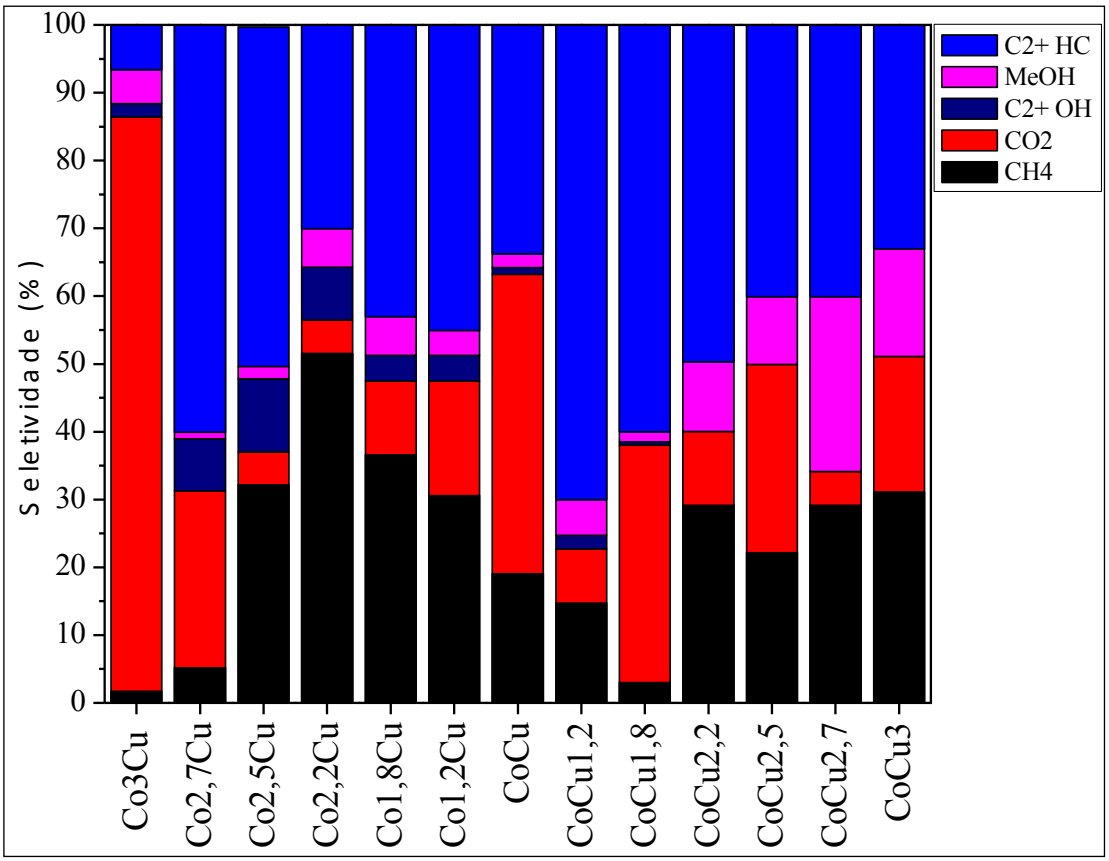


Figura 4.11: Catalisadores Co-Cu em diferentes razões molares. Condições experimentais: proporção molar de H_2/CO = 2:1, vazão de 30mL/min, temperatura de 250 °C, 20 bar e tempo de 9h.

Diversos fatores podem contribuir para as diferenças observadas no comportamento dos catalisadores estudados, especialmente se tratando de catalisadores multi-componentes, que inevitavelmente consistem em diferentes tipos de sítios que são baseados tanto na distribuição dos dois componentes quanto na estrutura geométrica da superfície. Variações nas composições e estruturas das superfícies dos catalisadores sintetizados em forma de nanopartículas de ligas metálicas são esperados. Em particular, o cobalto e cobre são imiscíveis quando misturados mas revelam uma extensiva interação entre os dois elementos dependendo da metodologia de síntese empregada. Porém, as suas propriedades de superfície podem sofrer forte influência, principalmente se os procedimentos para a síntese envolvem muitas etapas. Na realidade como discutido anteriormente na seção 2.4.6, os efeitos de grupo são normalmente dominantes devido à necessidade do agrupamento de átomos possuírem um tamanho crítico para se ancorar em um sítio ativo, além disso vários outros fatores modulam os efeitos de grupo de sistemas bimetálicos. Desse modo, não é surpreendente que em alguns casos a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores bimetálicos possam sofrer desvios em relação ao comportamento previsto.

Além disso é importante notar que, na realidade, a seletividade é determinada usando a taxa coletiva, que contém contribuições de todos os tipos de sítios. Por esta razão, a existência de um local ativo e seletivo para a síntese de álcool é uma condição necessária, mas não suficiente, para que um catalisador seja ativo e seletivo para a síntese de álcoois de cadeia longa. É também necessário que o catalisador, ou suporte, não contenha diferentes sítios ativos que produzem metano, metanol e hidrocarbonetos à taxas mais elevadas do que os sítios que produzem álcoois.

Conforme discutido na seção 2.4.5.1 que trata da seleção dos catalisadores para a síntese de álcoois através da hidrogenação do CO, sabe-se que os catalisadores à base de cobalto são utilizados para a síntese de parafina de cadeia longa usando a reação de Fischer-Tropsch, enquanto os catalisadores à base de cobre são seletivos na síntese de metanol a partir do gás de síntese e que catalisadores à base de ligas metálicas de Co-Cu mostraram desempenho favorável na atividade e seletividade à álcoois, principalmente se esta liga metálica à base de Co-Cu não possui segregação metálica e contém maior proporção molar de cobalto. Entretanto, não basta apenas ter uma concentração de cobalto maior no catalisador,

a composição molar de ambos Co e Cu devem ser escolhidas de forma que haja um equilíbrio adequado entre a dissociação de CO e a inserção do CO necessária para a síntese de álcoois superiores.

Outra questão relevante diz respeito a dispersão do cobalto no suporte. Estudos relatam que a dispersão do Co é absolutamente necessária para a síntese de oxigenados, uma vez que a aglomeração de partículas de Co demonstrou a tendência a formação de hidrocarbonetos e de outras reações secundárias. Em catalisadores mais ricos em Co esta questão se torna ainda mais indispensável. Portanto é desejável que se adote uma metodologia de síntese que permita que as partículas de Co permaneçam completamente dispersas nos suportes.

Para o aprofundamento da discussão entre as diferenças das seletividades observadas nos catalisadores seria necessário o estudo através das caracterizações via MET, XPS e DRX de todas as amostras, uma vez que estas técnicas permitem a avaliação da dimensão do tamanho das nanopartículas, da sua dispersão no suporte e principalmente da sua composição superficial que são cruciais para o entendimento dos resultados.

Apesar das variações dos produtos observadas entre os catalisadores de diferentes razões molares testados aqui, a tendência encontrada entre a maioria dos catalisadores com maior concentração de cobre serem mais seletivos à metanol enquanto que catalisadores ricos em cobalto produzirem alguma seletividade à álcoois de cadeia superior apontam concordância com a literatura.

Em um estudo semelhante que envolveu a abordagem teórica junto a testes experimentais de catalisadores à base de ligas de Co-Cu para hidrogenação de gás de síntese à álcoois superiores [46], foi demonstrado que catalisadores com maior quantidade de sítios ativos de cobre favorecem a produção de metanol, enquanto que catalisadores ricos em cobalto são mais seletivos à produção de álcoois de cadeia longa, corroborando com os resultados observados aqui.

4.6.3 Reações de Hidrogenação de CO sobre Catalisadores $Co_{2,5}Cu$ para Produção de Álcoois de Cadeia Longa

Levando-se em consideração os testes reacionais iniciais que apontaram o catalisador $Co_{2,5}Cu$ (relação molar Co: Cu 2,5:1) como o mais seletivo para produção de álcoois de cadeia longa, este catalisador foi submetido a variações na metodologia de síntese, no suporte e na pressão visando avaliar a atividade e seletividade do sistema. Para isso o catalisador $Co_{2,5}Cu$ foi sintetizado através de três metodologias distintas sendo elas: coprecipitação, impregnação seca e método do poliol com o objetivo de se avaliar o efeito da metodologia de síntese no desempenho dos catalisadores. Além disso, para os catalisadores sintetizados pelo método poliol o efeito dos suportes sobre o desempenho dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ também foi estudado, para tanto o catalisador foi suportado em quatro óxidos metálicos (alumina, sílica, titânia e zircônia) e finalmente todos os catalisadores foram testados a pressões de 20 e 40 bar.

4.6.3.1 Efeito da Metodologia de Síntese no Desempenho dos Catalisadores

O efeito da metodologia de síntese no desempenho dos catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ para a síntese de álcoois de cadeia longa foi investigado. Os catalisadores foram sintetizados através das metodologias de coprecipitação, poliol e impregnação seca. Cada catalisador foi preparado com a mesma carga metálica (30% em peso) e testado sob condições reacionais equivalentes, sendo estas: 250 °C, 20 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 $mL/(h \cdot g_{cat})^{-1}$. Os catalisadores foram testados ao longo de 10 horas. As seletividades e atividades relatadas foram ponderadas pelo número de carbono para se ter uma melhor comparação com a literatura recente. Esta abordagem fornece uma representação da utilização da alimentação de CO. Os gráficos das atividades ($\mu mol/g_{CoCu}/seg$) em função dos tempos (horas) para os catalisadores podem ser vistos na Figura 4.12. Os gráficos mostram os produtos agrupados em metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), hidrocarbonetos C_2+, metanol (MeOH), acetaldeído (MeCHO) e álcoois superiores ($C_{2+}OH$ - etanol e propanol). A versão tabelada dos resultados, incluindo as

atividades para $C_{2+}OH$, conversões de CO (%) e seletividades (%) para cada catalisador podem ser exploradas na Tabela 4.5. Observa-se através dos gráficos na Figura 4.12 (atividade em função do tempo) que os catalisadores atingem o estado estacionário entre 8-10h de reação, portanto para se ter uma melhor comparação entre os resultados o tempo de 9 horas (linha pontilhada no gráfico) foi selecionado para a elaboração da discussão. Em vista disso os resultados de conversão e seletividade para os catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca) em 9 horas de reação serão instrumento de discussão e podem ser encontrados na Figura 4.13.

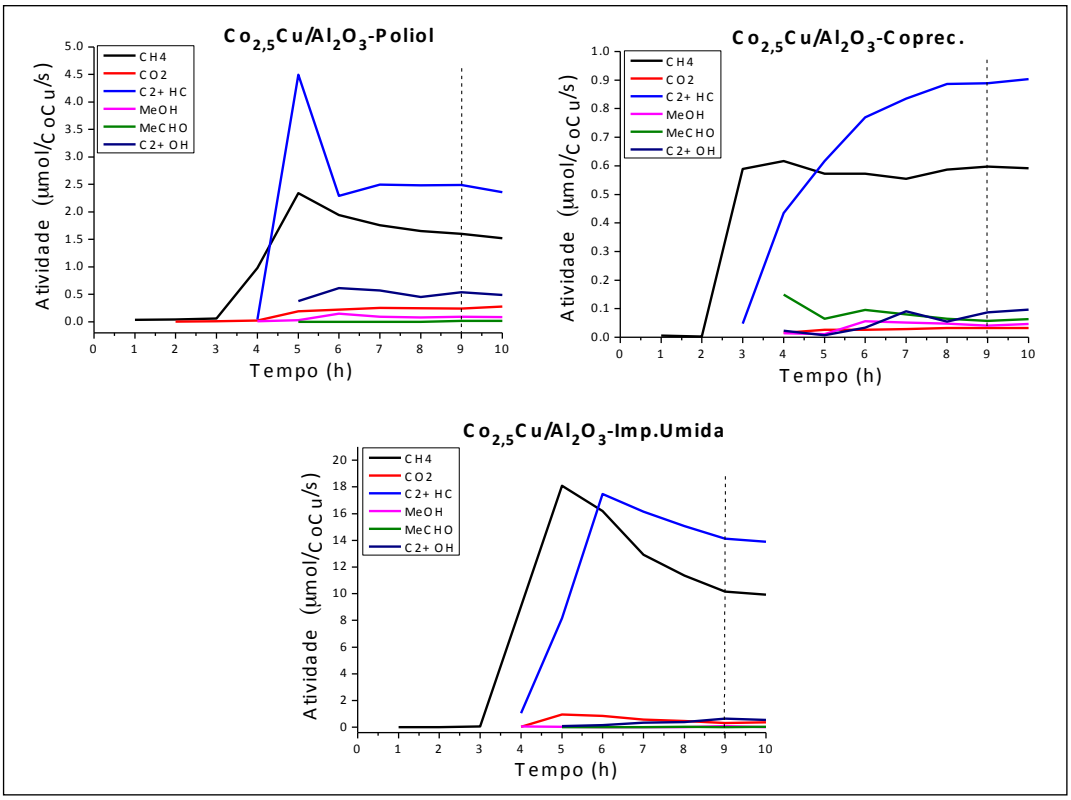


Figura 4.12: Atividade em função do tempo para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca) em condições reacionais equivalentes (a 250 °C, 20 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$. Todos os valores foram baseados no CO consumido.

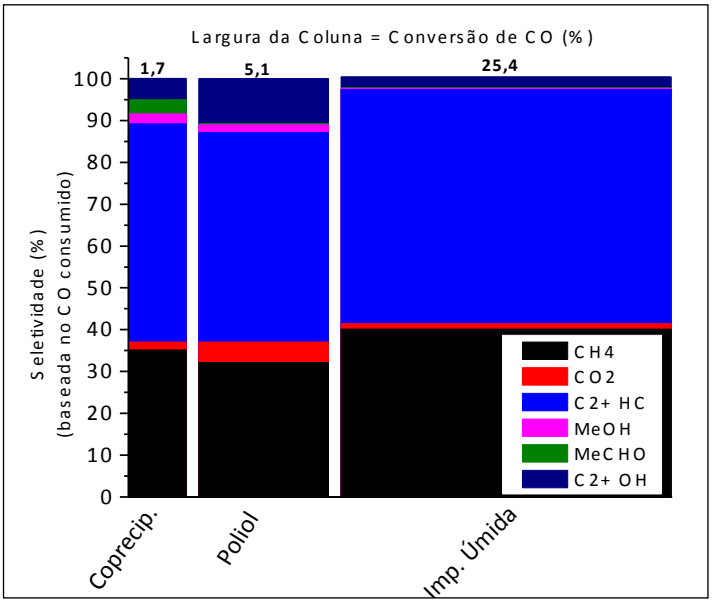


Figura 4.13: Seletividade e conversão dos catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca) a velocidade espacial constante. Todos os valores baseados no CO consumido. Os dados foram coletados em 9 horas de reação a 250 °C, 20 bar e 30 mL/min 2:1 H_2: CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$.

Primeiro, ao se comparar as diferentes abordagens sintéticas, pode-se observar que apenas o catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ sintetizado através do método poliol exibiu uma seletividade significativa para álcoois de cadeia longa (10,8%). Este resultado está de acordo com relatos recentes da literatura onde se alcançou seletividades para álcoois superiores entre 5-45% com catalisadores à base de ligas de Co-Cu [39; 41; 42; 177; 178; 179; 187]. A tendência observada do catalisador mais seletivo ser o catalisador com o grau mais elevado de liga de Co-Cu também coincide bem com a teoria e os relatos da literatura.

Por outro lado, a amostra preparada através da impregnação seca, que demonstrou na caracterização por DRX uma divisão de picos significativa entre as fases de cobre e de cobalto, demonstra um comportamento mais ativo para a síntese de Fisher-Tropsch (Produção de hidrocarbonetos) semelhante à do cobalto.

Observou-se um desempenho intermediário na amostra sintetizada através da metodologia de coprecipitação, cabe ressaltar que este catalisador gerou caracterizações inconclusivas via DRX e XPS. Embora este estudo tenha demonstrado a atividade e seletividade para álcoois mais baixa a partir das amostras preparadas através da coprecipitação e impregnação seca, é importante reconhecer

que estes métodos de síntese podem ser otimizados para criar catalisadores de síntese de álcoois superiores à base de cobalto e cobre com alto desempenho, tal como relatado na literatura [45; 46; 48]. Estes resultados confirmam ainda mais a importância da fase de liga. Conforme observado nas caracterizações dos catalisadores, o $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ produzido pelo método poliol foi o catalisador mais bem sucedido a respeito da formação da liga metálica Co-Cu, o mesmo não ocorreu com os outros catalisadores sintetizados pelos métodos de coprecipitação e impregnação seca.

Os resultados da caracterização pós-reação fornecem algumas informações adicionais sobre esse comportamento observado. Como mostrado nos resultados de XPS pós-reação (Figura 4.6, Tabela 4.2), a composição de cobalto medida na amostra de poliol cai de 78% para 68%, colocando-a em linha com a razão molar previamente direcionada. Isto é consistente com a segregação de cobre que anteriormente havia sido mascarada por uma superfície enriquecida com cobalto na medida pré-reação. A segregação de cobre também é suportada pela mudança para composições ricas em cobalto vistas no pico de DRX da liga da amostra de poliol suportada em alumina na Figura 4.5. Esta perda parcial das características da liga desejada na amostra de poliol seria a limitação ao desempenho da reação mostrada na Figura 4.13. Em contraste, as amostras sintetizadas pelo método de coprecipitação e impregnação seca não mostraram alterações significativas de suas composições pré-reação medida pela técnica XPS, No entanto, essas amostras também não apresentaram caráter de liga. Em todas as amostras pós-reação, também se observaram picos de XPS consistentes com características de óxido, provavelmente devido à exposição do ar entre a reação e a caracterização. Como tal, a caracterização in situ seria, em última instância, desejada para examinar definitivamente a eficácia da pré-redução e observar mudanças no catalisador em condições de reação.

Enquanto o processo de poliol gerou o catalisador mais seletivo à álcool de cadeia superior, sua atividade foi uma ordem de grandeza menor do que o catalisador mais ativo (catalisador sintetizado pelo método de impregnação seca). Esta menor atividade pode ser devido aos ligantes orgânicos que eventualmente permanecem após a síntese de nanopartículas, bloqueando assim os sítios ativos. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do catalisador (apêndice A) demonstrou que após os ciclos repetidos de lavagem/centrifugação,

alguns polímeros permaneceram em torno das partículas, porém o pré-tratamento da reação demonstrou remover essas cadeias de carbono, ainda assim existe a possibilidade de ter permanecido na superfície da nanopartícula alguns resíduos, coque ou veneno [211]. Como os catalisadores à base de Co-Cu têm alta afinidade pelo carbono, comum de um catalisador típico de Fischer-Tropsch, essas reações indesejadas tornam-se ainda mais prováveis.

Além disso, esses ligantes também podem ser uma fonte adicional de carbono que poderia levar a formação do carbeto de cobalto, está discussão será abordada mais abaixo na próxima seção. Todos estes processos podem levar a uma superfície menos ativa em comparação com os outros métodos de síntese que deixam uma superfície metálica descoberta. No entanto, a seletividade à álcool com o catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ sintetizado através da metodologia poliol foi a mais elevada neste estudo e, em comparação com a atividade, a seletividade do catalisador é o fator mais importante e que influencia no custo para a criação de um processo comercial de gás de síntese para etanol [189].

Os catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ sintetizados através das metodologias de coprecipitação, poliol e impregnação seca também foram estudados a pressão de 40 bar. Os catalisadores foram testados ao longo de 10 horas sob condições reacionais equivalentes **(**250 °C, 40 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})^1. A Figura 4.14 mostra os gráficos de atividade em função do tempo para cada catalisador.

Observa-se que a atividade dos catalisadores sintetizados pelo método do poliol e de coprecipitação variam com o aumento da pressão. Observa-se uma queda na taxa de produção de CH_4 para ambos os catalisadores, porém observa-se após 7 horas de reação um aumento na taxa de produção de hidrocarbonetos C_2+ para os catalisadores coprecipitados. Já o catalisador produzido via impregnação seca não demonstrou variação considerável na atividade após 8 h de reação.

Como medida de comparação o tempo reacional de 9 horas foi escolhido para avaliação dos catalisadores. Os resultados de seletividade e conversão dos catalisadores podem ser avaliados na Figura 4.15.

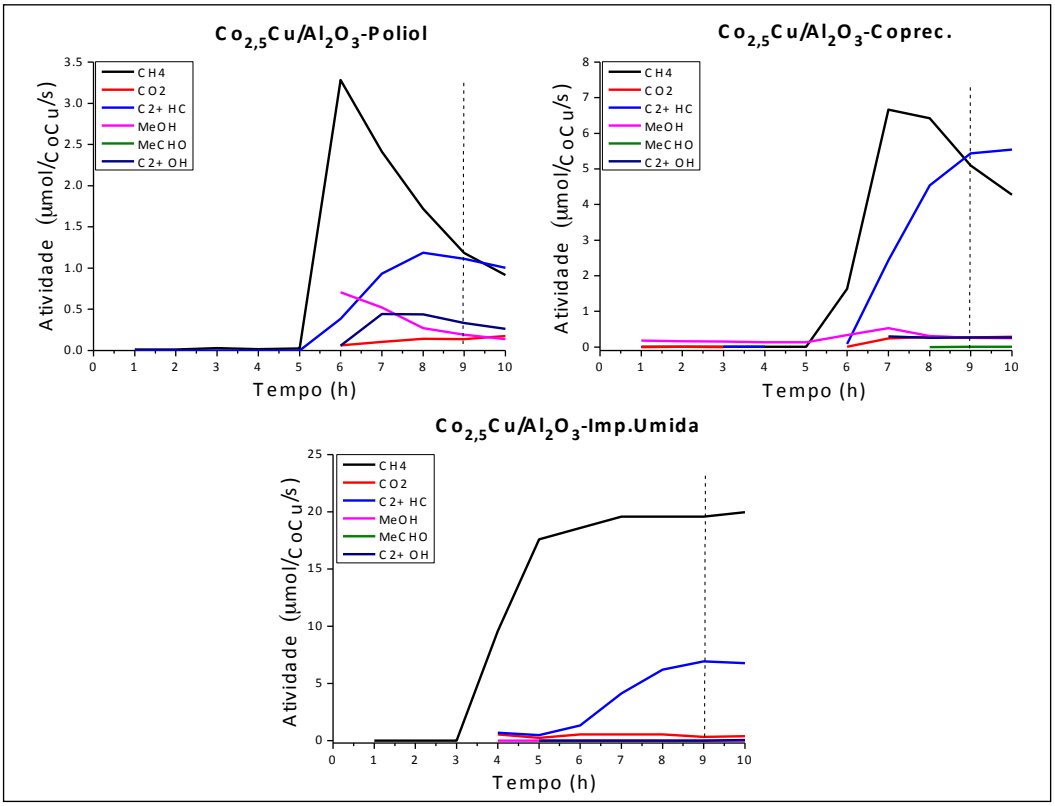


Figura 4.14: Atividade em função do tempo para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca) em condições reacionais equivalentes (a 250 °C, 40 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$. Todos os valores foram baseados no CO consumido.

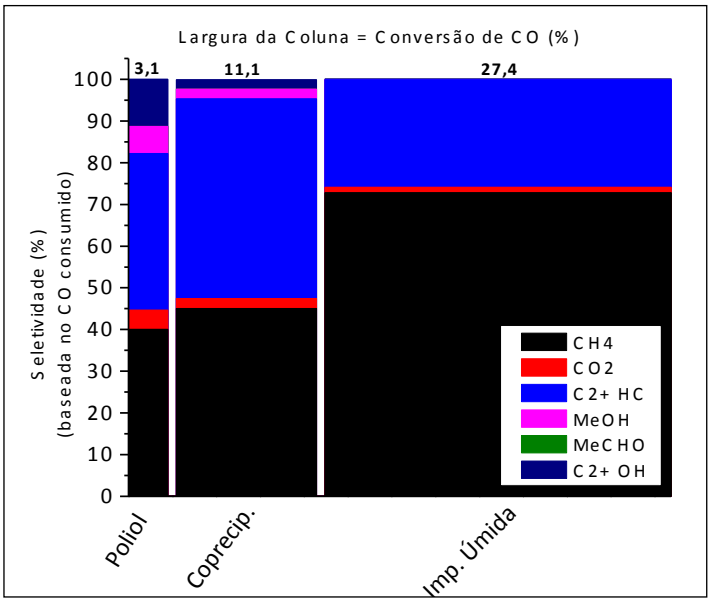


Figura 4.15: Seletividade e conversão dos catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca) a velocidade espacial constante. Todos os valores baseados no CO consumido. Os dados foram coletados em 9 horas de reação a 250 °C, 40 bar e 30 mL/min 2:1 H_2: CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$.

Novamente, ao se comparar as diferentes abordagens sintéticas, pode-se observar que apenas o catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ sintetizado através do método poliol exibiu uma seletividade significativa para álcoois de cadeia longa (11,3%). O aumento da pressão de 20 para 40 bar resultou em um pequeno acréscimo na atividade e seletividade para álcoois $C_{2+}OH$ embora a conversão tenha sido um pouco menor. Os catalisadores preparados pelos métodos de impregnação seca e coprecipitação demonstraram diminuição nas seletividades à álcoois, ambos os catalisadores favoreceram a produção de hidrocarbonetos, conforme discutido acima, estes resultados podem ser justificados pela falta da característica de liga Co-Cu que esses catalisadores apresentaram.

A Tabela 4.5 mostra os resultados para a reação de hidrogenação de CO com os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ sintetizados por cada um dos métodos (coprecipitação, poliol e impregnação seca). A tabela traz os valores de seletividade para cada produto (metano, dióxido de carbono, hidrocarbonetos C_{2+}, metanol, acetaldeído e álcoois C_{2+} (etanol e propanol)), a atividade em $\mu mol/g_{CoCu}/seg$ para os álcoois C_{2+} e a conversão de CO.

Tabela 4.5: Resultados de reação para hidrogenação de CO em catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparados por cada método de síntese (coprecipitação, poliol e impregnação seca). Dados obtidos após 9 horas a 250 °C, 20 e 40 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO. Todos os valores baseados no CO consumido. Os produtos identificados foram o metano, dióxido de carbono, hidrocarbonetos C_{2+}, metanol, acetaldeído e álcoois C_{2+} (etanol e propanol).

Catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$	**Atividade $C_{2+}OH$ ($\mu mol/g_{CoCu}/seg$)**	**Conv. (%)**	**Seletividade (%)**					
			CH_4	**CO_2**	**C_{2+} HC**	**MeOH**	**MeCHO**	**C_{2+} OH**
			20Bar					
Coprecip.	0,087	1,7	35,1	1,9	52,2	2,4	3,4	5,1
Impreg.	0,655	25,4	40,1	1,3	56,1	0,3	0,1	2,6
Poliol/Al_2O_3	0,537	5,1	32,1	4,9	50,1	1,8	0,3	10,8
			40bar					
Coprecip.	0,270	11,1	45,0	2,4	47,9	2,3	0,03	2,4
Impreg.	0,026	27,4	72,8	1,3	25,8	0,1	0	0,1
Poliol/Al_2O_3	0,543	3,1	40,0	4,6	37,6	6,5	0	11,3

4.6.3.2 Efeito dos Suportes nos Catalisadores Sintetizados pelo Método Poliol

A escolha do método poliol para o preparo das nanopartículas à base de Co-Cu trouxe a flexibilidade na escolha do suporte que se pretende estudar, uma vez que o suporte não precisa estar presente quando as nanopartículas são sintetizada através dessa metodologia. Neste estudo, o objetivo principal foi avaliar o efeito dos suportes no desempenho dos catalisadores à base de nanopartículas de Co-Cu preparados através do método poliol. Assim, após a síntese das nanopartículas $Co_{2,5}Cu$ (relação molar Co:Cu de 2,5:1) através do método poliol, estas nanopartículas foram suportadas utilizando-se a metodologia de impregnação seca em quatro suportes comuns à base de óxidos de metais, sendo eles: Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2 e TiO_2. Os catalisadores suportados foram testados ao longo de 10 horas em condições reacionais equivalentes (a 250 °C, 20 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$, os gráficos representativos das atividades em função do tempo para cada catalisador suportado podem ser observados na Figura 4.16. Assim como no estudo do efeito da metodologia discutido anteriormente, observou-se que a maioria dos catalisadores atinge um estado estacionário entre 7-9h de reação, portanto para se realizar uma comparação entre os efeitos do suporte nos catalisadores $Co_{2,5}Cu$, o tempo reacional de 9h (linha pontilhada na Figura 4.16) foi escolhido para ser o objeto de comparação e discussão entre os catalisadores. Os resultados de seletividade e conversão para cada catalisador suportado no tempo de 9 horas são mostrados na Figura 4.17.

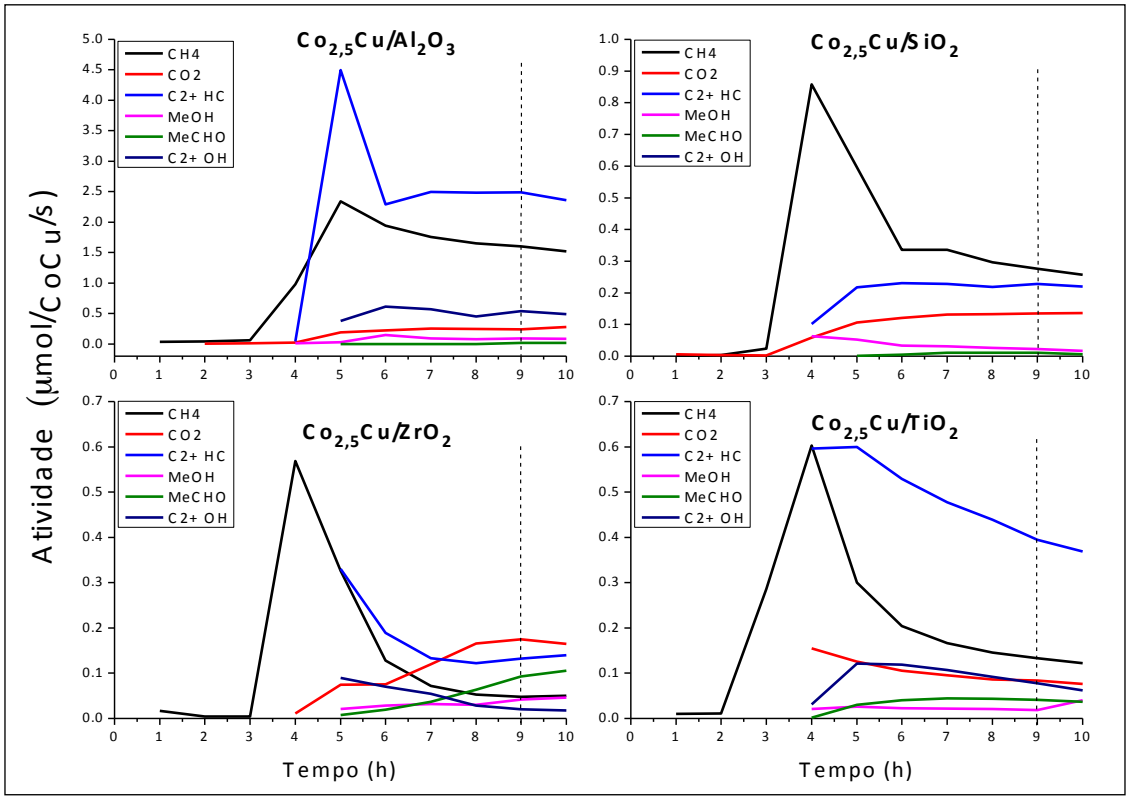


Figura 4.16: Atividade em função do tempo para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia) em condições reacionais equivalentes (a 250 °C, 20 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$. Todos os valores foram baseados no CO consumido.

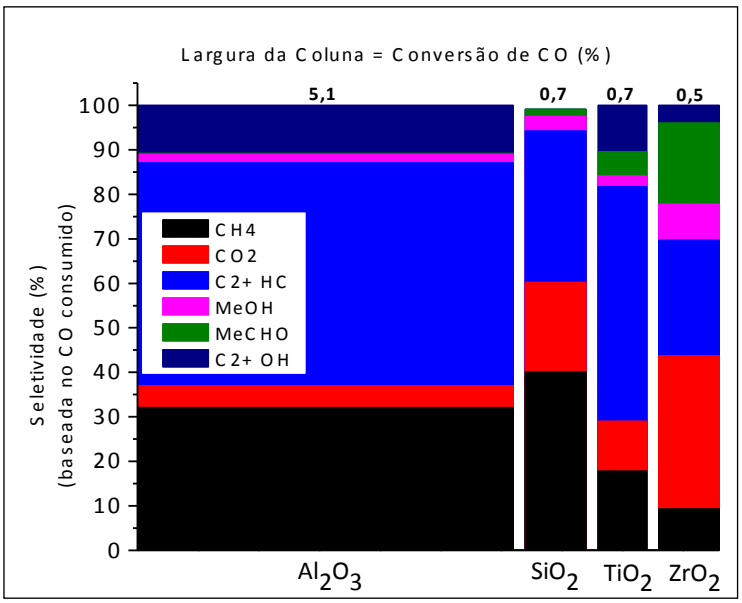


Figura 4.17: Seletividade e conversão dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia) a velocidade espacial constante. Todos os valores foram baseados no CO consumido. Os dados foram coletados em 9 horas de reação a 250 °C, 20 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$.

Pode-se observar que as atividades das amostras variaram de 0,5% de conversão com o catalisador suportado em zircônia até 5,1% com o catalisador de alumina. As seletividades para álcoois superiores dos catalisadores suportados em sílica, titânia e zircônia foram de 0%, 10% e 4%, respectivamente. Sob as mesmas condições reacionais, embora com uma conversão maior, a maior seletividade à álcool foi maximizada em 10,8% na amostra suportada em alumina conforme demonstrado na Tabela 4.6. Sendo assim, o catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ se mostrou o catalisador preparado pelo método poliol de melhor desempenho para a síntese de álcoois C_2+ quando comparado aos outros suportes.

Este resultado pode ser explicado quando se retoma a discussão dos dados de DRX pós-reação da Figura 4.5. Estas tendências observadas se alinham com a maneira em que cada catalisador evoluiu de forma diferenciada nos suportes. Os padrões de DRX mostram uma desagregação da fase inicial da liga após a reação, mostrada através de alterações no pico da liga Co-Cu. Conforme discutido, este comportamento não é inesperado, pois o cobre e o cobalto são em grande parte imiscíveis quando se considera a termodinâmica. Contudo, a energética das nanopartículas pode levar a uma gama mais ampla de composições metaestáveis [42; 51]. De acordo com os difratogramas apresentados, para a amostra suportada em alumina, o pico da liga muda principalmente para ângulos mais altos (cobalto enriquecido) indicando a segregação do cobre para fora da liga. O difratograma da amostra suportada em sílica exibe uma divisão do pico de liga para composições ricas em cobre e cobalto, bem como a formação de picos que combinam bem com os picos do carbeto de cobalto (Co_2C). Da mesma forma, as amostras de titânia e zircônia tiveram um deslocamento do pico de liga para composições ricas em cobre e uma formação mais proeminente de picos de Co_2C. O carbeto de cobalto foi relatado na literatura como produto formado a partir de catalisadores de cobalto-cobre sob estas condições, produzindo características de DRX semelhantes [39; 198]. Esses resultados reforçam a teoria de que a liga metálica é a fase desejada para a reação, e que a formação de outras espécies pode vir a eliminar esses sítios ativos. Na amostra suportada em alumina, a superfície de liga rica em cobalto desejada foi mantida, o que direcionou uma maior atividade para a síntese de álcool.

A quantificação pós-reação através da técnica de XPS (Tabelas 4.2 e 4.3) também suporta a segregação metálica descrita acima. As composições de cobalto medidas em todas as amostras caem de cerca de 80% para 70% após o teste

catalítico. Embora este valor esteja de acordo com a relação nominal, também é consistente com a observação da segregação dos metais. Assim, entende-se que o cobre que inicialmente foi encoberto pelo óxido de cobalto na superfície agora está mais exposto perto da superfície devido à separação das fases ricas em cobalto e cobre. A segregação dessas fases levará a uma dispersão dos sítios bimetálicos presentes, os quais terão suas seletividades catalíticas variáveis. Esta variabilidade resultará em última análise, na diminuição da seletividade para os álcoois superiores observada nas amostras.

Outra diferença adicional nas seletividades entre os catalisadores inclue a produção dos oxigenados C_2+, existe uma diferença nos tipos de oxigenados produzidos. Para os catalisadores $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ preparados pelo método poliol, a maior parte da fração oxigenada produzida foi o etanol e o propanol e nenhum outro oxigenado superior foi observado. Para os outros três suportes, sílica, titânia e zircônia o acetaldeído foi produzido, para os catalisadores de zircônia a taxa de produção do acetaldeído foi superior à dos álcoois de cadeia longa. Além da maior seletividade para álcool e da produção de acetaldeído, outra diferença importante na seletividade entre os suportes utilizados para os catalisadores neste estudo envolve um aumento na reação de deslocamento de gás d'água (WGS) para os catalisadores não suportados em alumina em comparação com o catalisador de alumina.

A formação do carbeto de cobalto observada nas amostras de sílica, titânia e zircônia podem explicar o aumento da atividade para a reação de deslocamento de gás d'água. Estes catalisadores que apresentaram evidências mais significativa para a formação de Co_2C, também demonstraram a maior atividade e a maior seletividade à acetaldeído, indicando uma possível correlação com a fase de carbeto formada nas condições de reação. Mais uma vez, estas diferenças podem derivar das fases de carbeto de cobalto que são formadas sob condições de reação ou de outras interações do suporte (por exemplo, acidez do suporte e a menor área superficial) no sistema. Como exemplo, foi previamente observado por Wang et al. [43] que as ligas de Cu-Co suportadas em sílica mostraram menor seletividade para álcool do que as ligas de Cu-Co suportadas em alumina, consistentes com os resultados aqui apresentados.

Os catalisadores suportados também foram testados a pressão de 40 bar. A Figura 4.18 demonstra os resultados da atividade em função do tempo para os

catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia) ao longo de 10 horas. As condições de reação empregadas foram: 250 °C, 40 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$. Os resultados mostram comportamento diferente dos catalisadores submetidos a 20 bar de pressão, onde a maioria dos catalisadores atingia um estado estacionário entre 7-9h de reação, esta variação é mais pronunciada nos catalisadores à base de sílica e zircônia onde se observa uma diminuição da atividade para formação de hidrocarbonetos e aumento na formação de CO_2 e no catalisador de titânia, onde se observa o aumento na formação de oxigenados e diminuição na produção de hidrocarbonetos e CO_2. Para uma melhor comparação entre os resultados o tempo de 9 horas também foi selecionado para ser discutido entre os catalisadores suportados. A Figura 4.19 exibe as seletividades e conversões dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados no tempo reacional de 9 horas.

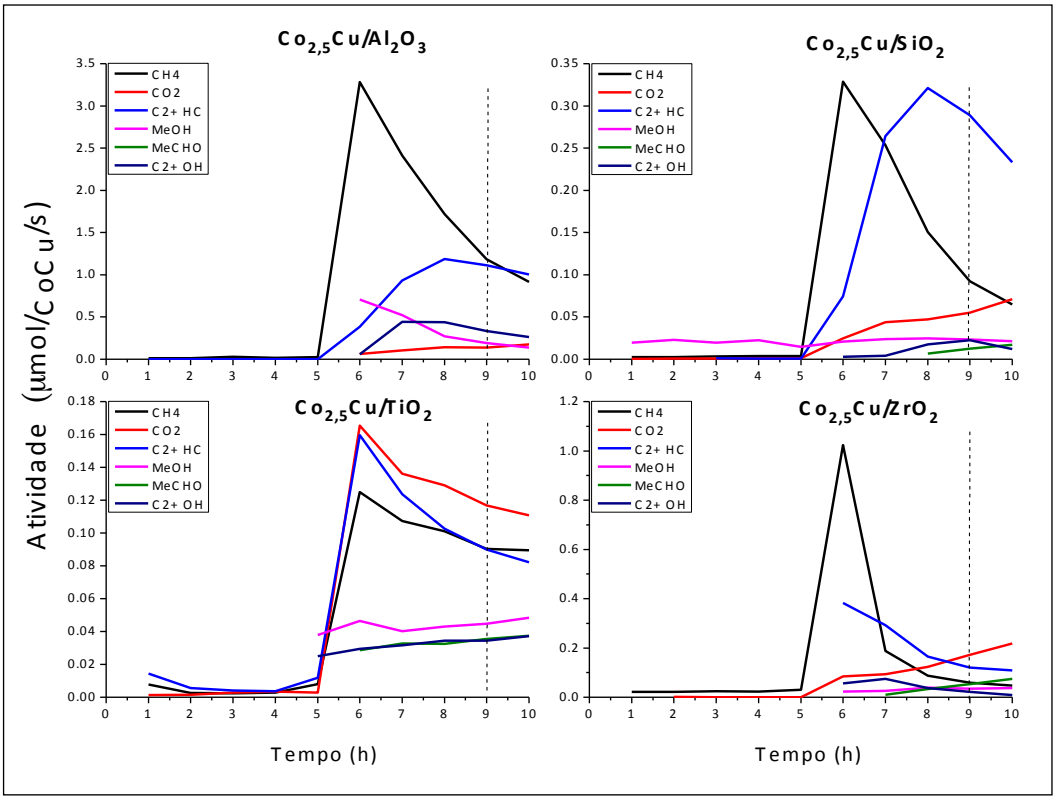


Figura 4.18: Atividade em função do tempo para os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia) em condições reacionais equivalentes (a 250 °C, 40 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})$^{-1}$. Todos os valores foram baseados no CO consumido.

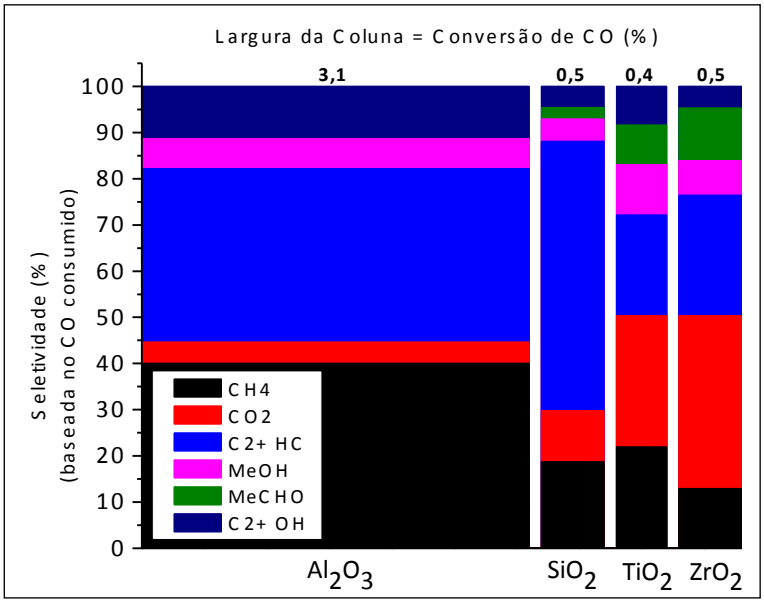


Figura 4.19: Seletividade e conversão dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia) a velocidade espacial constante. Todos os valores baseados no CO consumido. Os dados foram coletados em 9 horas de reação a 250 °C, 40 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO, WHSV de 7.200 mL/(h·g_{cat})[1].

Observa-se que as atividades das amostras variaram entre conversão de 0,4% para o catalisador suportado em titânia até 3,1% de conversão para a amostra de alumina, assim como nos testes a 20 bar o catalisador suportado em alumina demonstrou ser o mais seletivo à álcoois de cadeia longa. As seletividades para álcoois superiores com os catalisadores suportados em sílica, titânia e zircônia foram de 5%, 8% e 5%, respectivamente, equanto que para os catalisadores de alumina esta seletividade foi potencializada em 11,3%, nota-se que o aumento da pressão de 20 bar para 40 bar resultou em acréscimo nas seletividades para oxigenados em todos os catalisadores. Como discutido anteriormente, existe uma diferença nos tipos de oxigenados produzidos dependendo do catalisador suportado. Para os catalisadores de alumina, a fração oxigenada C_2+ produzida foi o etanol (10,4%) e o propanol (0,9%), já os outros três suportes: sílica, titânia e zircônia, o acetaldeído foi produzido a uma taxa semelhante à dos álcoois de cadeia superior. Esse comportamento observado nos catalisadores suportados em sílica, titânia e zircônia a 40 bar de pressão corroboram com a discussão anterior de que a deformação da liga e o surgimento de outras espécies de cobalto direcionam a reação para a formação de outros subprodutos.

Cao e colaboradores [184], relataram excelente desempenho na produção de álcoois superiores sobre catalisadores de Co-Cu, eles sugerem que a sua síntese

levou a partículas de óxido uniformemente misturadas que resultaram na redução simultânea de óxidos contendo cobre e cobalto e que essa mistura uniforme resultou na formação da liga de Cu-Co. Este alto grau de liga combinado com os tamanhos de partículas menores alcançados foram comprovados pelos autores por serem os principais responsáveis pelo seu alto desempenho e seria consistente com a conclusão alcançada neste trabalho, que a fase de liga é primordial para o desempenho reacional.

Uma versão tabelada dos resultados para a reação de hidrogenação de CO com catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia), pode ser vista na Tabela 4.6. Os produtos identificados foram o metano, dióxido de carbono, hidrocarbonetos C_{2+}, metanol, acetaldeído e álcoois C_{2+} (etanol e propanol).

Tabela 4.6: Resultados de reação para hidrogenação de CO em catalisadores $Co_{2,5}Cu$ suportados (alumina, sílica, titânia e zircônia). Dados obtidos após 9 horas a 250 °C, 20 e 40 bar e 30 mL/min 2:1 H_2:CO. Todos os valores baseados no CO consumido. Os produtos identificados foram o metano, dióxido de carbono, hidrocarbonetos C_{2+}, metanol, acetaldeído e álcoois C_{2+} (etanol e propanol).

Catalisador $Co_{2,5}Cu$	Atividade $C_{2+}OH$ ($\mu mol/g_{CoCu}/seg$)	Conv (%)	Seletividade (%)					
			CH_4	CO_2	C_{2+} HC	MeOH	MeCHO	C_{2+} OH
				20bar				
Alumina	0,537	5,1	32,1	4,9	50,1	1,8	0	10,8
Sílica	0,000	0,7	41,0	20,1	34,0	3,3	1,6	0
Titânia	0,078	0,7	17,8	11,2	52,8	2,4	5,5	10,4
Zircônia	0,020	0,5	9,3	34,4	26,0	8,1	18,2	4,0
				40bar				
Alumina	0,543	3,1	40,0	4,6	37,6	6,5	0	11,3
Alumina*	0,185	0,8	29,9	2,1	59,1	3,1	0	7,1
Sílica	0,031	0,5	18,7	11,1	58,3	4,8	2,5	4,6
Titânia	0,036	0,4	21,9	28,4	21,8	10,9	8,6	8,4
Zircônia	0,057	0,5	12,9	37,4	26,1	7,5	11,4	4,7

*** Catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ testado a 250 °C, 40 bar, 2:1 H_2:CO e vazão de 180mL/min.**

Tendo em vista o desempenho superior do catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ com relação tanto a maior atividade quanto a melhor seletividade à álcoois superiores, quando este foi comparado aos outros catalisadores (sintetizados por outros métodos e suportados em outros óxidos metálicos), foram realizados também testes

para se estudar a relação entre a atividade e a seletividade para este catalisador. A amostra foi testada sob uma série de velocidades espaciais para investigar essas tendências. Observou-se que dentro de uma janela de conversão similarmente baixa de 0,8% - 2,9% (Figura 4.20), não houve variação significativa na seletividade em função da conversão, particularmente em relação aos álcoois de cadeia longa. Assim, não se atribui a maior seletividade alcançada com o catalisador suportado em alumina como apenas um efeito da atividade aumentada, mas sim uma melhoria devido ao material do catalisador. O catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ se mostrou não só mais ativo para a reação de hidrogenação de CO, mas também mais ativo para síntese de álcool em particular. Também vale a pena notar que, quando testado em conversões mais baixas (0,8%) e comparável aos outros catalisadores, a amostra suportada com alumina teve uma melhoria de aproximadamente 5 vezes na atividade para álcool superior sobre os outros catalisadores testados, atingindo 0,185 µmol/gCoCu/seg (Tabela 4.6).

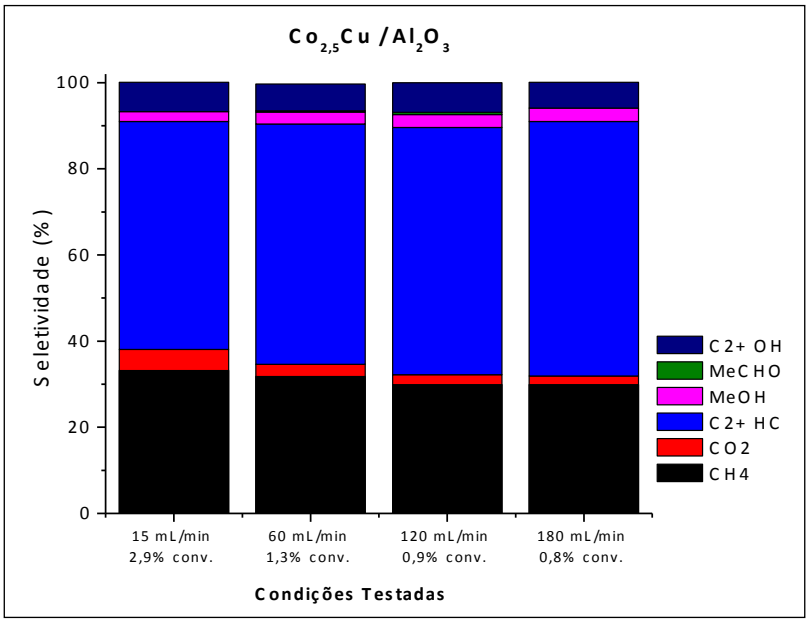


Figura 4.20: Catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ testado a 250 °C, 40 bar e 2:1 H_2:CO, sob diferentes velocidades espaciais.

Estes resultados alcançados se alinham com artigos recentes (que serão discutidos a seguir) a respeito de catalisadores à base de cobalto-cobre sintetizados por outros métodos, com seletividades relatadas para álcoois de cadeia longa na

faixa de 5-45% (Figura 4.21). Isto sugere que o sistema catalítico bimetálico Co-Cu, embora robusto em relação à formação de álcoois superiores, pode ter uma variação significativa na extensão dos produtos laterais formados.

4.6.4 Considerações finais e Perspectivas

Os resultados discutidos acima correlacionam a formação da liga metálica Co-Cu, confirmada pela análise de DRX, com a seletividade do catalisador em relação aos álcoois de cadeia longa. Uma perspectiva adicional pode ser obtida ao se colocar esses resultados no contexto de outros catalisadores à base de Co-Cu previamente reportados na literatura. Estes estudos, que visam nanopartículas de liga metálica à base de Co-Cu suportadas e nominalmente similares, exibem desempenhos dramaticamente diferentes. A Figura 4.21 contém uma amostragem desta literatura, descrevendo algumas das formulações que foram testadas. Estes catalisadores foram preparados por uma variedade de técnicas: coprecipitação [38; 44; 46; 49; 182; 184; 185], co-impregnação [179], complexação-impregnação [186] e sínteses de nanopartículas não tradicionais ([187; 188] e este trabalho).

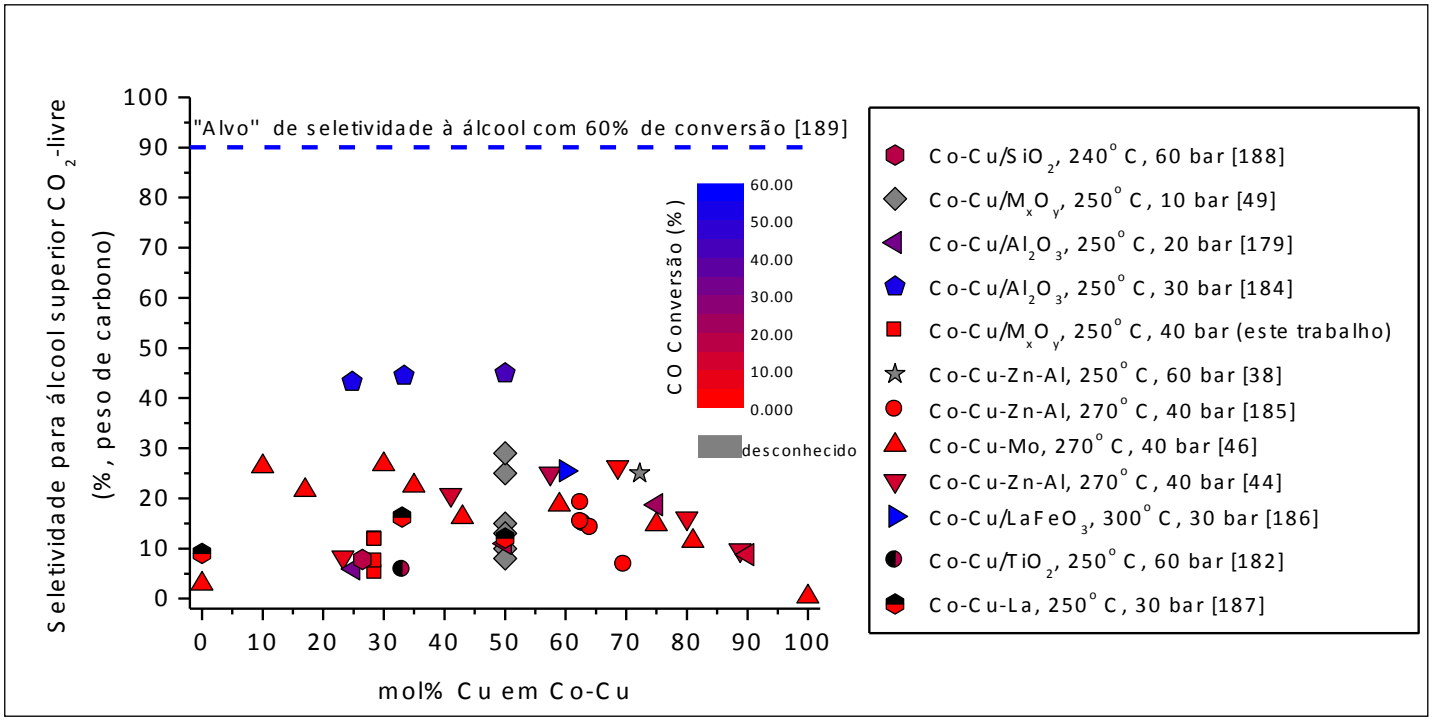


Figura 4.21: Catalisadores à base de Co-Cu reportados na literatura. Seleção seletiva de álcool por $ 1,07/gal identificado na análise técnico-econômica. A conversão de CO aumenta do vermelho para o azul com os valores não declarados (desconhecido) mostrados em cinza.

O primeiro ponto-chave é a diferença entre os catalisadores existentes e o que seria considerado "alvo" a ser atingido, identificado na análise técnico-econômica NREL para a síntese de álcoois mistos. Neste cenário alvo (90% de seletividade, conversão de 60%) produziu-se o etanol com um preço de venda mínimo de $1,07/gal e mostrou uma forte sensibilidade tanto para a seletividade quanto para a conversão [189]. Como tal, a melhoria contínua dos catalisadores para síntese de álcoois de cadeia longa é necessária para ser competitiva com as tecnologias de produção de etanol atuais.

Em segundo lugar, observe a dispersão significativa nos dados coletados em vários estudos diferentes. Curiosamente, composições variando entre 10% e 70% de Cu apresentaram uma seletividade de aproximadamente 25% entre muitas das investigações experimentais, apesar de haver mudanças significativas na composição nominal dos catalisadores. Mesmo entre os materiais nominalmente similares, ainda é observada uma vasta gama de seletividades para os álcoois de cadeia longa livres de CO_2 ("CO_2-free", estas unidades foram selecionadas para unificar os valores entre os artigos). Por exemplo, a 50% de Cu, existe uma

considerável verticalidade nos dados. A seletividade de Co-Cu/Al_2O_3 a partir de [43] e [184] varia em mais de 30 pontos percentuais, enquanto os catalisadores de [49] mostram uma forte dependência do material do suporte.

Muitos dos artigos recentes identificam e confirmam a significância de se ter uma fase de liga Co-Cu para a síntese de álcoois de cadeia superior [43; 46; 182; 184] e, mais especificamente, uma fase de liga onde esta seja rica em Co é considerada ainda mais favorável. Também é relatada a formação de outras fases, como o Cu, o Co_xC ou as morfologias núcleo-concha. Esses artigos são consistentes com os resultados mostrados para os catalisadores neste trabalho, onde o desempenho dos catalisadores sintetizados sob a forma de nanopartículas ($Co_{2,5}Cu$) sofreu modificação, como resultado de mudanças induzidas após estes serem expostos às condições de reação. Finalmente, dentre os catalisadores aqui testados aquele que permaneceu em forma de liga e consequentemente menos segregado alcançou o melhor desempenho.

Existe uma variação substancial dos dados observada na Figura 4.21. Nossos resultados nos levam a acreditar que um fator contribuinte provável seja o conjunto particular de fases que se formam em cada catalisador em função das várias metodologias de síntese e tratamentos pelos quais os catalisadores são submetidos. Devido à fraca miscibilidade do cobre e cobalto, muitas fases diferentes podem se formar, como foi observado por nós e também relatado em outros trabalhos. A combinação precisa e a morfologia destas fases é importante na determinação do desempenho do catalisador. Sendo assim, como perspectivas futuras as caracterizações *in situ* podem ajudar a elucidar as fases que se formam nas condições reacionais. Sem dúvidas, entender como se formam esses sítios catalíticos e como mantê-los nas condições reacionais é essencial para o aumento do desempenho reacional.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O propósito do desenvolvimento desta tese de doutorado se baseou no estudo das reações de hidrogenação do CO através de nanopartículas de cobalto e cobre para a produção de álcoois de cadeia longa. As nanopartículas à base de ligas de Co-Cu foram sintetizadas pelo método poliol e a razão molar de Co-Cu foi inicialmente investigada. Através dos testes iniciais a liga metálica $Co_{2,5}Cu$ se mostrou a mais seletiva para álcoois de cadeia longa, esta foi então suportada em diferentes óxidos metálicos (alumina, silica, titânia e zircônia) e submetida a diferentes metodologias de síntese (poliol, impregnação seca e coprecipitação) para a investigação das correlações entre o método de síntese, a estrutura do catalisador, o suporte e a atividade catalítica. Os resultados obtidos e previamente discutidos nos permitem chegar a algumas conclusões:

- *Caracterização dos Catalisadores*

Os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ preparados foram caracterizados por DRX, MET, MEV, XPS e BET.

As análises de DRX dos catalisadores $Co_{2,5}Cu$ preparados através do método de poliol e suportados em alumina, sílica, titânia e zircônia confirmaram o caráter de liga metálica Co-Cu, além de comprovar que o procedimento de impregnação do suporte não influenciou na cristalinidade do catalisador destacando uma potencial vantagem da síntese pelo método poliol em preservar a composição química do catalisador independentemente do suporte escolhido. Entretanto, as análises de DRX pós-reação sugerem a segregação metálica e a formação de espécies de carbeto de cobalto nos catalisadores não suportados em alumina. O catalisador $Co_{2,5}Cu/Al_2O_3$ sintetizado pelo método de impregnação seca mostrou ser apenas uma mistura de Co e Cu e não uma liga metálica Co-Cu. O método de coprecipitação não gerou picos claramente definidos.

Através das análises de MET observou-se que a síntese pelo procedimento de coprecipitação gerou nanopartículas de Co-Cu bem dispersas na estrutura, com tamanho médio de partícula entre 10 nm ou menos. O método de impregnação seca resultou em uma ampla variedade de tamanhos de partículas (10 nm até 100 nm) e de morfologias. Já a síntese através do método poliol gerou nos suportes de sílica e alumina partículas esféricas bem dispersas nos suporte com tamanho de partículas de cerca de 3-8 nm, porém a alumina também apresentou elevada agregação metálica e partículas de até 100 nm. A massa atômica elevada e os efeitos de difração observados nos catalisadores suportados em titânia e zircônia impediram a medição apropriada dos seus tamanhos de partículas. Os dados de EDXS-EDS demonstraram proporções metálicas bem próximas à concentração nominal de 71,4% de cobalto em todos os catalisadores.

As imagens de MEV sugerem que tanto os catalisadores preparados pelo método poliol quanto pelos outros métodos de síntese (impregnação e coprecipitação) não tiveram as estruturas morfológicas de superfície afetadas pela síntese.

As análises de XPS de todos os catalisadores demonstraram um forte indicativo da presença dos óxidos de cobalto Co^{2+} e Co^{3+} e de cobre Cu^{2+} próximos da superfície. Os dados de XPS trouxeram uma gama variada de resultados (de 60% até 78 % cobalto) sugerindo que embora cada catalisador tenha a proporção global de metais correta, o grau de formação da liga Co-Cu e de óxidos na superfície de cada catalisador é diferente.

O BET dos catalisadores trouxeram informações adicionais sobre as propriedades texturais dos catalisadores, observou-se que alterações significativas das áreas BET dos catalisadores ocorreram, possivelmente atribuídas às etapas de calcinação do suporte e/ou impregnação dos metais no suporte.

As técnicas de caracterização empregadas foram fundamentais para o entendimento da estrutura e composição dos catalisadores, além de proverem um maior entendimento dos resultados referentes às reações de hidrogenação de CO.

- *Testes Catalíticos*

Verificou-se através dos testes catalíticos que os catalisadores $Co_{2,5}Cu$ preparados através do método poliol foram os mais seletivos à oxigenados quando comparados aos outros procedimentos de síntese (impregnação seca e coprecipitação). A seletividade e atividade à álcoois de cadeia superior foi potencializada quando o catalisador foi suportado em alumina e a pressão foi elevada de 20 para 40 bar (11,3% e 0,54 μmol/g_{CoCu}/seg, respectivamente), em comparação com os outros óxidos metálicos (sílica, titânia, zircônia). O estudo da relação entre a atividade e a seletividade para este catalisador demonstrou que não houve variação significativa na seletividade em função da conversão, o que indica que a maior seletividade alcançada com o catalisador suportado em alumina não se atribui apenas como um efeito da atividade aumentada, mas sim uma melhoria devido ao catalisador. Os dados pós-reação dos catalisadores poliol demonstraram diferentes graus de desalinhamento da liga de Co-Cu. Em particular, a segregação do cobre e a formação do carbeto de cobalto foram identificadas como possíveis caminhos para essa degradação e consequente queda no desempenho reacional. Portanto, seria necessário uma investigação mais aprofundada sobre a estabilização da fase de liga do Co-Cu.

➢ Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros:

Investigar mais profundamente estratégias para a estabilização das ligas à base de Co-Cu. Para este fim, o estudo de diversas técnicas de síntese de nanopartículas serão vantajosas devido aos maiores níveis de controle (tamanho de partícula, forma, composição) oferecidos por esses métodos. Além disso, um amplo espectro de potenciais suportes poderia ser considerado e otimizado devido à técnica de síntese de nanopartículas ser independente do suporte utilizado.

Nesse sentido além de se estudar outras metodologias de síntese de nanopartículas visando a melhor estabilização da liga metálica e o controle do

tamanho de partícula, conduzir a síntese utilizando-se diferentes precursores metálicos (ex: nitratos e acetatos de cobalto e cobre), agentes estabilizadores e promotores seria relevante.

Realizar o estudo das reações através de ligas ternárias como exemplo Pt-Co-Cu; Mo-Co-Cu, pode ser uma estratégia a se investigar, pois estes sistemas podem conceder propriedades mais ajustáveis ao catalisador sem contar que existe um grande espaço de fases para se explorar.

Como discutido anteriormente a dificuldade de se conseguir um bom catalisador à base de ligas Co-Cu consiste no conjunto particular de fases que se formam em cada catalisador em função das várias metodologias de síntese e tratamentos pelos quais os catalisadores são submetidos. A combinação precisa e a morfologia destas fases é importante na determinação do desempenho do catalisador. Portanto realizar o estudo das caracterizações dos catalisadores *in situ* seria uma estratégia para se elucidar as fases que se formam nas condições reacionais e se criar um catalisador mais estável e ativo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 CHU, S.; MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **Nature,** v. 488, n. 7411, p. 294-303, 2012.

2 SANTOS, E. M. D. et al. Natural gas: the construction of a new civilization. **Estudos Avançados,** v. 21, n. 59, p. 67-90, 2007.

3 IEA. International Energy Agency. Key World Energy Statistics., 2017. Disponível em: < http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/world-energy-balances---2017-edition---overview.html >. Acesso em: 7 de agosto de 2017.

4 EUROGAS. European Union of the Natural Gas Industry. 2017. Disponível em: < http://www.eurogas.org/about-gas/environment. >. Acesso em: 4 de agosto de 2017.

5 YANG, X. et al. Impacts of emission reduction and external cost on natural gas distribution. **Applied Energy**, 2017.

6 KAKAEE, A.-H.; PAYKANI, A.; GHAJAR, M. The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 38, p. 64-78, 2014.

7 CELLEK, M. S.; PINARBAŞI, A. Investigations on performance and emission characteristics of an industrial low swirl burner while burning natural gas, methane, hydrogen-enriched natural gas and hydrogen as fuels. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017.

8 DOS SANTOS, E. M. **Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil**. Petrobras, 2002.

9 WOOD, D. A.; NWAOHA, C.; TOWLER, B. F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering,** v. 9, p. 196-208, 2012.

[10] FANG, K. et al. A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas. **Catalysis Today,** v. 147, n. 2, p. 133-138, 2009.

[11] SURISETTY, V. R.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. Alcohols as alternative fuels: An overview. **Applied Catalysis A: General,** v. 404, n. 1–2, p. 1-11, 2011.

[12] CHINCHEN, G. C. et al. Synthesis of Methanol. **Applied Catalysis,** v. 36, p. 1-65, 1988.

[13] SOLOMON, E. I.; JONES, P. M.; MAY, J. A. Electronic structures of active sites on metal oxide surfaces: definition of the copper-zinc oxide methanol synthesis catalyst by photoelectron spectroscopy. **Chemical Reviews,** v. 93, n. 8, p. 2623-2644, 1993.

[14] GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO2and CO Hydrogenation. **ACS Catalysis,** v. 1, n. 4, p. 365-384, 2011.

[15] NATESAKHAWAT, S. et al. Active Sites and Structure–Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol. **ACS Catalysis,** v. 2, n. 8, p. 1667-1676, 2012.

[16] STUDT, F. et al. CO hydrogenation to methanol on Cu–Ni catalysts: Theory and experiment. **Journal of Catalysis,** v. 293, p. 51-60, 2012.

[17] CHENG, Y.; QIAO, M.; ZONG, B. Fischer–Tropsch Synthesis A2 - Abraham, Martin A. In: (Ed.). **Encyclopedia of Sustainable Technologies**. Oxford: Elsevier, 2017. p.403-410.

[18] RAMOS, A. L. D. et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova,** v. 34, p. 1704-1716, 2011.

[19] TAKEUCHI, K. et al. Synthesis of ethanol from syngas over Co-Re-Sr/SiO2 Catalysts. **Applied Catalysis,** v. 18, n. 2, p. 325-334, 1985.

[20] MAZANEC, T. J. On the mechanism of higher alcohol formation over metal oxide catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 98, n. 1, p. 115-125, 1986.

[21] STEVENS, R. R. **Process for producing alcohols from synthesis gas**: Google Patents 1988.

[22] XIAODING, X.; DOESBURG, E. B. M.; SCHOLTEN, J. J. F. Synthesis of higher alcohols from syngas - recently patented catalysts and tentative ideas on the mechanism. **Catalysis Today,** v. 2, n. 1, p. 125-170, 1987.

[23] FUJIMOTO, K.; OBA, T. Synthesis of C1-C7 alcohols from synthesis gas with supported cobalt catalysts. **Applied Catalysis,** v. 13, n. 2, p. 289-293, 1985.

[24] SPIVEY, J. J.; EGBEBI, A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas. **Chem Soc Rev,** v. 36, n. 9, p. 1514-28, 2007.

[25] WANG, J. et al. Ethanol Synthesis from Syngas on the Stepped Rh(211) Surface: Effect of Surface Structure and Composition. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 118, n. 39, p. 22691-22701, 2014.

[26] FAN, Z. et al. Catalytic conversion of syngas into C2 oxygenates over Rh-based catalysts—Effect of carbon supports. **Catalysis Today,** v. 147, n. 2, p. 86-93, 2009.

[27] HAIDER, M. A.; GOGATE, M. R.; DAVIS, R. J. Fe-promotion of supported Rh catalysts for direct conversion of syngas to ethanol. **Journal of Catalysis,** v. 261, n. 1, p. 9-16, 2009.

[28] CHEN, G. et al. Direct conversion of syngas to ethanol over Rh/Mn-supported on modified SBA-15 molecular sieves: Effect of supports. **Fuel Processing Technology,** v. 92, n. 3, p. 456-461, 2011.

[29] HILMEN, A.-M. et al. Synthesis of higher alcohols on copper catalysts supported on alkali-promoted basic oxides. **Applied Catalysis A: General,** v. 169, n. 2, p. 355-372, 1998.

[30] GUPTA, M.; SMITH, M. L.; SPIVEY, J. J. Heterogeneous Catalytic Conversion of Dry Syngas to Ethanol and Higher Alcohols on Cu-Based Catalysts. **ACS Catalysis,** v. 1, n. 6, p. 641-656, 2011.

[31] PIJOLAT, M.; PERRICHON, V. Synthesis of alcohols from CO and H2 on a Fe/A1203 catalyst at 8-30 bars pressure. **Applied Catalysis,** v. 13, n. 2, p. 321-333, 1985.

[32] RAZZAGHI, A.; HINDERMANN, J.-P.; KIENNEMANNA, A. Synthesis of c1 to c5 alcohols by co+h2 reaction on some modified iron-catalysts. **Applied Catalysis,** v. 13, n. 1, p. 193-210, 1984.

[33] TOYODA, T.; MINAMI, T.; QIAN, E. W. Mixed Alcohol Synthesis over Sulfided Molybdenum-Based Catalysts. **Energy & Fuels,** v. 27, n. 7, p. 3769-3777, 2013.

[34] MORRILL, M. R. et al. Origins of Unusual Alcohol Selectivities over Mixed MgAl Oxide-Supported K/MoS2Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from Syngas. **ACS Catalysis,** v. 3, n. 7, p. 1665-1675, 2013.

[35] WANG, J.-J. et al. An efficient Ni–Mo–K sulfide catalyst doped with CNTs for conversion of syngas to ethanol and higher alcohols. **Applied Catalysis A: General,** v. 468, n. 0, p. 44-51, 2013.

[36] SUGIER, A.; FREUND, E. **Process for manufacturing alcohols, particularly linear saturated primary alcohols, from synthesis gas**: Google Patents 1978.

[37] COURTY, P. et al. C1-C6 alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts. **Journal of Molecular Catalysis,** v. 17, n. 2, p. 241-254, 1982.

[38] CHAUMETTE P, V. C., CRUYPELINCK D. **U.S. Pat. 5302622 A, assigned to Institut Francais Du Petrole.** 1994.

[39] VOLKOVA, G. G. et al. Role of the Cu–Co alloy and cobalt carbide in higher alcohol synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 158, n. 1, p. 389-393, 2000.

[40] MO, X. et al. Effect of component interaction on the activity of Co/CuZnO for CO hydrogenation. **Journal of Catalysis,** v. 285, n. 1, p. 208-215, 2012.

[41] TSAI, Y.-T.; MO, X.; GOODWIN, J. G. The synthesis of hydrocarbons and oxygenates during CO hydrogenation on CoCuZnO catalysts: Analysis at the site level using multiproduct SSITKA. **Journal of Catalysis,** v. 285, n. 1, p. 242-250, 2012.

[42] SUBRAMANIAN, N. D. et al. Development of cobalt–copper nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from sISSN 09205861.

43 WANG, J. et al. Influence of the support and promotion on the structure and catalytic performance of copper–cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation. **Fuel,** v. 103, n. 0, p. 1111-1122, 2013.

44 MAHDAVI, V. et al. Synthesis of higher alcohols from syngas over Cu-Co2O3/ZnO, Al2O3 catalyst. **Applied Catalysis A: General,** v. 281, n. 1-2, p. 259-265, 2005.

45 WANG, J. et al. Structure and catalytic performance of alumina-supported copper–cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation. **Journal of Catalysis,** v. 286, p. 51-61, 2012.

46 PRIETO, G. et al. Design and Synthesis of Copper–Cobalt Catalysts for the Selective Conversion of Synthesis Gas to Ethanol and Higher Alcohols. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 53, n. 25, p. 6397-6401, 2014.

47 MEDFORD, A. J. et al. Activity and Selectivity Trends in Synthesis Gas Conversion to Higher Alcohols. **Topics in Catalysis,** v. 57, n. 1-4, p. 135-142, 2013.

48 XU, X.-C. et al. First-Principles Study of C2Oxygenates Synthesis Directly from Syngas over CoCu Bimetallic Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 119, n. 1, p. 216-227, 2015.

49 MOUADDIB, N.; PERRICHON, V.; MARTIN, G. A. Characterization of copper-cobalt catalysts for alcohol synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General,** v. 118, n. 1, p. 63-72, 1994.

50 CARENCO, S. et al. Dealloying of Cobalt from CuCo Nanoparticles under Syngas Exposure. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 117, n. 12, p. 6259-6266, 2013.

51 AHMED, J. et al. Enhanced Electrocatalytic Activity of Copper–Cobalt Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 115, n. 30, p. 14526-14533, 2011.

52 KURIHARA, L. K.; CHOW, G. M.; SCHOEN, P. E. Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method. **Nanostructured Materials,** v. 5, n. 6, p. 607-613, 1995.

53 TZITZIOS, V. et al. Synthesis of CoPt nanoparticles by a modified polyol method: characterization and magnetic properties. **Nanotechnology,** v. 16, n. 2, p. 287-91, 2005.

54 SILVERT, P.-Y. et al. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1-Synthesis and characterization. **Journal of Materials Chemistry,** v. 6, n. 4, p. 573-577, 1996.

55 CHOW, G.-M.; KURIHARA, L. K.; SCHOEN, P. E. **Synthesis of nanostructured composite particles using a polyol process**: Google Patents 2002.

56 CARROLL, K. J. et al. Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: an experimental and theoretical approach. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 115, n. 6, p. 2656-2664, 2011.

57 FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A. E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering,** v. 34, p. 34-54, 2016.

58 MME. Ministério de Minas e Energia- Resenha Energética Brasileira. Resultados de 2016., Disponível em: < http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2017+-+ano+ref.+2016+%28PDF%29/13d8d958-de50-4691-96e3-3ccf53f8e1e4?version=1.0 >. Acesso em: 10 de agosto de 2017.

59 NDUAGU, E. I.; GATES, I. D. Economic assessment of natural gas decarbonization technology for carbon emissions reduction of bitumen recovery from oil sands. **International Journal of Greenhouse Gas Control,** v. 55, p. 153-165, 2016.

60 AMIRANTE, R. et al. Effects of natural gas composition on performance and regulated, greenhouse gas and particulate emissions in spark-ignition engines. **Energy Conversion and Management,** v. 143, p. 338-347, 2017.

61 ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2017. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf >. Acesso em: 8 de agosto de 2017.

62 BRAGA, B. **Introdução à engenharia ambiental**. 2ª edição. São Paulo: Person Prentice Hall, 2005.

63 FIOREZE, M. et al. Gás Natural: Potencialidades de utilização no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental,** v. 10, n. 10, 2013.

64 GASNET - O Site do Gás Natural e GNV. 2017. Disponível em: < http://www.gasnet.com.br/gasnatural/combustivel.asp >. Acesso em 10 de agosto de 2017.

65 SANTANA, C. N. **Síntese de Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos**. 2006. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Química), - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro

66 SOUZA JR, E. S. S., M.S.R. . **Gás natural veicular**. Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, p. 335-340. 2012

67 ANP. Resolução ANP N 16, DE 17.6.2008 - DOU 18.6.2008. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/wwwanp/legislacao/qualidade >. Acesso em 7 de agosto de 2017.

68 GOMES, I. C. **Uma análise do mercado e do preço competitivo de gás natural em São Paulo. Dissertação de Mestrado em Energia**. 1996. Universidade de São Paulo, -São Paulo

69 GOMES, M., J. **Estudo do mercado brasileiro de gás natural contextualizado ao Shale Gás. Trabalho de Conclusão de Curso.** 2011. Graduação em Engenharia Química - Porto Alegre: DEQUI/UFRGS,

70 EPE. Plano Decenal de Expansão de Energia 2014. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. 2015. Disponível em: < http://www.epe.gov.br/PDEE/Relat%C3%B3rio Final do PDE 2024.pdf >. Acesso em 5 de agosto de 2017.

71 ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de energia elétrica no Brasil- Gás Natural 2008. Disponível em: < http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap6.pdf >. Acesso em 7 de agosto de 2017.

[72] GOMES, A. C. F. M. A., A. S.; JULIÃO, A. S.; FIORE, I. K. . **Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica da Tecnologia Gas to Liquids (GTL) no Brasil. Monografia do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro**. 2006.

[73] WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology,** v. 48, n. 3, p. 189-297, 1996.

[74] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Syngas in perspective. **Catalysis Today,** v. 71, n. 3–4, p. 243-247, 2002.

[75] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of synthesis gas. **Catalysis Today,** v. 18, n. 4, p. 305-324, 1993.

[76] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. **Catalysis Today,** v. 63, n. 2–4, p. 159-164, 2000.

[77] AASBERG-PETERSEN, K. et al. Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. **Journal of Natural Gas Science and Engineering,** v. 3, n. 2, p. 423-459, 2011.

[78] GLARBORG, P. Hidden interactions—Trace species governing combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute,** v. 31, n. 1, p. 77-98, 2007.

[79] MANSFIELD, A. B.; WOOLDRIDGE, M. S. The effect of impurities on syngas combustion. **Combustion and Flame,** v. 162, n. 5, p. 2286-2295, 2015.

[80] WILHELM, D. J. et al. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology,** v. 71, n. 1–3, p. 139-148, 2001.

[81] GÖRANSSON, K. et al. Review of syngas production via biomass DFBGs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 15, n. 1, p. 482-492, 2011.

[82] MARTINEZ-GOMEZ, J. et al. Optimization of the production of syngas from shale gas with economic and safety considerations. **Applied Thermal Engineering,** v. 110, p. 678-685, 2017.

83 SHI, Z. et al. The evaluation of a process for clean syngas based on lump coal pressurized gasification. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 42, n. 12, p. 7883-7894, 2017.

84 MARTÍN, M. M. Chapter 5 - Syngas. In: (Ed.). **Industrial Chemical Process Analysis and Design**. Boston: Elsevier, 2016. p.199-297.

85 ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and C02 reforming. **Advances in Catalysis,** v. 47, p. 65-139, 2002.

86 DYBKJAER, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas — an overview of available processes. **Fuel Processing Technology,** v. 42, n. 2, p. 85-107, 1995.

87 ZHAI, X. et al. Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 36, n. 1, p. 482-489, 2011.

88 SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO2/Al2O3 catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 281, n. 1, p. 19-24, 2005.

89 NAGAI, M. et al. CO2 reforming of methane on Rh/Al2O3 catalyst. **Chemical Engineering Science,** v. 62, n. 18, p. 4998-5000, 2007.

90 HAO, Z. et al. Characterization of aerogel Ni/Al2O3 catalysts and investigation on their stability for CH4-CO2 reforming in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology,** v. 90, n. 1, p. 113-121, 2009.

91 SANG, L. et al. Catalytic reforming of methane with CO2 over metal foam based monolithic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 37, n. 17, p. 13037-13043, 2012.

92 BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO2 Reforming of CH4. **Catalysis Reviews,** v. 41, n. 1, p. 1-42, 1999.

93 GADALLA, A. M.; BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO2. **Chemical Engineering Science,** v. 43, n. 11, p. 3049-3062, 1988.

[94] ZHANG, Z.; VERYKIOS, X. E. Mechanistic aspects of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts. **Catalysis Letters,** v. 38, n. 3, p. 175-179, 1996.

[95] PEN˜A, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis A: General,** v. 144, n. 1, p. 7-57, 1996.

[96] WILHELM, D. J. et al. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology,** v. 71, n. 1, p. 139-148, 2001.

[97] YANG, B. et al. Regulated and unregulated emissions from a compression ignition engine under low temperature combustion fuelled with gasoline and n-butanol/gasoline blends. **Fuel,** v. 120, p. 163-170, 2014.

[98] KARAVALAKIS, G. et al. Impacts of ethanol fuel level on emissions of regulated and unregulated pollutants from a fleet of gasoline light-duty vehicles. **Fuel,** v. 93, p. 549-558, 2012.

[99] RAJAGOPALAN, S.; P. DATAR, R.; LEWIS, R. S. Formation of ethanol from carbon monoxide via a new microbial catalyst. **Biomass and Bioenergy,** v. 23, n. 6, p. 487-493, 2002.

[100] YÜKSEL, F.; YÜKSEL, B. The use of ethanol–gasoline blend as a fuel in an SI engine. **Renewable Energy,** v. 29, n. 7, p. 1181-1191, 2004.

[101] CLEVELAND, C. J.; HALL, C. A. S.; HERENDEEN, R. A. Energy Returns on Ethanol Production. **Science,** v. 312, n. 5781, p. 1746-1748, 2006.

[102] LIN, Y.; TANAKA, S. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. **Appl Microbiol Biotechnol,** v. 69, n. 6, p. 627-42, 2006.

[103] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Making Fuels from Biomass. **Science,** v. 308, n. 5727, p. 1421-1422, 2005.

[104] GRAY, K. A.; ZHAO, L.; EMPTAGE, M. Bioethanol. **Current Opinion in Chemical Biology,** v. 10, n. 2, p. 141-146, 2006.

[105] FARRELL, A. E. et al. Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals. **Science,** v. 311, n. 5760, p. 506-508, 2006.

[106] SUBRAMANI, V.; GANGWAL, S. K. A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol. **Energy & Fuels,** v. 22, n. 2, p. 814-839, 2008.

[107] A. MITTASCH; SCHNEIDER, C. **US Patent 1,201,850**. FABRIK., B. A. S.-. 1916.

[108] F. FISCHER; TROPSCH, H. **Deutsches Reich Patent 411216** 1923.

[109] FORZATTI, P.; TRONCONI, E.; PASQUON, I. Higher Alcohol Synthesis. **Catalysis Reviews,** v. 33, n. 1-2, p. 109-168, 1991.

[110] CATALYTICA ASSOCIATES, I. **Synthesis of methanol, glycols, higher alcohols and other oxygenates from CO/H2. Multiclient study No. 4162** 1983.

[111] XIAODING, X.; DOESBURG, E.; SCHOLTEN, J. Synthesis of higher alcohols from syngas-recently patented catalysts and tentative ideas on the mechanism. **Catalysis Today,** v. 2, n. 1, p. 125-170, 1987.

[112] VERKERK, K. A. et al. Recent developments in isobutanol synthesis from synthesis gas. **Applied Catalysis A: General,** v. 186, n. 1, p. 407-431, 1999.

[113] LIU, X.-M. et al. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO2. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 42, n. 25, p. 6518-6530, 2003.

[114] HINDERMANN, J. P.; HUTCHINGS, G. J.; KIENNEMANN, A. Mechanistic Aspects of the Formation of Hydrocarbons and Alcohols from CO Hydrogenation. **Catalysis Reviews,** v. 35, n. 1, p. 1-127, 1993.

[115] HERMAN, R. G. Advances in catalytic synthesis and utilization of higher alcohols. **Catalysis Today,** v. 55, n. 3, p. 233-245, 2000.

[116] CHUANG, S. C. et al. The use of probe molecules in the study of CO hydrogenation over SiO2-supported Ni, Ru, Rh, and Pd. **Journal of Catalysis,** v. 96, n. 2, p. 396-407, 1985.

[117] CHUANG, S. C.; GOODWIN, J. G.; WENDER, I. Investigation by ethylene addition of alkali promotion of CO hydrogenation on RhTiO2. **Journal of Catalysis,** v. 92, n. 2, p. 416-421, 1985.

[118] CHUANG, S. S. C.; STEVENS, R. W.; KHATRI, R. Mechanism of C2+ oxygenate synthesis on Rh catalysts. **Topics in Catalysis,** v. 32, n. 3, p. 225-232, 2005.

[119] VANNICE, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H2/CO mixtures over the group VIII metals IV. The kinetic behavior of CO hydrogenation over Ni catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 44, p. 152-162, 1976.

[120] DRY, M. E. **The Fischer-Tropsch Synthesis**. Anderson, J. R.; Boudart, M. (Eds.), Cataysis Science and Technology, New York: Springer-Verlag: 1981.

[121] ZHANG, Q.; KANG, J.; WANG, Y. Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. **ChemCatChem,** v. 2, n. 9, p. 1030-1058, 2010.

[122] SOMORJAI, G. A. The Catalytic Hydrogenation of Carbon Monoxide. The Formation of C1 Hydrocarbons. **Catalysis Reviews,** v. 23, n. 1-2, p. 189-202, 1981.

[123] STROCH H.H., G. N., ANDERSON R.B. **The Fischer Tropsch and Related Syntheses**. Wiley, New York: 1951.

[124] BARTHOLOMEW, C. H.; PANNELL, R. B. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. **Journal of Catalysis,** v. 65, n. 2, p. 390-401, 1980.

[125] SOONG, Y.; KRISHNA, K.; BILOEN, P. Catalyst aging studied with isotopic transients: Methanation over Raney nickel. **Journal of Catalysis,** v. 97, n. 2, p. 330-343, 1986.

[126] SCHULZ, H. Selectivity and mechanism of the Fischer-Tropsch CO-hydrogenation. **C1 Mol. Chem. ,** v. 1, p. 231-243, 1985.

[127] BRADY, R. C.; PETTIT, R. Reactions of diazomethane on transition-metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer-Tropsch

reaction. **Journal of the American Chemical Society,** v. 102, n. 19, p. 6181-6182, 1980.

128 DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. **Fuel Processing Technology,** v. 71, n. 1, p. 157-166, 2001.

129 BLYHOLDER, G.; NEFF, L. D. Structures of Some CxHyO Compounds Adsorbed on Iron1. **The Journal of Physical Chemistry,** v. 70, n. 3, p. 893-900, 1966.

130 SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**. Nova York: McGraw-Hill, Inc.: 1991.

131 HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. Weinheim: Wiley-VCH: 2006.

132 PONCELET, G. M., J.; DELMON, B.; GRANGE P.; JACOBS, P.A. **Preparation of Catalysis VI. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**. Elsevier Science: 1995.

133 BHASIN, M. M. et al. Synthesis gas conversion over supported rhodium and rhodium-iron catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 54, n. 2, p. 120-128, 1978.

134 SACHTLER, W. M.; ICHIKAWA, M. Catalytic site requirements for elementary steps in syngas conversion to oxygenates over promoted rhodium. **The Journal of Physical Chemistry,** v. 90, n. 20, p. 4752-4758, 1986.

135 XU, D. et al. Effect of Ce promoter on Rh-Fe/TiO2 catalysts for ethanol synthesis from syngas. **Catalysis Communications,** v. 98, p. 90-93, 2017.

136 YU-HUA, D.; DE-AN, C.; KHI-RUI, T. Promoter action of rare earth oxides in rhodium/silica catalysts for the conversion of syngas to ethanol. **Applied Catalysis,** v. 35, n. 1, p. 77-92, 1987.

137 LIN, P. Z. et al. Synthesis of C2+-oxygenated compounds directly from syngas. **Applied Catalysis A: General,** v. 131, n. 2, p. 207-214, 1995.

138 LUO, H. Y. et al. A study of Rh-Sm-V/SiO2 catalysts for the preparation of C2-oxygenates from syngas. **Applied Catalysis A: General,** v. 214, n. 2, p. 161-166, 2001.

[139] ICHIKAWA, M. S., K.; KAWAI, M. . **Heterogeneous Catalysis Related to Energy Problems.** Proceedogs of Symposium. Dalian, China, 1982.

[140] GRONCHI, P.; TEMPESTI, E.; MAZZOCCHIA, C. Metal dispersion dependent selectivities for syngas conversion to ethanol on V2O3 supported rhodium. **Applied Catalysis A: General,** v. 120, n. 1, p. 115-126, 1994.

[141] BERETTA, A. et al. Production of Methanol and Isobutyl Alcohol Mixtures over Double-Bed Cesium-Promoted Cu/ZnO/Cr2O3 and ZnO/Cr2O3 Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 35, n. 5, p. 1534-1542, 1996.

[142] KLIER, K. et al. Catalytic synthesis of methanol, higher alcohols and ethers. **Catalysis Today,** v. 36, n. 1, p. 3-14, 1997.

[143] HOFLUND, G. B.; EPLING, W. S.; MINAHAN, D. M. An efficient catalyst for the production of isobutanol and methanol from syngas. XI. K- and Pd-promoted Zn/Cr/Mn spinel (excess ZnO). **Catalysis Letters,** v. 62, n. 2, p. 169-173, 1999.

[144] JIANG, T.; NIU, Y.; ZHONG, B. Synthesis of higher alcohols from syngas over Zn–Cr–K catalyst in supercritical fluids. **Fuel Processing Technology,** v. 73, n. 3, p. 175-183, 2001.

[145] HOFLUND, G. B.; EPLING, W. S.; MINAHAN, D. M. Surface characterization study of a 1wt% K-promoted ZnO, higher alcohol synthesis catalyst. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,** v. 95, n. 2, p. 289-297, 1998.

[146] CHAUMETTE, P. et al. Evolution of Alcohol Synthesis Catalysts under Syngas. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 33, n. 6, p. 1460-1467, 1994.

[147] NATTA, G. C., U.; PASQUON, I. **Direct Catalytic Synthe sis of Higher Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen Catalysis**. P.H. Emmett (Ed.), Reinhold, New York: 1957.

[148] CAMPOS-MARTÍN, J. M. et al. Promoter Effect of Cesium on C–C Bond Formation during Alcohol Synthesis from CO/H2over Cu/ZnO/Cr2O3Catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 163, n. 2, p. 418-428, 1996.

149 HOFLUND, G. B.; EPLING, W. S.; MINAHAN, D. M. Higher alcohol synthesis reaction study using K- promoted ZnO catalysts. III. **Catalysis Letters,** v. 45, n. 1, p. 135-138, 1997.

150 XU, R. et al. Fe modified CuMnZrO2 catalysts for higher alcohols synthesis from syngas: Effect of calcination temperature. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 234, n. 1, p. 75-83, 2005.

151 NOWICKI, L. Kinetics of CO hydrogenation on modified Cu/ZnO catalyst in a slurry reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,** v. 44, n. 3, p. 383-391, 2005.

152 KULAWSKA, M.; SKRZYPEK, J. Kinetics of the synthesis of higher aliphatic alcohols from syngas over a modified methanol synthesis catalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,** v. 40, n. 1, p. 33-40, 2001.

153 BURCHAM, M. M.; HERMAN, R. G.; KLIER, K. Higher Alcohol Synthesis over Double Bed Cs−Cu/ZnO/Cr2O3 Catalysts: Optimizing the Yields of 2-Methyl-1-propanol (Isobutanol). **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 37, n. 12, p. 4657-4668, 1998.

154 SMITH, K. J.; ANDERSON, R. B. A chain growth scheme for the higher alcohols synthesis. **Journal of Catalysis,** v. 85, n. 2, p. 428-436, 1984.

155 CALVERLEY, E. M.; SMITH, K. T. The effects of carbon dioxide, methanol, and alkali promoter concentration on the higher alcohol synthesis over a Cu/ZnO/Cr2O3 catalyst. **Journal of Catalysis,** v. 130, n. 2, p. 616-626, 1991.

156 GALL, D.; GIBSON, E. J.; HALL, C. C. The distribution of alcohols in the products of the fischer-tropsch synthesis. **Journal of Applied Chemistry,** v. 2, n. 7, p. 371-380, 1952..

157 DRY, M. E. High quality diesel via the Fischer–Tropsch process – a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology,** v. 77, n. 1, p. 43-50, 2002.

158 TAKEUCHI, K. et al. Alcohol synthesis from syngas over cobalt catalysts prepared from Co2(CO)8. **Journal of Molecular Catalysis,** v. 55, n. 1, p. 361-370, 1989.

159 HAMADA, H. et al. SELECTIVE SYNTHESIS OF C2-OXYGENATED COMPOUNDS FROM SYNTHESIS GAS OVER Ir–Ru BIMETALLIC CATALYSTS. **Chemistry Letters,** v. 13, n. 9, p. 1611-1612, 1984.

160 ZAMAN, S.; SMITH, K. J. A Review of Molybdenum Catalysts for Synthesis Gas Conversion to Alcohols: Catalysts, Mechanisms and Kinetics. **Catalysis Reviews,** v. 54, n. 1, p. 41-132, 2012.

161 LI, Z. et al. Effect of cobalt promoter on Co–Mo–K/C catalysts used for mixed alcohol synthesis. **Applied Catalysis A: General,** v. 220, n. 1, p. 21-30, 2001.

162 LI, Z.-R. et al. Active Carbon Supported Mo–K Catalysts Used for Alcohol Synthesis. **Journal of Catalysis,** v. 199, n. 2, p. 155-161, 2001.

163 LI, D. et al. The performances of higher alcohol synthesis over nickel modified K2CO3/MoS2 catalyst. **Fuel Processing Technology,** v. 88, n. 2, p. 125-127, 2007.

164 KINKADE, N. E. **Process for producing alcohols from carbon monoxide and hydrogen using an alkali-molybdenum sulfide catalyst.** PCT Int. Pat. Publication No. WO 85/03073 1985.

165 QUARDERER, Q. J. C., G. A. . **Catalytic process for producing mixed alcohols from hydrogen and carbon monoxide**. PCT Int. Pat. Publication No. WO84/03696. 1984.

166 KINKADE, N. E. **Tantalum-containing catalyst useful for producing alcohols from synthesis gas.** U.S. Patent No. 4,994,498. 1991.

167 TAKASHI, T.; ATSUSHI, M.; HIRO-O, T. Effects of alkali metal halides in the formation of alcohols from co and h2 over silica-supported molybdenum catalysts. **Chemistry Letters,** v. 13, n. 5, p. 685-688, 1984.

168 ATSUSHI, M.; TAKASHI, T.; HIRO-O, T. Mixed Alcohol Synthesis from CO–H2 by Use of KCl-Promoted Mo/SiO2 Catalysts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan,** v. 60, n. 9, p. 3157-3161, 1987.

169 QI, H. et al. Nickel and manganese co-modified K/MoS2 catalyst: high performance for higher alcohols synthesis from CO hydrogenation. **Catalysis Communications,** v. 4, n. 7, p. 339-342, 2003.

[170] ZHANG, Y.; SUN, Y.; ZHONG, B. Synthesis of Higher Alcohols from Syngas over Ultrafine Mo—Co—K Catalysts. **Catalysis letters,** v. 76, n. 3, p. 249-253, 2001.

[171] GANG, L. et al. Synthesis of mixed alcohols from CO2 contained syngas on supported molybdenum sulfide catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 150, n. 2, p. 243-252, 1997.

[172] MANKAD, N. P. Selectivity Effects in Bimetallic Catalysis. **Chemistry – A European Journal,** v. 22, n. 17, p. 5822-5829, 2016.

[173] FOGER, K. **Dispersed metal catalysts**. Anderson, J. R., Boudart, M. (Eds.), Catalysis Science and Technology, New York: Springer-Verlag: 1984.

[174] ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General,** v. 138, n. 2, p. 345-367, 1996.

[175] LIAO, H.; FISHER, A.; XU, Z. J. Surface Segregation in Bimetallic Nanoparticles: A Critical Issue in Electrocatalyst Engineering. **Small**, Mar 30 2015.

[176] SINFELT, J. H. **Bimetalic Catalysts**. New York: Jonh Wiley & Sons: 1983.

[177] DALMON, J. A.; CHAUMETTE, P.; MIRODATOS, C. Higher alcohols synthesis on cobalt based model catalysts. **Catalysis Today,** v. 15, n. 1, p. 101-127, 1992.

[178] KIENNEMANN, A. et al. Higher alcohols synthesis from CO+2H2 on cobalt—copper catalyst. **Applied Catalysis,** v. 53, n. 2, p. 197-216, 1989.

[179] WANG, J. et al. Structure and catalytic performance of alumina-supported copper–cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation. **Journal of Catalysis,** v. 286, n. 0, p. 51-61, 2012.

[180] DONG, X. et al. Preparation and characterization of carbon nanotube-promoted Co–Cu catalyst for higher alcohol synthesis from syngas. **Catalysis Today,** v. 147, n. 2, p. 158-165, 2009.

[181] LEE, J. H. et al. Role of support on higher alcohol synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General,** v. 480, n. 0, p. 128-133, 2014.

[182] YANG, Y. et al. Deactivation study of CuCo catalyst for higher alcohol synthesis via syngas. **Catalysis Today,** v. 270, p. 101-107, 2016.

[183] DE AQUINO, A. D.; GOMEZ COBO, A. J. Synthesis of higher alcohols with cobalt and copper based model catalysts: effect of the alkaline metals. **Catalysis Today,** v. 65, n. 2, p. 209-216, 2001.

[184] CAO, A. et al. Nanoparticles of Cu-Co alloy derived from layered double hydroxides and their catalytic performance for higher alcohol synthesis from syngas. **RSC Advances,** v. 5, n. 72, p. 58804-58812, 2015.

[185] BAKER, J. E.; BURCH, R.; GOLUNSKI, S. E. Synthesis of higher alcohols over copper/cobalt catalysts: Influence of preparative procedures on the activity and selectivity of Cu/Co/Zn/Al mixed oxide catalysts. **Applied Catalysis,** v. 53, n. 2, p. 279-297, 1989.

[186] FANG, Y. Z.; LIU, Y.; ZHANG, L. H. LaFeO3-supported nano Co-Cu catalysts for higher alcohol synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General,** v. 397, n. 1-2, p. 183-191, 2011.

[187] WANG, Z.; KUMAR, N.; SPIVEY, J. J. Preparation and characterization of lanthanum-promoted cobalt–copper catalysts for the conversion of syngas to higher oxygenates: Formation of cobalt carbide. **Journal of Catalysis,** v. 339, p. 1-8, 2016.

[188] XIAO, K. et al. CuFe, CuCo and CuNi nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: a comparative study. **Catalysis Science & Technology,** v. 3, n. 6, p. 1591-1602, 2013.

[189] PHILLIPS S, A. A., JECHURA J, DAYTON D, EGGEMAN T **Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass. NREL/TP-510-41168**. 2007

[190] BALTES, C.; VUKOJEVIC, S.; SCHUTH, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al2O3 catalysts for methanol synthesis. **Journal of Catalysis,** v. 258, n. 2, p. 334-344, 2008.

[191] WATTS, J. F. X-ray photoelectron spectroscopy. **Vacuum,** v. 45, n. 6, p. 653-671, 1994.

[192] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society,** v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

[193] RENAULT, P.-O. X-Ray Diffraction (XRD). 2010.

[194] TSUNO, K. **Transmission electron microscope**: Google Patents 2000.

[195] CLARKE, A. R.; EBERHARDT, C. N. **Microscopy Techniques for Materials Science**. CRC Press, 2002.

[196] DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Physical review A,** v. 43, n. 6, p. 3161, 1991.

[197] GAO, D. et al. Structure, Morphology and Thermal Stability of Porous Carbon Nanofibers Loaded with Cobalt Nanoparticles. **Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF),** v. 6, n. 4, 2011.

[198] XIONG, J. et al. The formation of Co2C species in activated carbon supported cobalt-based catalysts and its impact on Fischer–Tropsch reaction. **Catalysis Letters,** v. 102, n. 3, p. 265-269, 2005.

[199] PALUMBO, M.; CURIOTTO, S.; BATTEZZATI, L. Thermodynamic analysis of the stable and metastable Co–Cu and Co–Cu–Fe phase diagrams. **Calphad,** v. 30, n. 2, p. 171-178, 2006.

[200] LI, G. et al. **Structure evolution during the cooling and coalesced cooling processes of Cu-Co bimetallic clusters**. Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier, 2008. 6

[201] TRONG ON, D. et al. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **Applied Catalysis A: General,** v. 222, n. 1–2, p. 299-357, 2001.

[202] BRANDT, K. et al. A novel method for a multi-level hierarchical composite with brick-and-mortar structure. v. 3, p. 2322, 2013.

[203] BARBOSA, A. et al. Estudo da influência da fonte de sílica na síntese do precursor zeolítico MCM-22. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos,** v. 7, p. 180-184, 2012.

[204] SIDDIQUI, M. R. H. et al. Effects of precursor on the morphology and size of ZrO2 nanoparticles, synthesized by sol-gel method in non-aqueous medium. **Materials Research,** v. 15, p. 986-989, 2012.

[205] HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives. **Powder Technology,** v. 205, n. 1, p. 193-200, 2011.

[206] YALAMAÇ, E.; TRAPANI, A.; AKKURT, S. Sintering and microstructural investigation of gamma–alpha alumina powders. **Engineering Science and Technology, an International Journal,** v. 17, n. 1, p. 2-7, 2014.

[207] SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica,** v. 60, p. 108-116, 2014.

[208] MEI, D. et al. Ethanol synthesis from syngas over Rh-based/SiO2 catalysts: A combined experimental and theoretical modeling study. **Journal of Catalysis,** v. 271, n. 2, p. 325-342, 2010.

[209] BARIN, I.; PLATZKI, G. **Thermochemical data of pure substances**. Weinheim; New York: VCH, 1995.

[210] HERMAN, R. G. Chapter 7 Classical and Non-Classical Routes for Alcohol Synthesis. In: GUCZI, L. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v.64, 1991. p.265-349.

[211] NIU, Z.; LI, Y. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. **Chemistry of Materials,** v. 26, n. 1, p. 72-83, 2014.

Sites Acessados:

- GASNET. disponível em: http://www.gasnet.com.br/gasnatural/gas_completo.asp#gas11. Acesso em 10 de agosto de 2017.
- GASBRASIL. disponível em: www.gasbrasil.com.br. Acesso em: 10 de agosto de 2017.
- EUROGAS – European Union of the Natural Gas Industry, 2017. Disponível em: http://www.eurogas.org/about-gas/environment. Acesso em: 4 de agosto de 2017.
- Eurostat- Disponível em: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Statistical_themes. Acesso em 8 de agosto de 2017.
- IEA – International Energy Agency. 2017 Key World Energy Statistics. Disponível em**:** http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/world-energy-balances---2017-edition---overview.html. Acesso em: 7 de agosto 2

APÊNDICE A - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

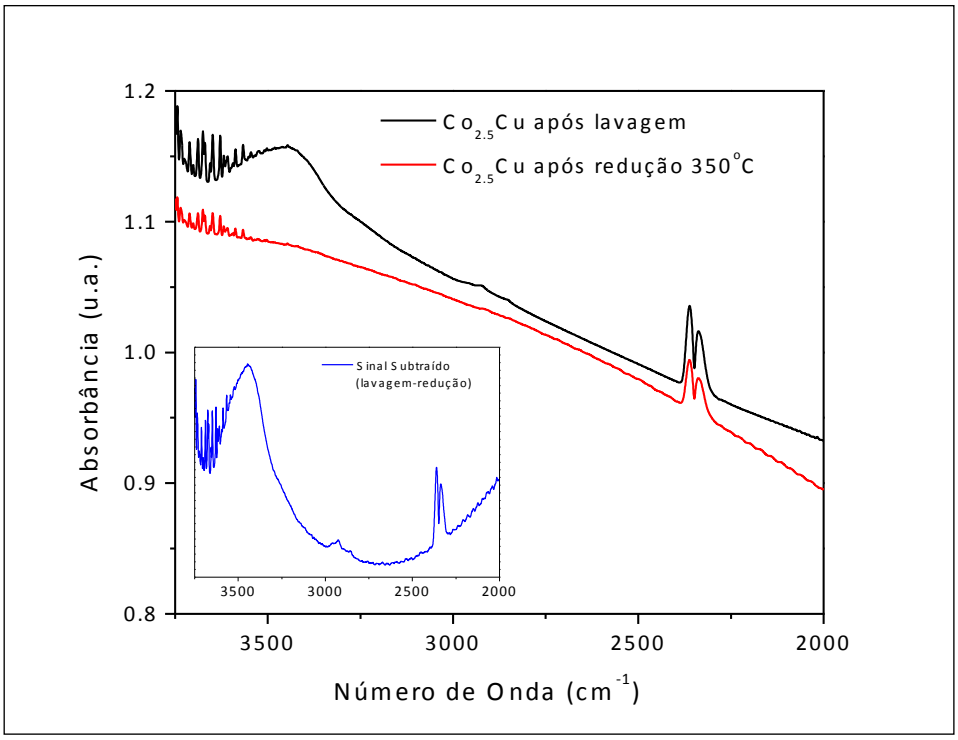


Figura: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do catalisador diluído com KBr. As partículas do catalisador foram medidas após lavagem (preto) e após redução de 10% H_2/Ar a 350 °C durante 3 horas (vermelho). Inicialmente, um estiramento fraco de C-H em torno de 2900 cm^{-1} indica que, enquanto grande parte do ligante de PVP é removida durante os ciclos repetidos de lavagem/centrifugação, alguns polímeros permanecem nas partículas. Após a redução, os estiramentos C-H não são mais observados devido à remoção do ligante PVP. A curva azul inserida mostra o sinal subtraído para demonstrar mais claramente a perda do estiramento C-H.

APÊNDICE B - CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS NO CG.

Produto	Tempo de Retenção	Área/Mol
	Canal 2	
CH_4	4,4	3.25E+09
CO	5,33	9.08E+08
CO2	7,1	9.09E+08
Etileno	8,48	6.58E+09
Etano	9,22	6.58E+09
Propileno	13,24	9.84E+09
Propano	13,76	9.88E+09
Metanol	15,56	1.48E+09
Acetaldeído	16	3.22E+09
Isobutano	20,95	1.05E+10
1-Buteno/Isobutileno	21,33	1.45E+10
Butano/2-buteno	21,62	1.33E+10
Etanol	22	2.49E+09
Propanol	29,37	3.89E+09
2-butanol	36,23	4.43E+09
Àlcool tert-amílico	41,53	3.36E+09
	Canal 1	
Pentano	2,59	1.32E+10
Hexano	5,3	1.63E+10
Heptano	10,9	1.98E+10
Octano	14,5	2.22E+10
Nonano	18	2.55E+10
Decano	22,1	2.92E+10

APÊNDICE C – CÁLCULOS

- Cálculo para determinar as seletividades

$$S_i(\%) = \frac{(N_i M_i)}{\Sigma(N_i M_i)}\ x\ 100$$

Onde N_i ($N_i \geq 1$), é o número de átomos de carbono no produto i, M_i é a porcentagem de produto i detectado no gás.

- Cálculos para determinar as massas dos reagentes

-Método do Poliol-

- ✓ catalisador $Co_{2,5}Cu$ relação molar de Co:Cu (2,5:1), todos os catalisadores do screening inicial foram calculados dessa maneira porém sendo respeitada a relação molar:

Catalisador= 0,1M

Mols de Co= 2,5
Mols de Cu= 1
} Total de mols= 3,5

Para o Co tem-se: 2,5/3,5*0,1= 0,071

Para o Cu tem-se: 1/3,5*0,1= 0,0286

Volume= 0,05L

Massa molar do acetato de cobalto II anidro = 177,02 g/mol

Massa molar do acetato de Cu II monohidratado = 199,65g/mol

Massa pesada de acetato de cobalto= 0,071*0,05L*177,02= **0,6322g**

Massa pesada de acetato de cobre= 0,0286*0,05L*199,65= **0,2852g**

-Método de Impregnação Seca-

- ✓ Nanopartícula $Co_{2,5}Cu$ sintetizada pelo método do poliol e impregnada nos suportes:

Total de catalisador= 1g
30% de metal
Massa de Nanopartícula $Co_{2,5}Cu$= 0,3g

- ✓ Catalisador $Co_{2,5}Cu$:

Catalisador= 0,1M
Mols de Co= 2,5
Mols de Cu= 1
} Total de mols= 3,5
Para o Co tem-se: 2,5/3,5*0,1= 0,0714
Para o Cu tem-se: 1/3,5*0,1= 0,0286
Total de catalisador sintetizado= 2g
30% de metal= 0,6g de metal

Relação Molar: 0,0714 : 0,0288
Massa Molar do Co g/mol= 58,9
Massa Molar do Cu g/mol= 63,5
} Relação Mássica= 0,0714*58,9/63,5=0,06
Total= 0,095

Massa de Co (g) = 0,6g de metal * 0,066/ 0,095= **0,421g**

Massa de Cu (g) = 0,6g de metal * 0,0288 / 0,095= **0,178g**

Massa molar do acetato de Cu II monohidratado = 199,65g/mol
Massa molar do acetato de Co II anidro = 177,02 g/mol

Massa pesada de acetato de cobalto= (177,02 * 0,4192) / 58,9= **1,2594g**

Massa pesada de acetato de cobre= (199,65 * 0,1808) / 63,5= **0,5690g**

-Método de Coprecipitação-

- ✓ Catalisador $Co_{2,5}Cu$:

Catalisador= 0,1M

Mols de Co= 2,5
Mols de Cu= 1
} Total de mols= 3,5

Para o Co tem-se: 2,5/3,5*0,1= 0,0714

Para o Cu tem-se: 1/3,5*0,1= 0,0286

Total de catalisador sintetizado= 2g

30% de metal= 0,6g de metal

- ✓ Cálculo dos Nitratos:

Nitrato de Alumínio nonahidratado

-Para 2g de Al_2O_3 tem-se que:

1 mol de Al_2O_3----- 2 mols de $Al(NO_3)_3$

Massa molar Al_2O_3 = 102 g/mol

Massa molar $Al(NO_3)_3$ = 375,13 g/mol

Massa de $Al(NO_3)_3$ pesado = (2 * (375,13 * 2 /102)) = **14,7109g**

Nitrato de cobalto hexahidratado e Nitrato de cobre trihidratado

Relação Molar: 0,0714 : 0,0288
Massa Molar do Co g/mol= 58,9
Massa Molar do Cu g/mol= 63,5

Relação Mássica= 0,0714*58,9/63,5=0,06
Total= 0,095

Massa de Co (g) = 0,6g de metal * 0,066/ 0,095 = **0,4192g**

Massa de Cu (g) = 0,6g de metal * 0,0288 / 0,095= **0,1808g**

Massa molar do nitrato de Cu trihidratado = 241,6 g/mol
Massa molar do nitrato de Co hexahidratado = 291,0 g/mol

Massa pesada de nitrato de cobalto= (291,0 * 0,4192) / 58,9= **2,0705g**

Massa pesada de nitrato de cobre= (241,6 * 0,1808) / 63,5= **0,6885g**

- ✓ Cálculo do Carbonato de Potássio:

Solução 0,3M de K_2CO_3
Volume= 0,2L
Massa Molar do K_2CO_3 = 138,21 g/mol
Massa pesada de carbonato de potássio = 0,3* 0,2* 138,21 = **8,2926g**