

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA (CCET)
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA (DEQ)

LÍDIA APARECIDA BRANCO

CONVERSÃO CATALÍTICA DE GÁS DE SÍNTESE A
HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS: UMA ANÁLISE
CRÍTICA DA ÚLTIMA DÉCADA

SÃO CARLOS – SP
2025

LÍDIA APARECIDA BRANCO

CONVERSÃO CATALÍTICA DE GÁS DE SÍNTESE A HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS:
UMA ANÁLISE CRÍTICA DA ÚLTIMA DÉCADA

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química
da Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Janaina
Fernandes Gomes

São Carlos – SP
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o Trabalho de Graduação da candidata Lídia Aparecida Branco, realizada em 08/12/2025:

Prof^a. Dr^a. Janaina Fernandes Gomes
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Prof^a. Dr^a. Mônica Lopes Aguiar
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Dr^a. Luana do Nascimento Rocha de Paula
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

DEDICATÓRIA

Por todo o amor, compreensão, incentivo e inspiração ao longo desta jornada, dedico este trabalho à minha família – em especial aos meus avós (*in memoriam*) – e amigos.

AGRADECIMENTO

Ao Pai Celestial, por todas as bênçãos concedidas e pelo arco-íris na fímbria das nuvens.

À minha família, em especial aos meus pais, Maria Lázara e Adriano, à minha irmã, Nádia e ao meu cachorrinho, Alvin, pelo amor, dedicação, compreensão, apoio incondicional e por todos os sacrifícios que fizeram por mim ao longo de toda a minha vida e nesta trajetória.

À memória de meus avós, Salvador, Ancilia, Aírton e Denice, cuja presença, exemplo e carinho continuam sendo fonte de inspiração nesta conquista.

Aos meus amigos, pelo companheirismo, pelas palavras de incentivo e pelos momentos de descontração que tornaram esta jornada mais leve.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Engenharia Química pela formação sólida e infraestrutura disponibilizadas ao longo da graduação.

Aos professores, pelo conhecimento compartilhado, pela dedicação e por despertarem em mim o interesse e a paixão pela Engenharia Química.

À minha orientadora, professora Janaina, pela orientação atenciosa, pelo incentivo, pelas contribuições, ensinamentos e pela confiança depositada em mim, não apenas neste trabalho, mas também durante minha Iniciação Científica.

Agradecemos o apoio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas na Cláusula de PD&I da Resolução ANP nº 918/2023 (PRH39- Referente ao EDITAL nº1/2018/PRH-ANP e Novo EDITAL nº1/2025).” Este projeto teve o apoio financeiro da ANP, FAPESP (Projeto #2024/10494-5 e #2025/03311-4) e MCTI através da bolsa de iniciação científica concedida pelo programa PRH-39/UFSCar.

À minha versão mais jovem, por sonhar e abrir os caminhos que nos trouxeram até aqui.

“Depois do medo vem o mundo.”

(Autor desconhecido)

RESUMO

O esgotamento do petróleo e a busca pela redução da emissão de gases de efeito estufa têm impulsionado os estudos por rotas alternativas e sustentáveis para obtenção de combustíveis. Nesse contexto, emerge a reação catalítica de gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e gás hidrogênio, como tecnologia promissora para a geração de hidrocarbonetos médios, em especial gasolina (C_5 – C_{11}), combustíveis sustentáveis de aviação (SAF, C_8 – C_{16}) e diesel (C_{11} – C_{20}). A reação de Fischer-Tropsch (FT), rota mais empregada, ainda apresenta limitações de seletividade, estabilidade catalítica e distribuição de produtos, governada pelo modelo de Anderson–Schulz–Flory, que favorece a formação de frações leves (C_1 – C_4) e exige etapas posteriores de refino. Os principais catalisadores utilizados são: ferro, que apresenta baixo custo com ampla faixa de condições de operação e cobalto, mais caro, com maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa. Avanços recentes têm explorado catalisadores nanoestruturados, promovidos e suportados, bem como sistemas híbridos, visando aumentar a seletividade para C_{5+} e reduzir a formação de subprodutos indesejados. Foram selecionados e analisados artigos publicados entre 2015 e 2025, utilizando palavras-chave relacionadas à hidrogenação de CO e à síntese Fischer–Tropsch, de modo a sistematizar os resultados experimentais mais relevantes da última década. A revisão crítica tem como objetivo evidenciar os progressos e desafios da obtenção de hidrocarbonetos líquidos a partir da reação catalítica de gás de síntese, no que tange limitações do modelo ASF, propriedades de catalisadores e desenvolvimento de novas tecnologias para melhora da seletividade e conversão da reação de FT.

Palavras-chave: Gás de síntese. Fischer–Tropsch. Catálise heterogênea. Hidrogenação catalítica. Hidrocarbonetos líquidos.

ABSTRACT

The depletion of petroleum and the pursuit of reducing greenhouse gas emissions have driven research on alternative and sustainable routes for fuel production. In this context, the catalytic reaction of syngas, a mixture of carbon monoxide and hydrogen, emerges as a promising technology for the generation of medium hydrocarbons, especially gasoline (C_5 – C_{11}), sustainable aviation fuels (SAF, C_8 – C_{16}) and diesel (C_{11} – C_{20}). The Fischer-Tropsch (FT) reaction, as the most widely used route, still presents limitations regarding selectivity, catalytic stability, and product distribution, governed by the Anderson-Schulz-Flory model, which favors the formation of light fractions (C_1 – C_4) and requires subsequent refining steps. The main catalysts employed are iron, which is low-cost and operates over a wide range of conditions, and cobalt, which is pricier but more selective for long-chain hydrocarbons. Recent advances have explored nanostructured, promoted, and supported catalysts, as well as hybrid systems, aiming to increase selectivity for C_{5+} and reduce the formation of undesired byproducts. Articles published between 2015 and 2025 were selected and analyzed using keywords related to CO hydrogenation and Fischer–Tropsch synthesis, in order to systematize the most relevant experimental results from the last decade. This critical review aims to highlight recent progress and challenges in obtaining liquid hydrocarbons from the catalytic reaction of synthesis gas, especially over the last decade, focusing on the limitations of the ASF model, catalyst properties, and the development of new technologies for improving selectivity and conversion in the FT reaction.

Keywords: Syngas. Fischer–Tropsch. Heterogeneous catalysis. Catalytic hydrogenation. Liquid hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Artigos publicados com termo “conversão de gás de síntese” durante a última década.	3
Figura 2 – Seletividade de produtos na síntese de FT em função da probabilidade de crescimento da cadeia (α).	6
Figura 3 – Esquema representativo para catalisadores mássicos e suportados, sendo a fase ativa representada por azul escuro e o suporte por ciano.	11
Figura 4 – Esquema de um catalisador sólido e seu funcionamento.	14
Figura 5 – Esquema para rotas de obtenção e conversão de gás de síntese.	18
Figura 6 – Esquema representativo de reatores de (a) leito fixo, (b) leito de lama e (c) leito fluidizado.	23
Figura 7 – Esquema para os mecanismos de carbetto e inserção de CO.	25
Figura 8 – (a) Conversão de CO e (b) seletividade para FeZnCuK e FeMnCuK em função do tempo de reação para H ₂ /CO igual a dois molares.	37
Figura 9 – (a) Distribuição de produtos ASF e (b) razão olefinas/parafinas (O/P) em função do número de carbonos (n) durante a hidrogenação de CO a H ₂ /CO de um molar.	38
Figura 10 – (a) Conversão de CO, (b) seletividades por Yang et al. (2021) e (c) seletividades por Shi et al. (2020) em função da razão Mn/Fe.	41
Figura 11 – Efeito do suporte na performance de catalisadores de cobalto por Jiang et al. (2021).	49
Figura 12 – Efeito do suporte na performance de catalisadores de cobalto por Lögdberg et al. (2017).	50
Figura 13 – Esquema ilustrativo do mecanismo de reservatório de carbono.	51
Figura 14 – Seletividade a C ₅₊ em função do (a) tempo de reação e (b) da conversão de CO; (c) seletividade a metano em função da seletividade a C ₅₊ ; (d) probabilidades de crescimento de cadeia obtidos por Rytter et al. (2019).	52
Figura 15 – (a) frações mássicas de produtos, (b) seletividades e (c) conversão de CO obtidos por Noh et al. (2020).	57
Figura 16 – (a) teor de isoparafinas, (b) seletividades e (c) conversão de CO obtidos por Boymans et al. (2022).	60
Figura 17 – Resultados obtidos para catalisadores híbridos por (a) Zhai et al. (2023) e (b) Li et al. (2018).	61
Figura 18 – Resultados catalíticos obtidos por Hong et al. (2018).	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rotas de obtenção de gás de síntese.	19
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos tipos de reator empregados na síntese de FT.	24
Tabela 3 – Propriedades texturais de catalisadores bimetálicos sintetizados por diversos autores.	33
Tabela 4 – Condições reacionais e resultados referentes a catalisadores bimetálicos estudados por diversos autores, aplicados à conversão de gás de síntese.	36
Tabela 5 – Resultados de estudos catalíticos com Fe-13Mn a diferentes temperaturas realizados por Shi et al. (2020).	42
Tabela 6 – Propriedades texturais dos suportes de catalisador utilizados por diversos autores, sendo (a), (b) e (c) índices identificadores para diferentes materiais.	45
Tabela 7 – Propriedades texturais de catalisadores de cobalto investigados por diversos autores, nomeados em função da fração mássica de metal e promotores empregados, com (a), (b) e (c) sendo índices identificadores para diferentes materiais.	46
Tabela 8 – Efeito do suporte na performance de catalisadores de cobalto, de acordo com diferentes estudos relatados na literatura.	48
Tabela 9 – Efeito do promotor e da razão H ₂ /CO na performance de catalisadores a base de cobalto em diferentes suportes por Jiang et al. (2021).	53
Tabela 10 – Efeito da temperatura na performance de catalisadores a base de cobalto em diferentes suportes por Jiang et al. (2021).	56
Tabela 11 – Efeito do suporte e de Rutênio em catalisadores de cobalto sintetizados por Noh et al. (2020).	57
Tabela 12 – Performance de catalisadores hierárquicos investigados por Boymans et al. (2022).	59
Tabela 13 – Performance de catalisadores hierárquicos estudados por Zhai et al. (2023), sintetizados por impregnação (IM) e fusão (MM).	59
Tabela 14 – Performance de catalisadores hierárquicos estudados por Li et al. (2018).	59
Tabela 15 – Resultados catalíticos obtidos por Hong et al. (2018)	63
Tabela 16 – Comparação entre os catalisadores para a síntese de FT.	65
Tabela 17 – Impacto das condições de operação nas propriedades da reação, com parâmetros classificados entre diretamente (↑) ou inversamente proporcionais (↓). 67	67

LISTA DE ABREVIATURAS

ASF	Anderson-Schulz-Flory
FT	Fischer-Tropsch
SAF	Combustíveis Sustentáveis de Aviação
WGS	Reação de deslocamento água-gás
RWGS	Reação de deslocamento água-gás reversa

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Probabilidade de crescimento de cadeia
ΔH	Entalpia de reação

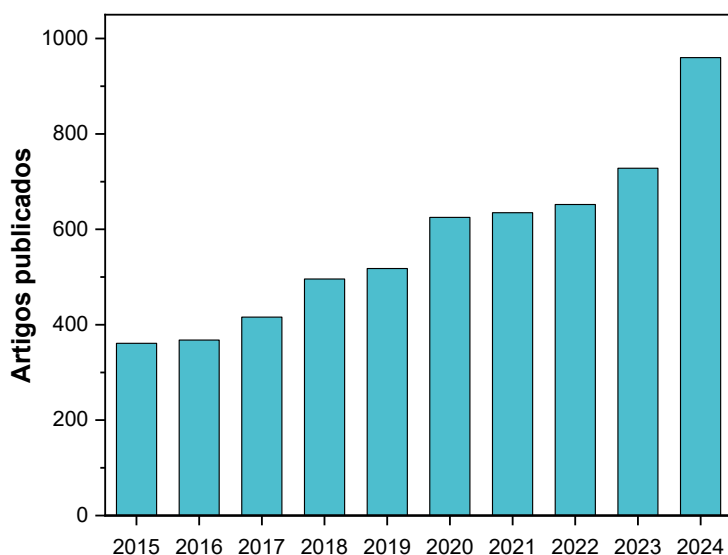
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	2
2 OBJETIVO	7
3 METODOLOGIA	8
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
4.1 CONCEITOS BÁSICOS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA	9
4.2 GÁS DE SÍNTESE E SUA CONVERSÃO A HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS	16
4.2 A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH	22
4.2.1 Reatores utilizados	22
4.2.2 Mecanismo de reação	24
4.2.3 Desenvolvimento de catalisadores	27
4.3 CATALISADORES À BASE DE FERRO	28
4.3.1 Síntese e propriedades texturais	32
4.3.2 Testes catalíticos	35
4.4 CATALISADORES À BASE DE COBALTO	42
4.3.1 Síntese e propriedades texturais	44
4.3.2 Testes catalíticos	47
4.6 ANÁLISE CRÍTICA	64
5. CONCLUSÃO	69
6 REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

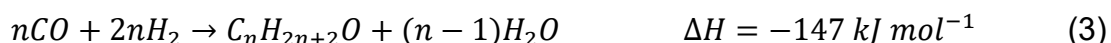
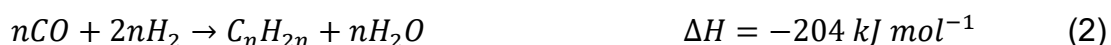
Desde a Segunda Revolução Industrial, o petróleo tem apoiado diversas atividades humanas, fornecendo produtos químicos básicos e combustíveis líquidos, como gasolina e *diesel*, há várias décadas (Cheng et al., 2017a). Devido ao esgotamento do petróleo bruto e diversas preocupações ambientais a ele relacionadas, como a emissão de gases de efeito estufa e o aquecimento global, a utilização de resíduos e recursos de carbono não-petrolíferos, como o dióxido de carbono (CO₂), biomassa e carvão, em busca da meta de neutralidade de carbono têm se tornado uma rota promissora na obtenção de combustíveis (Amin et al., 2024; Azhari et al., 2022; Chen et al., 2021; Horáček, 2020; Yuan et al., 2024). A conversão direta dessas fontes de carbono é desafiadora, como no caso do CO₂, por exemplo, que conta com alta estabilidade da molécula e reações em cascata; esses fatores tornam as rotas intermediárias, caracterizadas pela formação de intermediários posteriormente convertidos em produtos de interesse, mais viáveis e econômicas (Azhari et al., 2022; Cheng; Qiao; Zong, 2017). O monóxido de carbono (CO) é um dos intermediários da conversão de CO₂ empregados na síntese de hidrocarbonetos, como gasolina e óleo *diesel*, e outros produtos químicos, a partir de reações catalíticas com hidrogênio (H₂). A mistura de CO e H₂ é conhecida como gás de síntese e pode ser diretamente produzida a partir de diversas fontes de carbono, como gás natural, carvão e biomassa, através de processos de reforma a vapor e gaseificação (Chen et al., 2021; Cheng et al., 2017a, 2017b; Cheng; Qiao; Zong, 2017). Tendo em vista a ampla gama de produtos que podem ser gerados a partir dessa mistura, sua conversão tem sido largamente estudada, com foco principal no desenvolvimento de catalisadores eficientes para o processo (Jiang et al., 2021). A Figura 1 apresenta a evolução de publicações relacionadas à conversão de gás de síntese na última década. De 2015 a 2024, têm-se um aumento de cerca de 600 artigos por ano, o que reforça a importância e relevância do tema no cenário científico atual.

Figura 1 – Artigos publicados com termo “conversão de gás de síntese” durante a última década.



Fonte: Elaborado pela autora com base em dados extraídos de Scopus (2025).

A reação de Fischer-Tropsch (FT) é uma tecnologia estabelecida na conversão de gás de síntese a hidrocarbonetos e compostos oxigenados, sendo uma rota promissora para a produção de produtos químicos de valor agregado e combustíveis líquidos limpos, isentos de enxofre, nitrogênio e compostos aromáticos, miscíveis com combustíveis convencionais, a partir de fontes de carbono alternativas e possivelmente renováveis (Azhari et al., 2022; Cheng et al., 2017b; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Ding et al., 2023; Fischer F.; Tropsch H., 1926; Horáček, 2020; Jamaati et al., 2023; Valero-Romero et al., 2021). Hidrocarbonetos saturados (alcanos ou parafinas) e insaturados (alcenos ou olefinas) são os principais produtos obtidos pela síntese de FT, apesar de compostos oxigenados como álcoois também poderem ser produzidos (Förtsch; Pabst; Groß-Hardt, 2015). As Equações 1, 2 e 3 apresentam, respectivamente, as reações gerais para formação de hidrocarbonetos saturados, insaturados e álcoois superiores a partir da hidrogenação de CO.



A síntese de FT está sob amplo estudo há mais de 50 anos e já é uma tecnologia consolidada industrialmente, com aplicações comerciais comprovadas por empresas líderes como a Sasol, que opera a reação de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas pelo processo LTFT™ (do inglês, *Low-Temperature Fischer-Tropsch*) para obtenção de combustíveis a partir de carvão e gás natural em larga escala na

África do Sul, além da Shell, pioneira no XTL Process™ implementado na planta Pearl GTL no Qatar – a maior do mundo com capacidade de 140 mil barris/dia (Sasol Limited, 2025; Shell, 2025). Apesar dos avanços recentes no desenvolvimento de novos catalisadores e aumento de seletividade a combustíveis líquidos e olefinas leves, o processo ainda apresenta diversos desafios, relacionados à matéria-prima, catalisador e condições reacionais (Cheng et al., 2017b; Wang; Xia, 2018; Xu et al., 2019; Yuan et al., 2024).

Os catalisadores mais empregados na síntese de FT incluem elementos como cobalto (Co) e ferro (Fe), utilizados industrialmente na conversão de gás de síntese a hidrocarbonetos de cadeia longa (Azhari et al., 2022; Cheng et al., 2017a). O primeiro se destaca por sua alta atividade, seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, resistência e baixa tendência à desativação, porém, tem alto custo, motivando o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados (Borji et al., 2017; Jamaati et al., 2023; Jiang et al., 2021; Liu; Su; Li, 2013; Pedersen; Svenum; Blekkan, 2018; Qi et al., 2014, 2019; Yuan et al., 2024). O segundo, apesar de mais barato, é menos resistente à desativação e tende a formar olefinas, comumente obtidas a partir do craqueamento a vapor, e compostos oxigenados (Cheng et al., 2017a; Jamaati et al., 2023; Jiang et al., 2021; Yang et al., 2021; Yuan et al., 2024). As olefinas leves (C₂–C₄) desempenham papel importante na indústria química na obtenção de produtos químicos e materiais avançados, como plásticos, têxteis sintéticos, lubrificantes, detergentes, solventes e cosméticos (Yang et al., 2021). Avanços recentes, porém, têm buscado explorar matérias-primas renováveis e estratégias para aumentar a seletividade a frações de hidrocarbonetos médios, como gasolina (C₅–C₁₁), combustível sustentável de aviação (do inglês, *Sustainable Aviation Fuel* ou *SAF*, com C₈-C₁₆) e *diesel* (C₁₀-C₂₀), produtos de grande interesse comercial.

Um dos desafios da obtenção de hidrocarbonetos médios a partir da síntese de FT está relacionado à distribuição dos produtos, que pode ser explicada pelo modelo de Anderson-Schulz-Flory (ASF), que utiliza estatística para descrever idealmente a composição (isto é, os diferentes tamanhos de cadeia) dos hidrocarbonetos obtidos em uma reação de polimerização por adição (Cheng et al., 2017a; Kruit et al., 2013a). Conforme observado na Equação 4, a fração molar de produtos (M_n) com n átomos de carbono depende da probabilidade de crescimento (α) e terminação ($1 - \alpha$) de cadeia. Valores baixos de α favorecem a terminação e a formação de compostos leves (C₁-C₄); já o aumento de α conduz o crescimento das

cadeias e a produção de hidrocarbonetos mais pesados (C₂₁₊).

$$M_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (4)$$

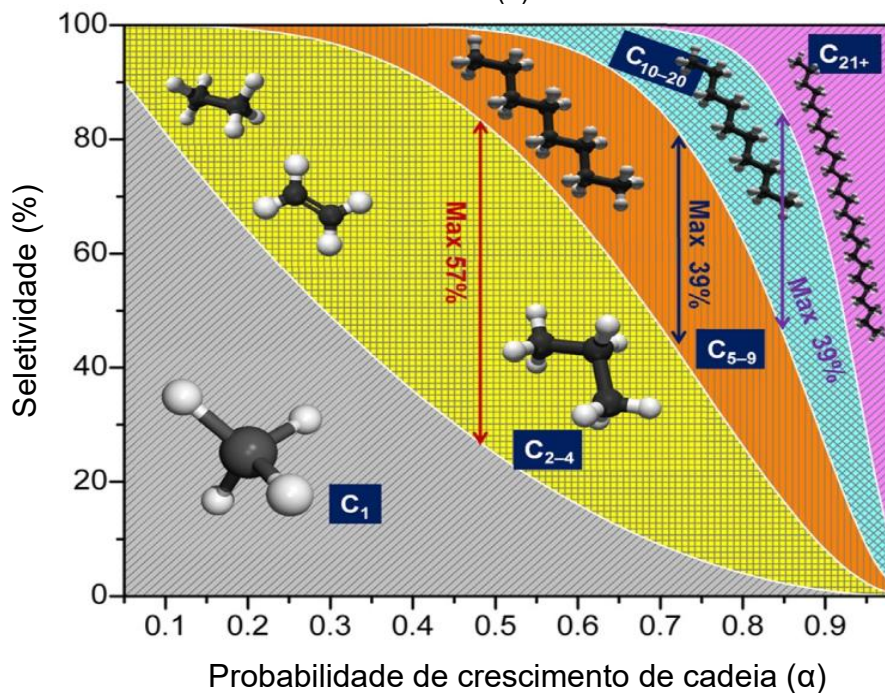
A distribuição ASF ideal parte do pressuposto que α independe de n , o que torna a lei em uma função de distribuição idealizada, com aplicabilidade limitada, e, ao mesmo tempo, vantajosa pela sua simplicidade, uma vez que depende de apenas um parâmetro (Förtsch; Pabst; Groß-Hardt, 2015). Ainda segundo Förtsch et al. (2015), o modelo considera que todos os sítios ativos têm comportamento estatístico idêntico e que cada etapa de adição é igual às demais, de forma que não são levados em conta parâmetros específicos de catalisadores ou mecanismos de reação. De forma geral, a lei serve como referência para descrever a seletividade global da reação de FT, porém, fatores como a natureza do catalisador, composição, promotores, suportes, tamanho de poros, mecanismos e condições reacionais podem desviar a distribuição de produtos, gerando modelos ajustados (Förtsch; Pabst; Groß-Hardt, 2015; Patzlaff et al., 1999). Alguns dos fatores que podem impactar a distribuição ASF incluem:

- Catalisadores bimodais: a presença de diferentes tamanhos de poro no mesmo catalisador pode gerar diferentes valores de α (Madon; Taylor, 1981);
- Terminação de cadeia: as reações de terminação podem ocorrer em maior escala que o crescimento de cadeia, o que afeta α e pode gerar um novo modelo de distribuição de produtos (Förtsch; Pabst; Groß-Hardt, 2015);
- Difusão: em partículas grandes ou com poros preenchidos por líquidos, a difusão lenta aumenta o tempo de residência dos compostos, o que pode favorecer sua readsorção e crescimento secundário de cadeia (Förtsch; Pabst; Groß-Hardt, 2015; Patzlaff et al., 1999);
- Condições reacionais: α decresce com o aumento da temperatura; sistemas com gradientes de temperatura podem ter distribuições de produtos não-lineares (Förtsch; Pabst; Groß-Hardt, 2015; Kruit et al., 2013b);
- Promotores: inativos para a reação química, alteram a cinética superficial e mudam α localmente, podendo até mesmo introduzir diferentes modos de crescimento ou terminação (Ding et al., 2023);

Patzlaff et al., 1999).

Conforme ilustrado pela Figura 2, o modelo ASF ideal limita a seletividade em 57% para compostos leves (C_2-C_4) e cerca de 39% para gasolina, SAF e diesel (Azhari et al., 2022; Cheng et al., 2017a), exigindo refino posterior do produto, o que encarece o processo e aumenta o consumo de hidrogênio (Cheng et al., 2017a). Aumentar a eficiência da reação de FT a hidrocarbonetos C_5+ requer catalisadores com alta probabilidade de crescimento de cadeia, mas baixa seletividade a metano (Cheng et al., 2017a; Jamaati et al., 2023). Por isso, diversas pesquisas têm buscado maneiras de aumentar a seletividade para hidrocarbonetos C_5+ e reduzir a formação de produtos indesejados, empregando estratégias que incluem o desenvolvimento de catalisadores e abordagens que rompam com a distribuição típica do modelo ASF, visando a produção direta e eficiente dessas frações específicas de produtos químicos (Cheng et al., 2017a; Su et al., 2019).

Figura 2 – Seletividade de produtos na síntese de FT em função da probabilidade de crescimento da cadeia (α).



Fonte: Adaptado de Cheng et al., 2017a.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão crítica da bibliografia da última década acerca da conversão catalítica de gás de síntese a hidrocarbonetos líquidos, em especial gasolina, *SAF* e *diesel*, focando nos avanços alcançados, principais desafios existentes e perspectivas.

3 METODOLOGIA

A revisão bibliográfica foi conduzida a partir de artigos publicados nos últimos dez anos (2015-2025), coletados por meio de buscas nas bases de dados *Web of Science*, através do Portal de Periódicos CAPES, *Scopus* e *Science Direct*. Foram empregadas as palavras-chave em inglês “*CO hydrogenation*”, “*syngas hydrogenation*”, “*syngas to hydrocarbons*”, “*Fischer–Tropsch synthesis*” e “*syngas to hydrocarbons*”, além de filtros para artigos completos publicados entre os anos de 2015 e 2025 revisados por pares. Também foram empregadas as ferramentas Perplexity AI e Connected Papers para auxiliar na busca por bibliografias.

Ao todo, foram selecionados 12 artigos científicos para uma análise aprofundada. A leitura e organização das informações foram realizadas com auxílio do *software Mendeley* (versão 2.138.0). A discussão dos resultados agrupa os estudos conforme o catalisador empregado, abordando também os avanços tecnológicos da última década e os desafios atuais. Por último, elaborou-se uma crítica final com perspectivas baseadas na pesquisa realizada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante da crescente demanda por combustíveis de transporte com menor impacto ambiental e maior desempenho, a síntese de FT surge como alternativa promissora, convertendo gás de síntese (proveniente de fontes renováveis ou de reaproveitamento de carbono) em hidrocarbonetos líquidos de valor agregado, possibilitando a redução da dependência de fontes fósseis e contribui para a transição energética. Porém, antes de minuciar os detalhes que envolvem a obtenção de gás de síntese e a reação de FT, torna-se necessário recapitular conceitos básicos de catálise heterogênea, para facilitar o entendimento da discussão que segue.

4.1 CONCEITOS BÁSICOS DE CATÁLISE HETEROGÊNEA

“A catálise ocupa uma posição extremamente importante na indústria química moderna, sendo que 90% dos processos químicos e mais de 60% dos produtos são obtidos por meio de catálise (Mao et al., 2020)”. É definida como o processo pelo qual a velocidade de uma reação química é alterada através da participação de um catalisador; a interação química entre catalisador e reagente modifica o caminho da reação, reduzindo a energia de ativação (De Lacey; Fernández; Rousset, 2005; Kratošová et al., 2019; Mao et al., 2020; Miao et al., 2020). Catalisadores podem ser encontrados em diferentes formas (moléculas, enzimas, zeólitas, entre outros) e aplicados em diferentes fases (Kakaei; Esrafil; Ehsani, 2019). Atualmente, inúmeros catalisadores são conhecidos e empregados industrialmente, podendo ser classificados de acordo com critérios de estrutura, área de aplicação e composição, por exemplo (Kakaei; Esrafil; Ehsani, 2019; Zhang; Zhang, 2024). As três principais subáreas da catálise são: catálise homogênea (catalisador e reagentes estão em uma mesma fase), heterogênea (catalisador e reagentes em fases diferentes) e biocatálise (Berry; Smirnov, 2013; Kakaei; Esrafil; Ehsani, 2019; Kratošová et al., 2019; Zhang; Zhang, 2024).

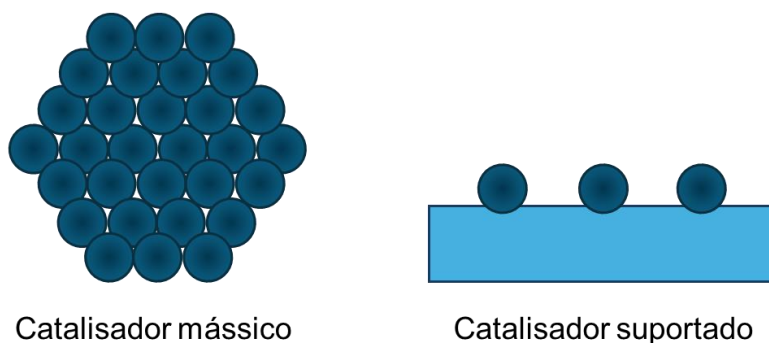
A catálise heterogênea é um pilar para a indústria química moderna (Berry; Smirnov, 2013; Mao et al., 2020; Zhang; Zhang, 2024). Trata-se de um processo catalítico no qual uma molécula reagente se liga a um catalisador, tipicamente um sólido, e participa de uma reação química ligada à superfície do catalisador (que facilita a reação ao diminuir a energia de ativação), retornando o catalisador ao seu estado inicial após a reação (Berry; Smirnov, 2013; Zhang; Zhang, 2024). Uma das

principais vantagens da catálise heterogênea é a maior possibilidade de recuperação do catalisador, quando comparada à catálise homogênea (Klasovsky; Claus, 2008).

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em catalisadores mássicos, compostos exclusivamente por fase ativa (normalmente metais ou ligas metálicas), funcionando por si só como sítio ativo; e catalisadores suportados (ou impregnados), compostos por uma fase ativa dispersa em um suporte poroso (como óxidos metálicos, carbono, zeólita, entre outros materiais), conforme o esquema da Figura 3. O suporte pode ter diversas funções, como: dispersar e estabilizar a fase ativa, aumentando a atividade e seletividade do catalisador; limitar o tamanho das partículas da fase ativa através de sua estrutura porosa e do tamanho de poros, permitindo controle da atividade e seletividade; dissipar calor, evitando superaquecimento e desativação do catalisador; promover resistência mecânica; modificar propriedades eletrônicas da fase ativa, impactando etapas químicas como adsorção e dessorção (Campanati; Fornasari; Vaccari, 2003; Cheng; Qiao; Zong, 2017). As propriedades de um catalisador estão interconectadas e têm papel direto na sua eficiência catalítica, podendo ser classificadas entre propriedades físicas (tamanho de partícula, porosidade, volume e tamanho de poros, distribuição de tamanho de poros, área superficial, dispersão de fase ativa, entre outros) e químicas (composição, acidez e basicidade, estado de oxidação, estrutura e arranjo geométrico, entre outros) (Victor Marques de Queiroz et al., 2022).

A área superficial, o tamanho dos poros e o volume dos poros estão entre as propriedades mais fundamentais em catálise, pois os sítios ativos estão presentes ou dispersos por toda a superfície interna (gerada pela presença dos poros), através da qual os reagentes e produtos são transportados. (...) O tamanho e o número de poros determinam a área superficial interna. Geralmente, é vantajoso ter uma área superficial elevada (alta densidade de poros de tamanho reduzido) para maximizar a dispersão dos componentes catalíticos. A estrutura dos poros e a área superficial devem ser otimizadas para proporcionar a máxima utilização dos sítios catalíticos ativos pelas moléculas reagentes (Farrauto; Hobson, 2003).

Figura 3 – Esquema representativo para catalisadores mássicos e suportados, sendo a fase ativa representada por azul escuro e o suporte por ciano.



Catalisador mássico

Catalisador suportado

Fonte: Elaborado pela autora.

Além de impactar na área superficial e dispersão da fase ativa em catalisadores, os poros também têm a função de facilitar a difusão de reagentes e produtos durante as reações químicas (Tarkhov; Vasilyev, 2020). Os poros podem ter diferentes morfologias e formatos, regulares ou irregulares, sendo classificados pela IUPAC de acordo com o seu tamanho: microporos (menor que 2nm), mesoporos (entre 2nm e 50nm) e macroporos (maiores que 50nm) (Leofanti et al., 1998; McNaught; Wilkinson, 1997). Catalisadores hierárquicos contam com múltiplas escalas de poros (Boymans et al., 2022; Zhai et al., 2023). Tamanho, volume e distribuição de poros podem ditar a funcionalidade do catalisador, enquanto a área superficial indica a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos na interface sólido-fluido e determina a velocidade da reação (Victor Marques de Queiroz et al., 2022).

Catalisadores ácido-base são frequentemente empregados em processos petroquímicos, farmacêuticos e agroquímicos (Victor Marques de Queiroz et al., 2022). Acidez e basicidade são propriedades químicas de relevância por indicarem se os sítios ativos são capazes de doar ou aceitar prótons (H^+) ou pares de elétrons, com base nos conceitos estabelecidos por Brønsted-Lowry e Lewis (Moreno; Rajagopal, 2009). Segundo Brønsted-Lowry, ácidos são capazes de doar prótons, enquanto bases os recebem. Já a teoria de Lewis prevê que ácidos recebem pares de elétrons e bases os doam, de forma que um ácido de Brønsted-Lowry é um gerador de ácido de Lewis e toda base de Brønsted-Lowry é uma base de Lewis (Moreno; Rajagopal, 2009). Um exemplo típico de sítio ácido de Brønsted-Lowry é o grupo hidroxila (-OH) presente nas zeólitas, que doa um próton para a molécula adsorvida, facilitando reações como isomerização e craqueamento (Moreno; Rajagopal, 2009; Victor Marques de Queiroz et al., 2022). Ainda de acordo com os autores, um exemplo de sítio ácido de Lewis são cátions metálicos, que ativam

moléculas por coordenação doador-aceptor, promovendo a adsorção e ativação de reagentes eletronegativos. Os sítios básicos de Brønsted-Lowry apresentam caráter básico, comumente associados à presença de átomos de oxigênio estruturais próximos aos sítios ácidos (Victor Marques de Queiroz et al., 2022). Tendo em vista a complexidade dos catalisadores sólido, podem coexistir sítios ácidos de diferentes forças e com densidades de distribuição variadas; porém, a predominância de acidez ou basicidade dos sítios ativos pode ser determinante em etapas químicas do processo reacional, como adsorção e dessorção, impactando diretamente na conversão e seletividade da reação (Moreno; Rajagopal, 2009; Victor Marques de Queiroz et al., 2022).

Os sítios ativos estão localizados dentro da fase ativa; embora ambos representem a região do catalisador onde ocorre a reação química, “fase ativa” refere-se ao componente e/ou estado químico que participa da reação, enquanto “sítio ativo” é definido como o local específico da superfície onde ocorre a transformação (Cimino; Gazzoli; Valigi, 1999; Kakaei; Esrafil; Ehsani, 2019; Zhang; Zhang, 2024). A fase ativa não é, necessariamente, composta de apenas um metal; o avanço dos estudos em catálise heterogênea permitiu o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos, compostos por dois metais e que exibem propriedades catalíticas aprimoradas quando comparados às superfícies de metal puro, devido ao efeito bifuncional e sinérgico de sua estrutura (Cheng et al., 2017a; Koper, 2004). Os catalisadores bimetálicos surgiram como materiais com propriedades eletrônicas e químicas diferentes de seus equivalentes monometálicos, permitindo o projeto e ajuste fino de catalisadores com propriedades como seletividade, atividade e estabilidade mais específicas (De et al., 2016). Catalisadores híbridos, por sua vez, são uma tendência atual na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, e têm como vantagem a integração de múltiplas funções de catalisadores independentes em um sistema único, promovendo novas reações, ou reações já conhecidas, com eficiências maiores (Kanai; Beller, 2021).

Acidez e basicidade de superfície, difusão, adsorção, dessorção, redução e transformação de fase podem ser moduladas pela adição de promotores estruturais ou eletrônicos, capazes de aumentar a dispersão e estabilidade da fase ativa na superfície do suporte e alterar a densidade eletrônica da fase ativa, respectivamente (Brosda; Vayenas; Wei, 2006; Shi et al., 2020). O limite quantitativo para a adição de promotores varia para cada catalisador (Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Shi et

al., 2020; Yang et al., 2021). O teor de promotor atinge seu limite quando o componente se torna uma segunda fase ativa ou até mesmo bloqueia os sítios ativos do catalisador, descaracterizando-se do seu papel original (Brosda; Vayenas; Wei, 2006).

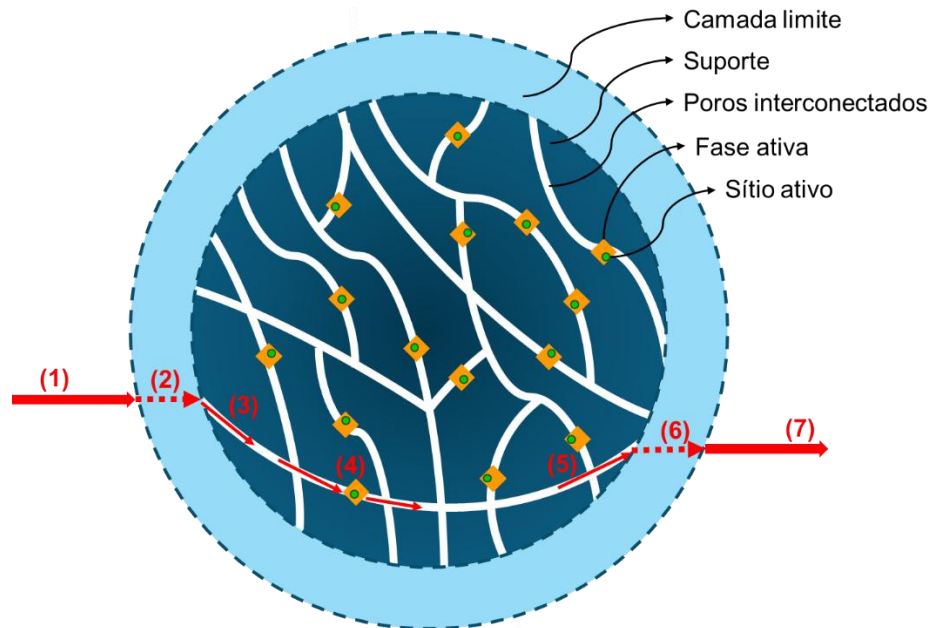
Com exceção daqueles compostos de metal fundido, os catalisadores mássicos são comumente obtidos a partir de precipitação, empregando três etapas principais: supersaturação (provocada por alterações físicas ou químicas), nucleação (formação de partículas elementares) e crescimento ou aglomeração de partículas (Campanati; Fornasari; Vaccari, 2003). Ainda segundo esses autores, os parâmetros de síntese influenciam diretamente nas propriedades químicas e físicas do catalisador obtido, como natureza de fase, pureza, composição química, tamanho de partícula, tamanho de poros e área superficial.

Em catalisadores suportados, dispersão e estabilidade térmica também são de extrema importância, tendo em vista que a reação ocorre majoritariamente na superfície interna do catalisador (Campanati; Fornasari; Vaccari, 2003). Segundo Cimino et al. (1999) a dispersão, importante para aumentar a área de exposição da fase ativa aos reagentes, está associada à interação entre a fase ativa e o suporte. Quando esta interação é fraca, a fase suportada gera cristalitos isolados, depositados sobre o suporte; em uma interação mediana, a fase ativa já é mais bem dispersa, gerando múltiplas camadas com o aumento da concentração; uma interação forte, além de favorecer a dispersão da fase ativa, possibilita a formação de compostos na superfície do catalisador e de fases mistas entre fase ativa e suporte, que podem impactar a eficiência do catalisador (Cimino; Gazzoli; Valigi, 1999).

Os principais desafios da catálise heterogênea estão relacionados não só ao projeto de catalisadores com propriedades específicas e seu ajuste fino, mas também à compreensão dos mecanismos de reação e técnicas de síntese, além da redução de custos e de seus impactos ambientais, relacionados à formação de resíduos, consumo de reagentes e energia (Kakaei; Esrafil; Ehsani, 2019; Klasovsky; Claus, 2008; Sierra-Salazar et al., 2019; Zhang; Zhang, 2024). Além disso, catalisadores heterogêneos podem perder sua atividade catalítica através da desativação, que pode ocorrer por diferentes fatores, como envenenamento, geração de fases inativas, deposição de carbono ou outros compostos e sinterização, por exemplo (Belkessa et al., 2024; Nie et al., 2019). Outra complexidade válida de ser ressaltada é a multiescalaridade do processo. Em um reator industrial, de metros de comprimento

e/ou diâmetro, utiliza-se um catalisador com dimensões da ordem de centímetros a micrômetros, com transformações químicas ocorrendo numa escala nanométrica (Sierra-Salazar et al., 2019). Por isso, é de extrema importância o desenvolvimento de catalisadores específicos, com ajuste de propriedades como porosidade, volume e área superficial a fim de alcançar maior seletividade e conversão da reação desejada (Berry; Smirnov, 2013; Mao et al., 2020; Sierra-Salazar et al., 2019; Zhang; Zhang, 2024). A Figura 4 apresenta um esquema de um catalisador sólido e detalha as etapas gerais envolvidas em uma reação catalisada heterogeneamente.

Figura 4 – Esquema de um catalisador sólido e seu funcionamento.



Fonte: Elaborado pela autora com base em Sierra-Salazar et al. (2019).

As etapas 1 e 2 descrevem a difusão externa dos reagentes, que são deslocados até o sólido (1), movendo-se através da camada limite e atingindo a superfície do catalisador (2). Neste momento, os reagentes penetram nos poros do catalisador (3), caracterizando a difusão interna, até atingirem a fase ativa, onde são adsorvidos física e quimicamente e sofrem a reação química (4), levando à formação dos produtos reacionais. Após a dessorção da fase ativa, os produtos são conduzidos novamente através dos poros até a superfície do catalisador (5), difundindo através da camada limite (6), sendo liberados para o fluxo principal de fluido (7) (Sierra-Salazar et al., 2019; Victor Marques de Queiroz et al., 2022). A etapa limitante do processo pode ser a adsorção dos reagentes, a reação química, a dessorção dos produtos ou a transferência de massa; de acordo com os autores, as etapas de

difusão são limitadas pela transferência de massa e a adsorção é essencial para ativação das moléculas e início da reação. Quando a etapa limitante é a difusão, o desempenho do catalisador pode ser melhorado através da modulação de porosidade e da interconectividade dos poros (Sierra-Salazar et al., 2019).

Dentre as propriedades catalíticas, destacam-se:

- Atividade: descreve a capacidade do catalisador acelerar a reação química, normalmente dada pela taxa de reação (Sun; Li; Xu, 2018).
- Atividade intrínseca: capacidade inerente do catalisador em catalisar a reação, determinada pela estrutura eletrônica, densidade de carga e capacidade de transferência de carga, sem limitações de transferência de massa e/ou calor (Yang et al., 2022). É descrita também como a atividade normalizada em relação a uma propriedade que represente o número de sítios ativos (como massa de catalisador ou sua área superficial), possibilitando uma representação padronizada e comparativa (Sun; Li; Xu, 2018);
- Conversão: representa a porcentagem de reagente limitante (A) que foi convertida em produto durante a reação química, conforme apresentado pela Equação 5, sendo N_{A0} e N_A a vazão molar (quando em fluxo contínuo) ou número de mols (quando em batelada) do reagente A que entram e saem do reator, respectivamente;

$$\text{conversão} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (5)$$

- Rendimento: representa a quantidade de produto obtido durante a reação, podendo ser dado em rendimento absoluto ou relativo, medindo a eficácia da reação em relação ao referencial teórico, segundo a Equação 6;

$$\text{rendimento relativo} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \quad (6)$$

- Seletividade: mede o favorecimento de um produto em relação aos demais que podem ser obtidos pela reação química. Matematicamente, é definida pela razão entre a quantidade de produto e quantidade de reagente limitante consumido, conforme a Equação 7.

$$\text{seletividade} = \frac{N_{\text{produto}}}{N_{\text{reagente limitante}}} \quad (7)$$

O catalisador pode sofrer diversas alterações ao longo de sua ativação, regeneração e durante a reação química, sendo de destaque a redução, oxidação e transformação de fase (Cheng et al., 2017a). A redução ocorre, comumente, antes ou durante a reação, quando espécies oxidadas do catalisador, em contato com H₂, são convertidas em espécies ativas, processo que pode aumentar a capacidade catalítica para reações de hidrogenação (Da Silva et al., 2012; Falbo et al., 2017; Ferreira et al., 2022). Já a oxidação é mais comum em reações oxidativas ou em operações de regeneração, quando são removidos compostos depositados no catalisador, convertendo a fase metálica ativa em uma fase oxidada, normalmente de menor atividade catalítica (Da Silva et al., 2012; Ferreira et al., 2022). Por fim, ainda segundo os autores, a transformação de fase acontece ao longo do tempo reacional, quando variações de parâmetros (como temperatura, pressão, atmosfera reacional, entre outros) alteram a morfologia, cristalografia, área superficial e/ou dispersão de fases ativas, impactando positiva ou negativamente a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador.

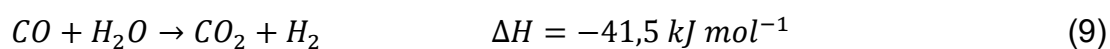
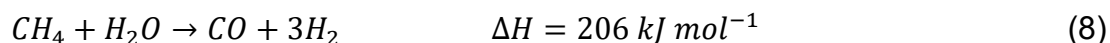
Os conceitos fundamentais apresentados nesta seção ajudarão a compreender as propriedades dos catalisadores heterogêneos e como estes atuam promovendo reações químicas mais eficientes. Partindo dessa base teórica, a obtenção de gás de síntese e o mecanismo de reação da síntese de FT serão tratados nos tópicos a seguir.

4.2 GÁS DE SÍNTESE E SUA CONVERSÃO A HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS

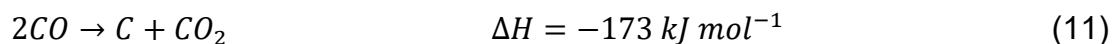
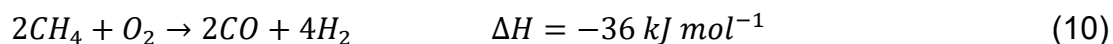
O gás de síntese pode ser obtido a partir de diversas matérias primas, como carvão, gás natural, biomassa, óleo residual e CO₂, sendo as duas primeiras rotas mais convencionais, através de processos como reforma a vapor, oxidação parcial e gaseificação (Cheng et al., 2017a; Horáček, 2020).

A reforma a vapor do gás natural, composto principalmente por metano (CH₄), é um processo bem estabelecido, em que o CH₄ reage com vapor d'água à alta temperatura (800-1000°C) e pressão (3-25 bar) para gerar gás de síntese (Cheng et al., 2017a; Kim et al., 2023). A reação é endotérmica ($\Delta H = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$), limitada pelo equilíbrio termodinâmico, com um produto rico em hidrogênio, como pode ser visto pela estequiometria da Equação 8 (AlHumaidan et al., 2023). A reação de reforma é seguida pela reação de deslocamento água-gás (WGS, do inglês, *Water-Gas Shift*), na qual o CO reage exotermicamente com o vapor, gerando cerca de 10

a 15% a mais gás hidrogênio (AlHumaidan et al., 2023), além de CO₂ como subproduto, conforme observado pela Equação 9. Por isso, o processo tem como desvantagem a alta emissão de CO₂ – aproximadamente 9,35kg para cada quilograma de H₂ (Cho; Strezov; Evans, 2022) – tendo maior aplicabilidade na obtenção de gás hidrogênio de alta pureza que na síntese de FT (Kim et al., 2023).

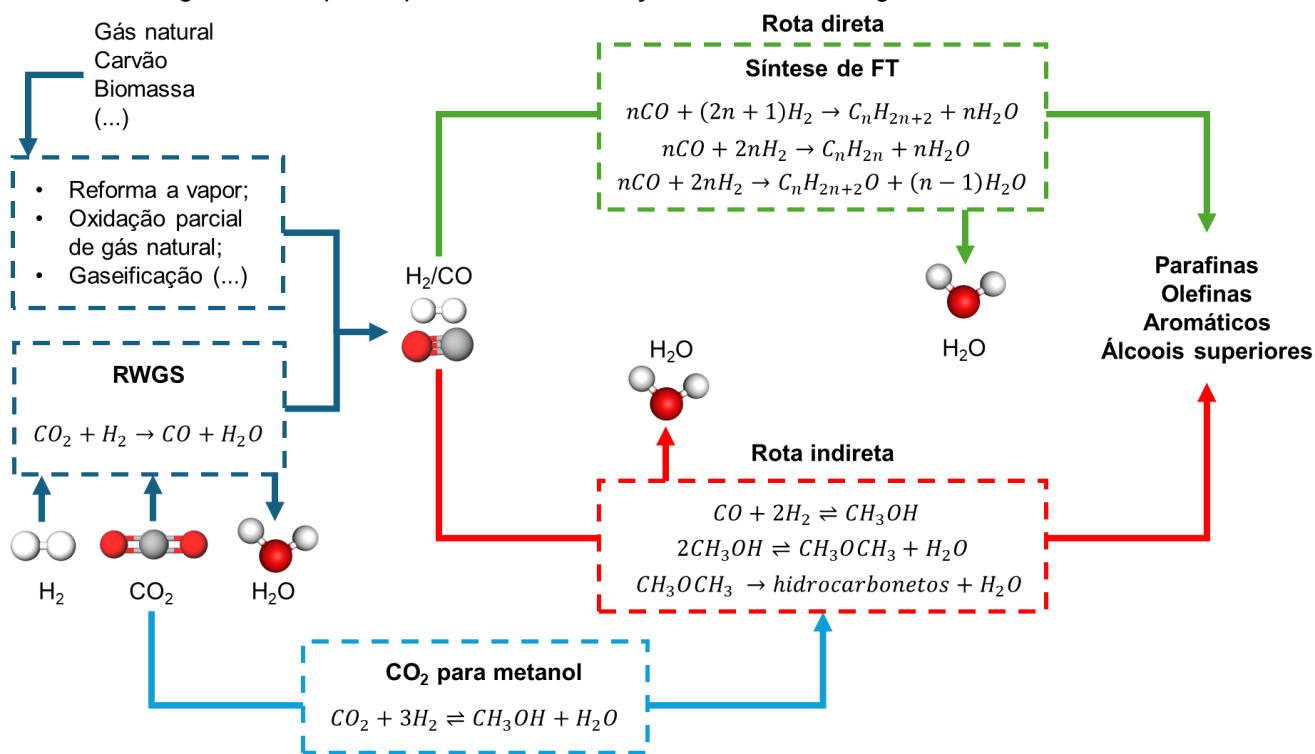


O gás de síntese obtido através da oxidação parcial do metano é vantajoso para aplicação na síntese de FT, uma vez que sua razão H₂/CO é de 2 (Equação 10); porém, o processo é dispendioso, tendo em vista a necessidade de gás oxigênio (O₂) de alta pureza, além de perigoso, pelo risco de explosões (Kim et al., 2023). Apesar da reação ser exotérmica, requer temperaturas de 700 a 900°C para garantir a conversão completa dos reagentes e bom rendimento de produtos (Muhammed et al., 2023; Tanios; Labaki, 2022). Nesse processo, também podem ocorrer reações secundárias reversíveis com o aumento da temperatura do reator, como a de WGS e a reação de Boudouard, apresentada pela Equação 11 (Muhammed et al., 2023).



A gaseificação é um método típico para conversão de outras fontes de carbono (como carvão, biomassa e óleo residual) em gás de síntese de razão H₂/CO menor que 1 (Cheng et al., 2017a; Xu et al., 2019). Esse processo se trata de uma conversão termoquímica baseada na oxidação parcial da matéria-prima e costuma envolver quatro etapas: secagem, pirólise, oxidação e redução, empregando condições típicas de altas temperaturas (800 – 1200°C, maiores para o carvão que biomassa) e pressões moderadas (20 – 40 bar) (Cheng et al., 2017a; Santos; Alencar, 2020). Além disso, flexibilidade de matérias-primas e consequente aproveitamento de diferentes fontes de carbono se destaca como uma vantagem dessa rota, que tem como ônus a obtenção de impurezas como compostos sulfurados e amônia, exigindo purificação do produto (Cheng et al., 2017a; Santos; Alencar, 2020). A Figura 5 resume de forma esquemática as rotas de obtenção e conversão de gás de síntese.

Figura 5 – Esquema para rotas de obtenção e conversão de gás de síntese.



Fonte: Elaborado pela autora.

A conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos pode ser realizada através de duas rotas: uma indireta e outra direta. Na rota indireta, a hidrogenação do monóxido de carbono leva à formação de metanol como intermediário, sendo este posteriormente convertido em hidrocarbonetos, seguindo as Equações 12 e 13 (Liu et al., 2023; Sharma et al., 2021). Já na segunda rota, direta, CO é convertido através das reações de FT, representadas nas Equações 1 a 3. O processo de FT compreende a hidrogenação catalítica heterogênea de CO e pode resultar em uma ampla gama de produtos (Cheng; Qiao; Zong, 2017). A conversão de CO₂ a hidrocarbonetos também pode ocorrer através de duas rotas: indireta, com formação de metanol como intermediário (Equação 14) e sua posterior conversão; ou direta, frequentemente descrita como “síntese de FT modificada”, que combina a reação de deslocamento água-gás reversa (RWGS, do inglês, *Reverse Water Gas-Shift Reaction*), descrita pela Equação 15, com as reações de FT (Equações 1 a 3) (Azhari et al., 2022; Garba et al., 2021; Sharma et al., 2021; Yang et al., 2017, 2021). A rota direta, amplamente estudada atualmente, tem como principal desafio a alta estabilidade da molécula de CO₂, que dificulta a obtenção de hidrocarbonetos C₂₊ (Azhari et al., 2022). A reação de RWGS é termodinamicamente favorável a altas temperaturas, tendo em vista a sua natureza endotérmica; um dos seus maiores

desafios é realizá-la a baixa temperatura, para diminuir o consumo energético, sem diminuir sua conversão a gás de síntese (Bezerra et al., 2024). Em temperaturas abaixo de 450°C, a reação de metanação (Equação 16) ocorre em maior intensidade que a RWGS (Bezerra et al., 2024; Sharma et al., 2021). A Tabela 1 apresenta de forma resumida as características das rotas previamente apresentadas.

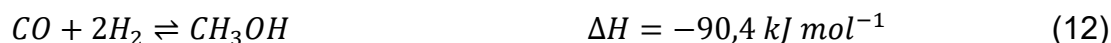


Tabela 1 – Rotas de obtenção de gás de síntese.

Processo	Reforma à vapor	Oxidação parcial	Gaseificação	RWGS
Matéria-prima	Metano (CH ₄)	Metano (CH ₄)	Carvão, biomassa, óleo residual	CO ₂
H₂/CO	> 3	2	≤ 1	≈ 1
Reação	CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂	2CH ₄ + O ₂ → 2CO + 4H ₂	4 estágios (secagem, pirólise, oxidação e redução)	CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O
Entalpia	ΔH = +206kJ/mol	ΔH = -36kJ/mol	Varia conforme rota, geralmente endotérmica	ΔH = +41,5kJ/mol
Condições de operação	800 – 1000°C 3 – 25 bar	700 – 900°C ~1 bar	800 – 1200°C 20 – 40bar	800 – 1000 °C ~ 1 bar
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Processo bem estabelecido comercialmente; • Alta seletividade para H₂. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor gasto energético; • Baixo tempo de residência; • Razão H₂/CO vantajosa para reação de FT. 	<ul style="list-style-type: none"> • Flexibilidade de matérias-primas; • Aproveitamento de fontes de carbono não convencionais; • Produto com aplicações variáveis. 	<ul style="list-style-type: none"> • Apelo ambiental pela conversão de CO₂; • Conversão direta a hidrocarbonetos quando associada à reação de FT; • Possibilidade de integração com processos sustentáveis.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado gasto energético; • Corrosão; • Emissão de CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de pontos quentes; • Elevado custo de obtenção de gás oxigênio de alta pureza; • Risco de explosões. 	<ul style="list-style-type: none"> • Presença de impurezas (compostos sulfurados, amônia, cianeto, entre outros); • Necessidade de purificação; • Baixa razão H₂/CO. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto gasto energético; • Conversão limitada pela termodinâmica; • Possível formação de CH₄.

Fonte: Elaborado pela autora com base em AlHumaidan et al. (2023); Azahri et al. (2022); Bezerra et al. (2024); Cheng et al. (2017a); Cho et al. (2022); Garba et al. (2021); Horáček et al. (2020); Kim et al. (2023); Liu et al. (2023); Lu et al. (2022) Muhammed et al. (2023); Santos et al. (2020); Sharma et al. (2021); Tanios et al. (2022); Xu et al. (2019); Yang et al (2017, 2021).

O produto da reação de FT é conhecido como petróleo bruto sintético (do inglês, *syncrude*), e é separado em gás, gasolina, querosene, diesel e cera; os hidrocarbonetos obtidos variam de metano a hidrocarbonetos de cadeias que podem chegar a C₉₀₊ (Hodala et al., 2021). Combustíveis de transporte como gasolina, diesel ou querosene de aviação são misturas muito complexas de centenas e milhares de moléculas de hidrocarbonetos (Chevron Corporation, 2009; DOE, 2020; IARC, 1989; Kim et al., 2022).

A gasolina é composta majoritariamente por hidrocarbonetos C₅–C₁₁, incluindo n-alcanos, iso-alcanos, cicloalcanos (ou naftenos), aromáticos e olefinas, com peso molecular médio variando de 92 a 95 g/mol, podendo conter também pequenas quantidades de enxofre, oxigênio, nitrogênio e outras impurezas (Amaral et al., 2021; Kim et al., 2022). Tratando-se de uma mistura complexa e variável, gasolina é comumente produzida visando atender regulamentações para suas propriedades; esses limites de especificação, de forma indireta, definem a composição química do combustível, que origina tanto do petróleo bruto quanto do processo de refino empregado (Amaral et al., 2021; Chevron Corporation, 2009). As propriedades da gasolina influenciam o funcionamento de motores de ignição por faísca, impactando diversos fatores como desempenho, durabilidade, segurança e emissões, além de terem efeito direto no processo de combustão: a resistência à detonação, frequentemente medida através da octanagem, depende da química de ignição, ou seja, do tipo de hidrocarbonetos que compõem o combustível (Amaral et al., 2021; Kim et al., 2022). Ainda segundo Amaral et al. (2021), parafinas possuem alto poder calorífico, porém baixa resistência à detonação; olefinas são instáveis e tendem à oxidação; naftenos são estáveis e de média performance; por último, os aromáticos, apesar do menor poder calorífico, têm maior resistência à detonação, elevando a octanagem da gasolina. No Brasil, a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 807/2020 estabelece as especificações para gasolina de uso automotivo, prevendo concentração volumétrica máxima de 35% para aromáticos, 25% para olefinas, 1% para benzeno e 0,5% para metanol (ANP, 2020).

O diesel é composto por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos com cadeias de 10 a 20 carbonos, podendo conter, em menor quantidade, átomos de enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio (Ferreira et al., 2008). Diferentemente do motor de ignição por faísca (ou motor a gasolina, em que uma mistura de ar e

combustível é admitida no cilindro), para motores de ignição por compressão, apenas o ar é admitido e comprimido; o diesel é, então, pulverizado no ar comprimido que, devido à alta temperatura, inflama o combustível provocando a ignição (Khobragade et al., 2019). O ciclo do diesel é controlado apenas pela vazão de combustível, uma vez que a de ar se mantém constante, operando-se com excesso de oxigênio, o que reduz as emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono (Ferreira et al., 2008). Porém, ainda segundo os autores, os motores a diesel se destacam pela elevada emissão de materiais particulados, importante fonte de poluição em grandes centros urbanos que pode ser afetada por propriedades como teor de cetano, enxofre, teor de aromáticos e densidade. A Resolução nº 50/2013 da ANP estabelece as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, S10 e S500, que contém, respectivamente, no máximo 10 e 500 mg de enxofre por quilograma de combustível (ANP, 2013). O diesel S10 emite menor quantidade de poluentes, além de apresentar maior desempenho devido ao maior número de cetano (48, em contraste com 42 para S500). Há uma tendência crescente do uso de misturas entre óleo diesel petrolífero e biocombustíveis: a Resolução nº 8/2025 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) fixou o percentual obrigatório de adição de 15% de biodiesel, em volume, ao óleo diesel comercializado (CNPE, 2025). Essa mistura é interessante não só do ponto de vista ambiental, buscando redução dos níveis de poluição, mas também para valorizar e incentivar fontes alternativas de energia, visando a substituição de fontes fósseis (Ferreira et al., 2008; Khobragade et al., 2019).

Ao contrário da gasolina, cujas especificações podem variar de acordo com o clima, época do ano ou localização, os combustíveis de aviação possuem composição semelhante à do querosene e têm sua mistura e qualidade controlados já na refinaria, com validações subsequentes (DOE, 2020; IARC, 1989). Segundo o relatório do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE, 2020), os combustíveis em questão são compostos majoritariamente por hidrocarbonetos de cadeias C₈–C₁₆, em especial iso-alcenos, n-alcenos, ciclo-alcenos e aromáticos, sendo que os dois primeiros representam cerca de 50 a 60% da composição. Ainda de acordo com o relatório, quando comparados às demais famílias moleculares, iso-alcenos e n-alcenos apresentam maior energia específica, densidade energética e estabilidade térmica, o que confere alto desempenho ao combustível, porém, sua mistura é limitada por especificações de densidade. Quanto aos compostos

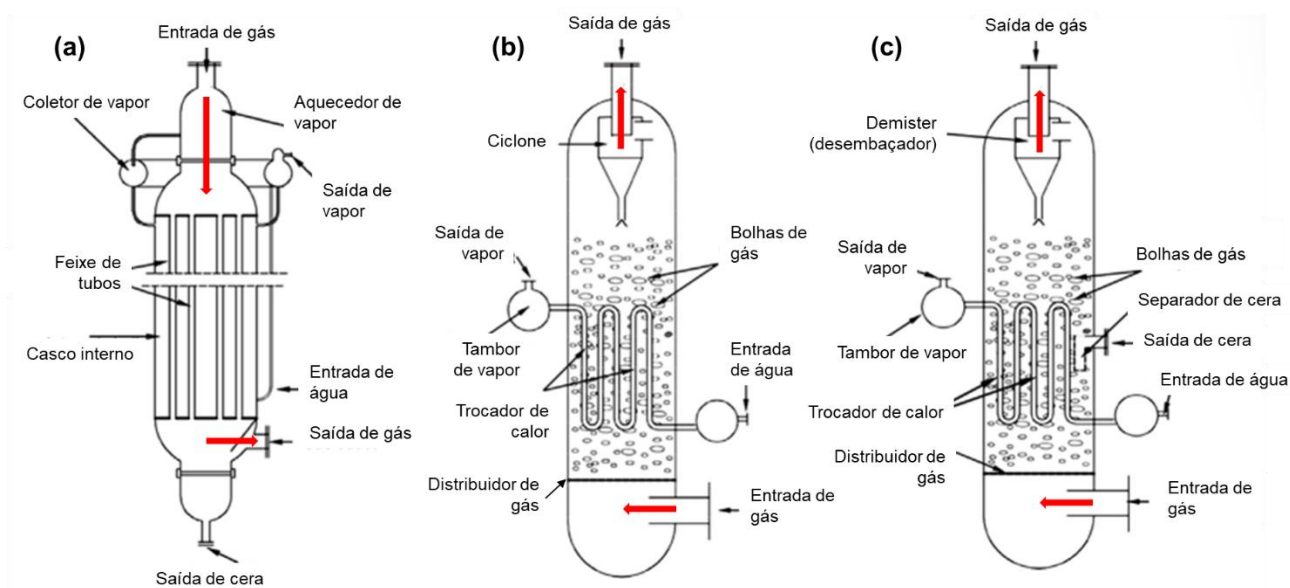
aromáticos, embora contribuam para evitar o encolhimento de vedações nos motores, sua incorporação têm sido limitada em 25% devido à formação de fuligem e emissão de material particulado, preocupação crescente por contribuírem diretamente na qualidade do ar e outros impactos ao meio ambiente. Segundo Boymans et al. (2022), o teor de aromáticos é limitado em 25% pelo ponto de congelamento de -47% do combustível. Moléculas oxigenadas, insaturadas, com heteroátomos e metais não podem estar presentes, devido a sua baixa estabilidade térmica, ponto de congelamento e outras propriedades de energia específica. O relatório conclui que a oportunidade para um novo SAF de alto desempenho reside na redução e remoção de aromáticos, e com a adição de moléculas com altas densidades de energia e energias específicas (DOE, 2020).

4.2 A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

4.2.1 Reatores utilizados

A síntese de FT consiste em converter CO e H₂ em hidrocarbonetos (C_xH_y) e água, através de uma reação catalisada heterogeneamente em reatores de leito de lama, fixo ou fluidizado à alta pressão (20-40 bar) e temperatura (200-350 °C) (Amin et al., 2024; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Falbo et al., 2017; Hodala et al., 2021; Keunecke et al., 2024a). Devido ao seu caráter exotérmico, expresso nas entalpias de reação apresentadas pelas Equações 1 e 2, o calor deve ser removido dos catalisadores imediatamente, para evitar a formação de metano e a rápida desativação por sinterização e/ou deposição de carbono (Cheng; Qiao; Zong, 2017). A Figura 6 apresenta um esquema de cada reator típico para a síntese de FT.

Figura 6 – Esquema representativo de reatores de (a) leito fixo, (b) leito de lama e (c) leito fluidizado.



Fonte: Adaptado de Cheng et al. (2017).

Os reatores de leito fixo são comumente empregados em escala de bancada, tendo como vantagens o baixo custo, a simplicidade e a facilidade de recuperação do catalisador, porém, têm limites de difusão e dificuldades na remoção de calor (Cheng; Qiao; Zong, 2017). Ainda segundo os autores, reatores de leito de lama têm alta capacidade de produção, mas necessidade de separação do catalisador dos reagentes líquidos. Por fim, reatores de leito fluidizado têm excelente transferência de calor, mas tendência de aglomeração do catalisador. A Tabela 2 resume as vantagens e desvantagens de cada reator.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos tipos de reator empregados na síntese de FT.

	Leito fixo	Leito de lama	Leito fluidizado
Funcionamento	Os reagentes são inseridos no reator através de um fluxo de líquido ou gás, que passa por um leito empacotado estacionário, onde está localizado o catalisador	O catalisador é suspenso em um líquido, através do qual o gás ou líquido contendo os reagentes é borbulhado	O fluxo ascendente de gás ou líquido suspende as partículas sólidas de catalisador, criando um leito fluidizado
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Reator simples e de baixo custo; • Não requer separação do catalisador dos produtos líquidos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta capacidade de produção; • Excelente transferência de calor; • Facilidade de reposição do catalisador 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta capacidade de produção • Excelente transferência de calor; • Facilidade de reposição do catalisador; • Ausência de limitações intraparticulares.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de calor insuficiente; • Limitações difusionais e queda de pressão; • Substituição de catalisador demorada; • Uso limitado em larga escala. 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de separação contínua do catalisador dos produtos líquidos; • Atrito e redução do tamanho de partícula, aumentando custos e causando desativação do catalisador. 	Condensação de produtos nos catalisadores, que gera aglomeração e prejudica a fluidização.

Fonte: Elaborado pela autora com base em Cheng et al. (2017); Towler et al. (2017); Zhang et al. (2019).

4.2.2 Mecanismo de reação

Segundo a estequiometria da síntese de FT, apresentada pelas Equações 1 a 3, obtém-se uma molécula de hidrocarboneto saturado através do consumo de $2n + 1$ moléculas de H_2 para cada n moléculas de CO, implicando em uma razão H_2/CO próxima a dois. Para produzir hidrocarbonetos de cadeia média a longa de alta pureza, observa-se que:

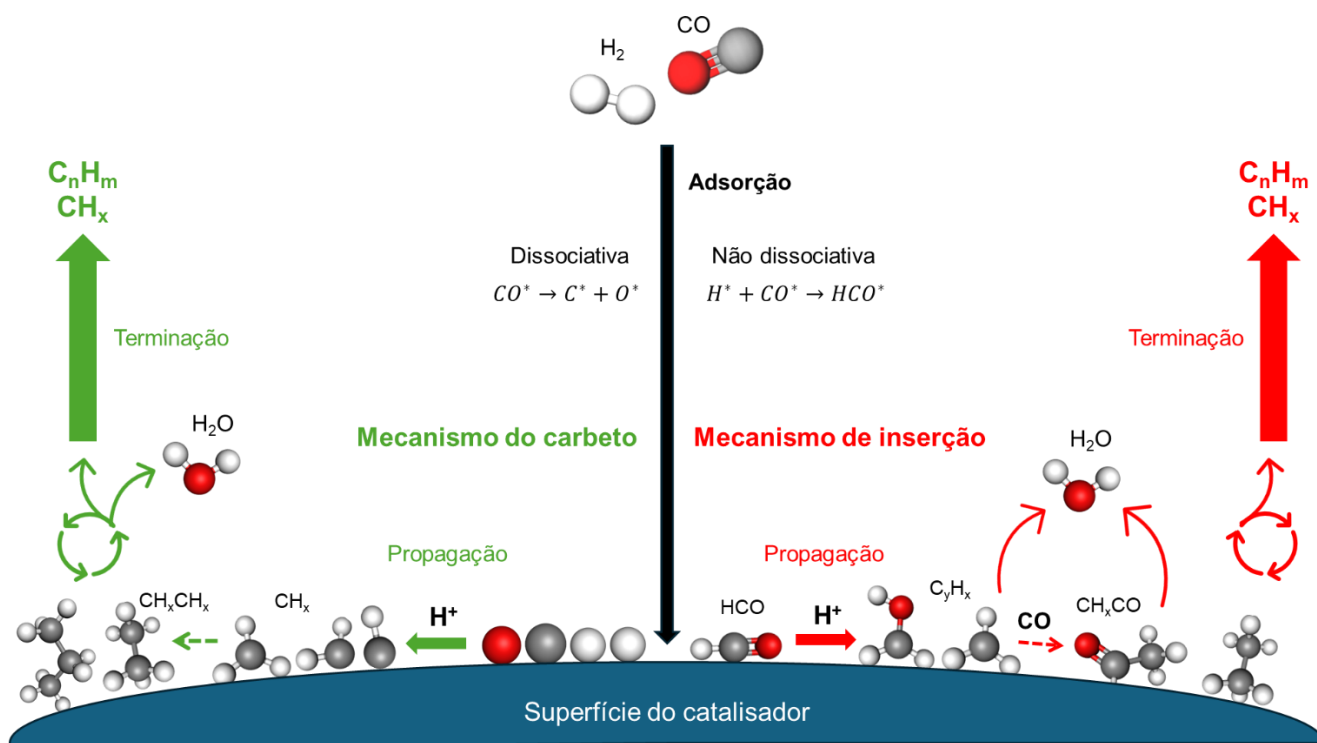
- $H_2/CO < 2$: a deficiência de hidrogênio favorece a formação de produtos oxigenados, reduzindo a conversão eficiente e possibilitando a obtenção de CO residual;
- $H_2/CO > 2$: pode resultar em maior obtenção de metano e hidrocarbonetos mais leves, reduzindo a eficiência econômica do processo.

A razão ideal para reação de FT situa-se entre 1,8 e 2,2, faixa em que a conversão e seletividade para hidrocarbonetos líquidos são otimizadas, reduzindo a

formação de subprodutos (Amin et al., 2024; Cheng et al., 2017a; Jiang et al., 2021). Adequar e controlar a razão é fundamental para maximizar a eficiência do processo e garantir a qualidade dos combustíveis produzidos. Durante a produção do gás de síntese, a reação de WGS pode ser utilizada para esse fim.

O mecanismo de síntese de FT ainda não é bem estabelecido (Cheng et al., 2017a; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Hodala et al., 2021; Yang et al., 2017). Entre os modelos mais aceitos, destacam-se o mecanismo de carbeto (do inglês, *carbide mechanism*) e de inserção de CO (do inglês, *CO insertion mechanism*). Esses modelos, considerados na literatura como caminhos paralelos ou competitivos para o crescimento de cadeia na superfície do catalisador (Keunecke et al., 2024a; Van Santen et al., 2013), são apresentados de forma esquemática na Figura 7.

Figura 7 – Esquema para os mecanismos de carbeto e inserção de CO.



Fonte: Elaborado pela autora.

É geralmente aceito que os produtos da reação de FT são formados através de uma polimerização catalisada por superfície, empregando espécies CH_x ($x = 0-3$) como monômeros originados da hidrogenação de CO (Cheng; Qiao; Zong, 2017). O oxigênio adsorvido é removido na forma de água, enquanto as cadeias carbônicas se propagam. O mecanismo do carbeto envolve as etapas:

- i. Ativação: adsorção e dissociação de CO na superfície do catalisador,

formando espécies C^* e O^* ;

- ii. Hidrogenação do carbono adsorvido para gerar intermediários CH_x ($x = 0-3$) que se acoplam para promover o crescimento da cadeia carbônica;
- iii. Liberação do produto via hidrogenação desses intermediários, formando hidrocarbonetos saturados (parafinas) ou insaturados (olefinas), seguido da formação de água a partir do oxigênio remanescente.

Já no mecanismo de inserção de CO (ou C(H)O), a rota é diferente:

- i. CO é adsorvido e inserido, intacto ou como grupo formil (HCO), diretamente em uma extremidade da cadeia crescente, sem que ocorra necessariamente a dissociação prévia da molécula;
- ii. A hidrogenação converte essa unidade inserida em parte da cadeia, com a quebra da ligação C–O depois da inserção, resultando em crescimento de cadeia e formação de água, além do hidrocarboneto correspondente;
- iii. O crescimento da cadeia resulta da alternância entre inserções de CO e etapas de hidrogenação.

A ativação de H_2 e CO é uma etapa crítica nas conversões de gás de síntese (Cheng et al., 2017a). A ativação de H_2 refere-se à sua dissociação para hidrogênio atômico, altamente reativo. Já a ativação de CO pode ocorrer através da quimissorção (adsorção não dissociativa, mais típica no mecanismo de inserção) ou dissociação em espécies C e O, adsorvidas pelo metal (adsorção dissociativa, mais típica no mecanismo de carbeta). A formação de hidrocarbonetos na síntese de FT classicamente exige a dissociação de CO, embora a inserção de CO permita que a molécula seja incorporada à cadeia e só seja dissociada em etapas seguintes (Cheng et al., 2017a; Inderwildi; Jenkins; King, 2008; Van Santen et al., 2013). Como a dissociação de H_2 em catalisadores metálicos é comumente mais fácil que a de CO (Cheng et al., 2017a), avalia-se a atividade de um catalisador através da sua capacidade em ativar monóxido de carbono. Uma boa atividade na síntese de FT requer metais que permitam a adsorção dissociativa de CO e boa capacidade de adsorção de H_2 , no entanto, um equilíbrio é ideal, pois catalisadores com alta capacidade de dissociação de H_2 podem levar à formação de CH_4 (Cheng et al., 2017a; Cheng; Qiao; Zong, 2017). Estudos cinéticos sob condições de reação e modelagem teórica sugerem que o mecanismo de inserção é a principal via para a

formação de espécies CH_x em superfícies de ferro e cobalto (Cheng et al., 2017a). Vale notar que as duas rotas podem coexistir, sendo a predominância dependente do tipo de catalisador, condições de reação e da superfície ativa (Keunecke et al., 2024a).

4.2.3 Desenvolvimento de catalisadores

O desenvolvimento de catalisadores com alta atividade, seletividade e estabilidade é essencial para a melhoria da eficiência e da economia da síntese de FT (Cheng; Qiao; Zong, 2017). Diversos metais podem ser utilizados para compor os sistemas catalíticos do processo: catalisadores à base de ferro e cobalto são os mais empregados (Jiang et al., 2021), seguidos por níquel e rutênio, que também já vêm sendo utilizados para o processo (Amin et al., 2024; Ding et al., 2023; Förtsch; Pabst; Groß-Hardt, 2015). Comparados a outros metais de transição, Fe, Co, Ni e Ru são os que exibem atividade adequada na conversão de gás de síntese a hidrocarbonetos líquidos, isto é, as maiores taxas de conversão da mistura H_2/CO em hidrocarbonetos com rendimento competitivo, comportamento atribuído à maior atividade de hidrogenação desses compostos (Amin et al., 2024; Liu et al., 2022; Lu et al., 2022; Yuan et al., 2024). Keunecke et al. (2024) afirmam que esses catalisadores têm taxa de reação e probabilidade de polimerização suficientes para serem utilizados na síntese de FT, aproximando-se, então, do limite teórico de conversão de CO. Porém, o crescimento da cadeia carbônica na superfície do catalisador é um processo difícil de ser controlado, resultando na distribuição de produtos segundo o modelo estatístico de Anderson-Schulz-Flory (Azhari et al., 2022; Cheng et al., 2017a; Liu et al., 2022; Yang et al., 2017). O modelo de ASF reflete o mecanismo proposto para a síntese de FT, no qual as cadeias crescem por adição sequencial de unidade CH_x até sua terminação, que ocorre por hidrogenação (parafinas) ou desidrogenação (olefinas), apresentando seletividade maior para compostos leves (Amin et al., 2024; Yang et al., 2017). Porém, a distribuição ASF não descreve a proporção de olefinas e parafinas formadas, nem como ocorrem as ramificações e a isomerização dos hidrocarbonetos obtidos (Keunecke et al., 2024a).

Tendo isso em vista, inúmeros estudos têm investigado diferentes parâmetros reacionais (como razão H_2/CO , temperatura e pressão), visando manipular a seletividade da síntese de FT, a fim de deslocar a distribuição ASF para espécies de maior interesse, em especial hidrocarbonetos C_{5+} (Hodala et al., 2021; Keunecke et

al., 2024a; Li et al., 2023; Xu et al., 2019; Yuan et al., 2024). No entanto, a seletividade de catalisadores clássicos ainda permanece limitada: segundo Keunecke et al. (2024), em um modelo ideal de crescimento de cadeia, a faixa de hidrocarbonetos do combustível de aviação é favorecida em um valor α ótimo de 0,84, atingindo uma seletividade máxima de aproximadamente 40%. As seletividades máximas previstas não podem exceder a faixa de 40% para gasolina, combustível de aviação e diesel, respectivamente (Azhari et al., 2022; Cheng et al., 2017a; Li et al., 2018). Os processos industriais atuais que empregam a reação de FT exigem que os hidrocarbonetos obtidos sejam refinados para produzir combustíveis de maior qualidade, o que reforça a importância de buscar o aumento da seletividade para espécies C_{5+} através de catalisadores mais eficientes (Cheng et al., 2017a; Yang et al., 2017). A melhoria da eficiência e seletividade da síntese de FT depende não somente da determinação de condições operacionais ideais, mas do desenvolvimento de novas composições de catalisadores, nanoestruturação desses materiais e modificações de superfície, de forma a driblar a distribuição estatística de produtos proposta por Anderson-Schulz-Flory (Keunecke et al., 2024a; Kim et al., 2023; Li et al., 2018; Liu et al., 2022).

Li et al. (2018), por exemplo, empregou catalisadores bifuncionais na obtenção de gasolina, combustível de aviação e diesel e alcançou seletividades de 74%, 72% e 58%, respectivamente, resultado promissor que demonstra a possibilidade de contornar as limitações da lei ASF através de catalisadores modernos. Diversos outros trabalhos investigam o papel de promotores e a eficiência de catalisadores bimetálicos e híbridos na reação de FT (Ding et al., 2023; Visconti et al., 2016; Yang et al., 2021). Apesar dos avanços significativos no desenvolvimento de catalisadores e na compreensão dos mecanismos de reação, a reação de FT ainda enfrenta desafios relacionados à seletividade (Jeske et al., 2021; Keunecke et al., 2024a; Li et al., 2018; Pan et al., 2021; Todici et al., 2016). Nos tópicos que seguem, serão discutidas as características de catalisadores de Ferro e Cobalto através de uma revisão da bibliografia recente.

4.3 CATALISADORES À BASE DE FERRO

É sabido que o método empregado na síntese de catalisadores tem influência direta nas propriedades do material obtido, tal como tamanho de partícula e poro, estrutura e área superficial, que impactam diretamente em sua atividade catalítica

(Farrauto; Hobson, 2003; Kakaei; Esrafil; Ehsani, 2019; Leofanti et al., 1998; Sun; Li; Xu, 2018; Zhang; Zhang, 2024). Catalisadores mássicos – e mais recentemente suportados e híbridos – à base de ferro são comumente sintetizados a partir de procedimentos de coprecipitação, impregnação ou síntese hidrotermal, sendo posteriormente secos e calcinados (Ding et al., 2023). São tradicionalmente utilizados para a reação de FT devido ao seu baixo custo relativo e seletividade para hidrocarbonetos leves e olefinas, podendo ser empregados em amplas faixas de temperatura e de razão H_2/CO para obtenção de hidrocarbonetos lineares, alcenos e compostos oxigenados, com baixa seletividade à CH_4 (Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Guo et al., 2024; Jiang et al., 2021; Lu et al., 2022; Yang et al., 2021; Yuan et al., 2024). A alta atividade de Fe na reação de WGS (Equação 9) torna esse catalisador interessante para a conversão de gás de síntese com baixa razão H_2/CO , comumente derivados de biomassa e carvão, uma vez a liberação de H_2 ajusta a razão H_2/CO ; por outro lado, gera CO_2 como subproduto (Cheng et al., 2017b; Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Jiang et al., 2021; Lu et al., 2022; Yang et al., 2021).

Rotineiramente, os catalisadores precisam ser ativados sob atmosferas redutoras, comumente H_2 (Cheng; Qiao; Zong, 2017). Durante sua ativação e a reação, diferentes fases de ferro, incluindo ferro metálico (Fe^0), carbonetos de ferro ($\epsilon-Fe_2C$, Fe_7C_3 , $\chi-Fe_5C_2$, e $\theta-Fe_3C$, por exemplo, ou genericamente FeC_x) e óxidos de ferro ($\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$, Fe_3O_4) são formadas e coexistem, porém, a interação entre as fases (carbonetos e óxidos) durante a ativação e reação, a natureza da fase ativa, o efeito de promotores, as condições de reação e de obtenção de composições específicas ainda são bastante estudadas (Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Yang et al., 2021). Tendo em vista a variabilidade estrutural e de propriedades catalíticas a depender das condições operacionais, diversos autores descrevem os catalisadores de ferro como estruturas sensíveis e de difícil reprodutibilidade, motivo pelo qual o ajuste de sua composição e estrutura ainda é um desafio que vêm sendo amplamente investigado, visando maior seletividade a produtos de interesse (Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Yang et al., 2021).

Cada fase presente no catalisador apresenta atividade catalítica e seletividade diferentes, sendo suscetíveis à redução e/ou carburação em contato com H_2 e gás de síntese (Cheng et al., 2017a; Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017). Os carbonetos de ferro são compostos intermetálicos nos quais átomos de carbono ocupam os

interstícios entre átomos de ferro compactados (Ding et al., 2023). Essas espécies são entendidas como as fases ativas dos catalisadores à base de Fe, logo, a carburação dos centros metálicos pode ser de interesse catalítico para aumento da conversão de CO (Falbo et al., 2017; Jiang et al., 2021; Yang et al., 2021). Segundo Ding et al. (2023), o “potencial de carbono” descreve a capacidade do meio em formar carbonetos ou “descarbonetizar” o Fe: quanto maior a concentração de CO no meio, mais alto o potencial e maior a tendência de formação de carbonetos; conseqüentemente, quanto maior a concentração de H₂, menor o potencial e menor a tendência de carburação. Falbo et al. (2017) aponta o óxido de ferro (Fe₃O₄, magnetita) como intermediário na obtenção de carbonetos, conforme as reações apresentadas pelas Equações 17 a 19.



Ding et al. (2023), afirma que os átomos de oxigênio da rede cristalina podem exercer uma força motriz significativa na difusão do carbono e conclui que a capacidade de carburação aumenta com o grau de redução de Fe, isto é, à medida em que Fe é reduzido, átomos de oxigênio são removidos, liberando sítios intersticiais onde o carbono é incorporado. A sensibilidade dos carbonetos de ferro ao ar e à temperatura cria desafios para a caracterização das fases ativas, uma vez que as transições de fase podem ocorrer durante o pré-tratamento, durante a reação e durante a análise (Yang et al., 2021).

Uma das desvantagens desse catalisador é a tendência à desativação, comumente associada a quatro causas: deposição de carbono, geração de fases inativas, perda de área superficial por sinterização – quando o catalisador é fundido, preenchendo os seus poros – e envenenamento da superfície pela adsorção irreversível de impurezas, como compostos contendo enxofre, cloro e metais pesados, por exemplo (Falbo et al., 2017; Jiang et al., 2021; Xu et al., 2019; Yuan et al., 2024). Segundo Falbo et al. (2017), a desativação de catalisadores de ferro ocorre, majoritariamente, pela deposição de carbono através da reação de Boudouard (Equação 11), em que CO é convertido em dióxido de carbono e carbono, que se deposita e gera perda de sítios ativos.

A atividade intrínseca e a seletividade de um catalisador estão intimamente

ligadas às suas propriedades eletrônicas e à estrutura geométrica, que podem ser modificadas com a introdução de promotores (Yang et al., 2021). Diversos promotores vêm sendo estudados para alterar a estrutura eletrônica e geométrica de catalisadores, como alternativa para ajustar propriedades como acidez e basicidade de superfícies, difusão, adsorção e dessorção, bem como redução, transformação de fase, resistência à desativação e a seletividade da reação a hidrocarbonetos de cadeia mais longa, destacando-se metais alcalinos (sódio, potássio, cério e rubídio), óxidos (alumina e sílica) e metais de transição (cobre, rutênio, zinco e manganês) (Cheng; Qiao; Zong, 2017; Falbo et al., 2017; Lu et al., 2022; Shi et al., 2020; Xu et al., 2019; Yang et al., 2021). Ao contrário de catalisadores bifuncionais, os promotores são inativos para a reação de FT, impactando indiretamente o processo através do ajuste das propriedades do catalisador (Ding et al., 2023).

Os metais alcalinos, em especial o potássio (K) e sódio (Na), aumentam a basicidade da superfície do catalisador, o que melhora a adsorção das espécies nos sítios ativos e, conseqüentemente, a atividade das reações de FT e WGS, aumentando a seletividade a hidrocarbonetos de maior peso molecular (Falbo et al., 2017; Jiang et al., 2021). Metais alcalinos doam elétrons ao ferro, o que facilita a quimissorção de CO e inibe a de H₂, aumentando a razão CO/H na superfície e diminuindo a seletividade para metano; o excesso de promotores, porém, pode facilitar a deposição de carbono e obstrução dos sítios ativos, desativando o catalisador (Cheng; Qiao; Zong, 2017). Metais alcalino-terrosos tem o mesmo comportamento que os alcalinos, apenas menos significativos (Cheng; Qiao; Zong, 2017). Segundo Jiang et al. (2021), Na e manganês (Mn) desempenham um papel importante na regulação da fase ativa e no desempenho catalítico de catalisadores FT à base de cobalto (Jiang et al., 2021). Falbo *et al.* (2017) afirma que, quando adicionados à catalisadores de ferro, tais promotores favorecem, até um determinado teor, a formação de carbonetos na superfície do material, relatados como espécies ativas na síntese de FT; óxidos inorgânicos, por outro lado, aumentam a área superficial do catalisador, evitam a sinterização e melhoram a resistência ao atrito.

Conforme apresentado anteriormente, aplicações industriais da reação de FT empregam reatores de leito de lama ou fluidizado, nos quais as partículas de catalisador sofrem impactos e fricção constantes entre si mesmas e contra a parede do equipamento; a resistência ao atrito é uma propriedade interessante pela possibilidade de redução do desgaste físico do material, aumentando sua vida útil e

eficiência.

Metais de transição impõem modificações eletrônicas e/ou estruturais aos carbonetos de ferro, resultando em um aumento na taxa de etapas elementares da reação, além de melhora na dispersão de fase ativa e estabilidade (Ding et al., 2023; Shi et al., 2020; Yang et al., 2021). Cobre (Cu), rutênio e cobalto têm capacidade redutora, isto é, facilitam a redução da espécie Fe^{3+} para Fe^{2+} e Fe^0 , aumentando a formação de carbonetos e a atividade da reação de WGS (Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017). Zn e Mn podem formar sistemas bimetálicos homogêneos com ferro, cataliticamente inativos, capazes de inibir a sinterização e, dessa forma, aumentar a estabilidade do catalisador (Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Yang et al., 2021). Porém, os efeitos da adição de Mn ainda são controversos: segundo estudos, a espécie pode atuar como aditivo eletrônico e/ou estrutural, impactando de forma significativa a estabilidade e atividade de catalisadores de ferro, a basicidade da superfície, a transformação de óxido de ferro em espécies ativas e sua dispersão, além da distribuição de produtos obtidos na síntese de FT (Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Shi et al., 2020; Yang et al., 2021). Tais alterações estão sujeitas não só às condições de síntese, mas também àquelas de ativação e de reação, reforçando a necessidade de investigação do papel do promotor no sistema e na síntese de FT (Yang et al., 2021).

Diversos estudos publicados nesta década investigaram a síntese de catalisadores de ferro promovidos e/ou bimetálicos, utilizando zinco (Zn) e Mn (Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Shi et al., 2020; Yang et al., 2021). Os métodos e condições de síntese, caracterização, ativação, reação, bem como razões molares empregadas foram, em alguns casos, diferentes, mas permitem inferir acerca da influência dos promotores na eficiência do catalisador na reação de FT. A seguir, são avaliados os resultados obtidos por alguns autores.

4.3.1 Síntese e propriedades texturais

Falbo et al. (2017) investigaram os efeitos da incorporação de Zn e Mn em catalisadores de ferro (FeZnCuK e FeMnCuK) preparados por coprecipitação (CP) e impregnados com Cu e K durante a hidrogenação de CO_x a baixa temperatura e pressão. Yang et al. (2021) e Shi et al. (2020) empregaram, respectivamente, coprecipitação à baixa temperatura (CP_{BT}) e método solvotérmico (S) na obtenção de catalisadores bimetálicos de Fe-Mn de diferentes composições, utilizados para

conversão de CO. Ding et al. (2023) comparam a conversão de CO a olefinas empregando catalisadores bimetálicos de Fe–Mn obtidos através de coprecipitação e de síntese por combustão de solução (do inglês, *solution combustion synthesis*, ou SCS), que utiliza como princípio uma combustão iniciada termicamente e autopropagada através da energia liberada pela decomposição térmica do meio reacional, uma mistura de agentes redutores e oxidantes (redox). Segundo os autores, este método traz como vantagens um menor gasto energético, além de formar materiais porosos com alta área superficial, interessantes do ponto de vista catalítico (Ding et al., 2023). A Tabela 3 condensa as propriedades texturais, método de síntese e composição dos catalisadores obtidos.

Tabela 3 – Propriedades texturais de catalisadores bimetálicos sintetizados por diversos autores.

Catalisador	Método de síntese	Composição	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Autor
FeZnCuK	CP	100Fe/10Zn/1Cu/4K	8,8	0,25	114	24	Falbo et al., 2017
FeMnCuK	CP	100Fe/10Mn/1Cu/4K	8,2	0,26	129	16	Falbo et al., 2017
Fe	CP _{BT}	Fe	-	-	25	19,6	Yang et al., 2021
FeMn-10	CP _{BT}	10Fe/1Mn	-	-	57	18,2	Yang et al., 2021
FeMn-4	CP _{BT}	4Fe/1Mn	-	-	88	16,1	Yang et al., 2021
FeMn-2	CP _{BT}	2Fe/1Mn	-	-	83	11,4	Yang et al., 2021
FeMn-1	CP _{BT}	1Fe/1Mn	-	-	90	4,4	Yang et al., 2021
FeMn-SCS	SCS	4Fe/1Mn	8,6	0,20	65	10,3	Ding et al., 2023
FeMn-CP	CP	4Fe/1Mn	8,5	0,11	48	18,9	Ding et al., 2023
Fe-0Mn	S	Fe	6,8	0,07	43	15,8	Shi et al., 2020
Fe-2Mn	S	49Fe/1Mn	5,4	0,06	57	14,8	Shi et al., 2020
Fe-13Mn	S	6,69Fe/1Mn	3,9	0,07	120	10,5	Shi et al., 2020
Fe-31Mn	S	2,23Fe/1Mn	3,5	0,19	213	8,3	Shi et al., 2020

Fonte: Elaborado pela autora com base em Ding et al. (2023); Falbo et al. (2017); Shi et al. (2020); Yang (2021).

Ambos os materiais obtidos por Falbo et al. (2017) apresentaram propriedades semelhantes, com alta área superficial e predominância da fase cristalina Fe₂O₃ na presença de ZnFe₂O₄ e MnFe₂O₄. O catalisador promovido com zinco se destaca com o maior diâmetro de poro (8,8 nm) e tamanho médio de cristalito (24 nm) em relação aos demais materiais mostrados na Tabela 3. Fe-31Mn, FeMnCuK e Fe-13Mn têm as maiores áreas superficiais (213, 129 e 120 m²g⁻¹, respectivamente) e FeMnCuK o maior volume de poros (0,26 cm³g⁻¹). Apesar dos diferentes métodos de síntese empregados, os resultados obtidos pelos autores demonstram que a adição de Mn gera diminuição de tamanho médio de cristalito e consequente aumento de área superficial.

FeMn-SCS obteve maior volume de poros (0,20 cm³g⁻¹) e área superficial

(65 m²g⁻¹) em comparação a FeMn-CP (0,11 cm³g⁻¹ e 48 m²g⁻¹). Segundo Ding et al. (2023), os gases liberados durante a reação de combustão do método SCS são capazes de desenvolver a porosidade e área superficial do material, o que justifica os resultados obtidos. Apesar de empregar a mesma razão Fe/Mn que Ding et al. (2023), o catalisador FeMn-4 de Yang et al. (2021) apresentou maior área superficial (88 m²g⁻¹). Para todos os casos, o aumento do volume de poro é acompanhado por aumento da área superficial e diminuição do tamanho médio de cristalito. Yang e coautores (2021) concluem que Mn atua como promotor estrutural, inibindo a aglomeração de nanocristais de Fe₂O₃ durante a síntese e ativação do catalisador e, conseqüentemente, promovendo a formação de nanopartículas altamente dispersas e de menor tamanho, o que contribui para que a área superficial desses catalisadores seja maior.

A redução do tamanho médio de cristalito pode indicar menor distância entre Fe e Mn na estrutura do material. Caracterizações indicaram menor quantidade de carbono depositado para FeMn-SCS, sugerindo que a proximidade entre Fe e Mn favorece a formação de óxidos mistos de Fe-Mn (Fe_xMn_{3-x}O₄ e Fe_xMn_{1-x}O) que, através do aumento da força e da maior estabilidade das ligações Fe–O, desfavorecem a formação das ligações Fe–C e conseqüentemente impedem a redução e a carburação do Fe. Yang e coautores (2021) também concluem que a adição de Mn estabiliza a fase FeO, formando compostos estáveis entre Mn e Fe que diminuem o grau de redução e carburação. FeMn-CP, por outro lado, tem ligações Fe–O e Fe–Mn mais fracas, tendo então maior tendência à carburação e deposição de carbono.

Segundo Falbo et al. (2017), a natureza do promotor impacta diretamente a redutibilidade do ferro. Através da análise de redução por temperatura programada com hidrogênio (H₂-TPR), os autores observaram que os picos de redução de Fe³⁺/Fe²⁺ e Fe²⁺/Fe⁰ não se apresentaram simultâneos, associando tais resultados aos diferentes tamanhos médios de cristalito. A comparação dos dois perfis de H₂-TPR indicou que ambos os catalisadores reduzem à 630°C, embora, a temperaturas mais baixas, Mn consuma mais H₂. Como consequência da maior redutibilidade de *FeMnCuK*, ao final do processo de ativação identificou-se neste material uma quantidade de carbono depositado 70% maior que em *FeZnCuK*, o que sugere que o material contendo Mn é melhor carbonetado que aquele contendo Zn e pode ser mais ativo na hidrogenação de CO (síntese de FT). O pico de redução Fe²⁺/Fe⁰ do

catalisador FeMn-SCS (Fe/Mn = 4) ocorre entre 500 e 700°C, temperaturas superiores às observadas para os catalisadores FeMn-CP (Fe/Mn = 4, 550–650°C) e FeMnCuK (Fe/Mn = 10, 400–650°C), sugerindo que a ligação Fe–O se torna mais resistente à redução quando uma quantidade apropriada de Mn é incluída (Ding et al., 2023).

Assim como Ding et al. (2023), Shi e coatores (2020) concluem, a partir de análise de H₂-TPR, que a redução de Fe é suprimida com o aumento da carga de Mn devido à estabilização da fase Fe_xMn_{1-x}O. A composição de fases a partir de refinamento de Rietveld e as análises de Difração de Raios-X (DRX) indicaram que, à medida em que se aumenta o teor de Mn nos catalisadores, têm-se uma menor proporção das fases α-Fe e Fe_xMn_{3-x}O₄ acompanhada de aumento na proporção da fase Fe_xMn_{1-x}O, e, em especial para os catalisadores Fe-13Mn e Fe-31Mn, não foi observada a redução de Fe²⁺/Fe⁰. Os autores ainda afirmaram que, com a adição de Mn, a intensidade do modo vibracional de estiramento Fe–O do Fe₂O₃ diminui drasticamente, sendo quase indetectável em Fe-13Mn, devido ao aumento da deposição de carbono (Shi et al., 2020). Isso impacta diretamente na presença das fases ativas. YANG et al. (2021) e Shi et al. (2020) observaram com a adição do promotor, queda na fração mássica de carbonetos de ferro, o que pode influenciar a eficiência do catalisador na reação de FT.

4.3.2 Testes catalíticos

A Tabela 4 resume as condições reacionais e os principais resultados obtidos nos estudos catalíticos realizados pelos autores.

Tabela 4 – Condições reacionais e resultados referentes a catalisadores bimetálicos estudados por diversos autores, aplicados à conversão de gás de síntese.

Catalisador	H ₂ /CO	X _{CO} (%) ¹	Seletividade ² (%)					α	STY ³	FTY ⁴	O/P ⁵	Autor
			CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄ ⁰	C ₂₋₄ ⁻	C ₅₊					
FeZnCuK	1	11,5	22,0	-	-	-	-	0,72	-	-	2,74	Falbo et al. (2017)
FeZnCuK	2	31,5	17,8	-	-	-	-	-	-	-	-	Falbo et al. (2017)
FeMnCuK	1	6,4	13,8	-	-	-	-	-	-	-	2,37	Falbo et al. (2017)
FeMnCuK	2	21,8	11,6	-	-	-	-	0,71	-	-	-	Falbo et al. (2017)
Fe	1	2,62	44,10	11,76	6,00	26,11	10,93	0,67	-	9,75	4,04	Yang et al. (2021)
FeMn-10	1	4,62	27,64	14,60	8,73	35,05	10,76	0,53	-	18,9	3,11	Yang et al. (2021)
FeMn-4	1	5,49	20,72	15,02	10,13	38,63	10,48	0,48	-	25,5	2,89	Yang et al. (2021)
FeMn-2	1	3,52	24,80	11,36	8,16	36,08	15,33	0,71	-	19,5	3,66	Yang et al. (2021)
FeMn-1	1	1,98	26,47	11,81	7,83	33,48	15,86	0,72	-	14,7	3,44	Yang et al. (2021)
Fe-SCS	1	21,0	35,0	21,7	21,2	40,5	16,7	-	1322,8	-	1,91	Ding et al. (2023)
FeMn-SCS	1	22,5	24,8	12,9	9,4	32,2	45,5	0,66	1148,8	-	3,42	Ding et al. (2023)
FeMn-CP	1	32,4	42,8	19,8	14,0	51,2	15,1	0,43	1782,0	-	3,65	Ding et al. (2023)
Fe-0Mn	1	6,2	16,7	20,7	27,6	33,0	18,7	-	42,9	14,3	1,2	Shi et al. (2020)
Fe-2Mn	1	5,6	19,2	18,6	26,4	42,4	12,6	-	48,5	12,8	1,6	Shi et al. (2020)
Fe-13Mn	0,5	4,2	32,7	13,2	11,5	60,2	15,1	-	57,7	12,2	5,2	Shi et al. (2020)
Fe-13Mn	1	7,1	25,2	17,0	15,2	54,4	13,3	-	73,0	16,9	3,6	Shi et al. (2020)
Fe-13Mn	3,0	11,8	17,9	29,6	21,5	40,3	8,6	-	43,8	13,7	1,9	Shi et al. (2020)
Fe-31Mn	1	3,3	17,8	22,4	16,8	49,8	11,0	-	34,2	10,9	3,0	Shi et al. (2020)

Fonte: Elaborado pela autora com base em Ding et al. (2023); Falbo et al. (2017); Shi et al. (2020); Yang (2021).

Falbo et al. (2017) realizaram estudos de hidrogenação de CO_x a 220°C e 30 bar por 120h, empregando atmosferas compostas de H₂/CO₂/N₂ e H₂/CO/N₂. Para a ativação com razão H₂/CO igual a 2 (Equação 2), *FeZnCuK* converteu 31,5% de CO, enquanto *FeMnCuK* converteu 21,8%. As seletividades foram semelhantes, com CO₂, CH₄ e hidrocarbonetos C₂₊ representando, respectivamente, cerca de 28%, 2% e 70% do carbono nos produtos. Ao longo da reação, os catalisadores perdem atividade, e as seletividades se alteram (a CO₂ diminui enquanto a C₂-C₁₀ sofre ligeiro aumento); após 120h, *FeZnCuK* perdeu 50% de sua atividade, contra 35% do catalisador promovido com Mn.

A evolução da atividade e seletividade do catalisador com o tempo de operação sugere que fenômenos de desativação ocorrem para ambos os catalisadores durante a fase inicial (Falbo et al., 2017). Os autores concluem que, durante as primeiras 30h de reação, predomina a reação de Boudouard

¹ Conversão de CO, dada em porcentagem.

² C₂₋₄⁰ e C₂₋₄⁻ referem-se, respectivamente, a parafinas e olefinas.

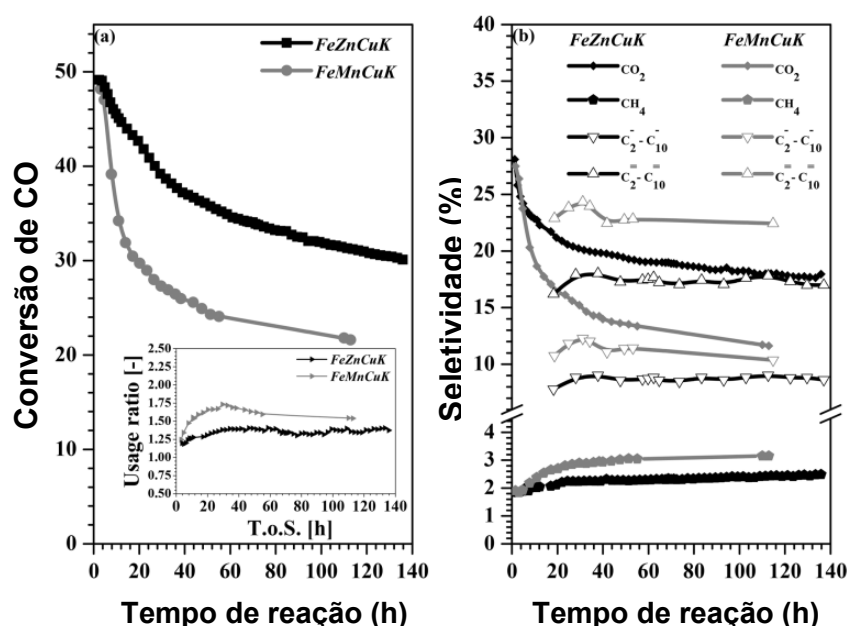
³ Do inglês, Space Time Yield, representa o rendimento por quantidade de catalisador, dado em g · kg_{cat}⁻¹ · h⁻¹.

⁴ Do inglês, Iron Time Yield, representa o rendimento por quantidade de ferro, dado em μmol_{CO} · g_{Fe}⁻¹ · s⁻¹.

⁵ Razão entre olefinas e parafinas das espécies C₂-C₁₀ para Falbo et al. (2017), C₂-C₇ para Yang et al. (2021), e C₂-C₄ para Ding et al. (2023) e Shi et al. (2020).

(Equação 11), gerando desativação dos catalisadores pelo envenenamento de sítios ativos através da deposição de carbono, o que diminui, por consequência, a conversão de CO. Após esse período, as reações de deposição de carbono desaceleram, diminuindo a taxa de desativação e, como resultado, as seletividades de hidrocarbonetos crescem progressivamente, enquanto a seletividade de CO₂ diminui rapidamente, conforme apresentado pelos gráficos da Figura 8 (Falbo et al., 2017). Isso ocorre porque, conforme anteriormente discutido, os sítios ativos podem ter diferentes atividades catalíticas e seletividades (Cheng et al., 2017a; Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017): aqueles que favorecem a reação de Boudouard são preferencialmente envenenados pela deposição de carbono, reduzindo a obtenção de CO₂ e, conseqüentemente, aumentando a proporção de CO disponível para síntese de hidrocarbonetos pelos sítios ainda ativos. Por fim, entre 120h e 140h de reação, atingiu-se um estado pseudo-estacionário.

Figura 8 – (a) Conversão de CO e (b) seletividade para FeZnCuK e FeMnCuK em função do tempo de reação para H₂/CO igual a dois molares.

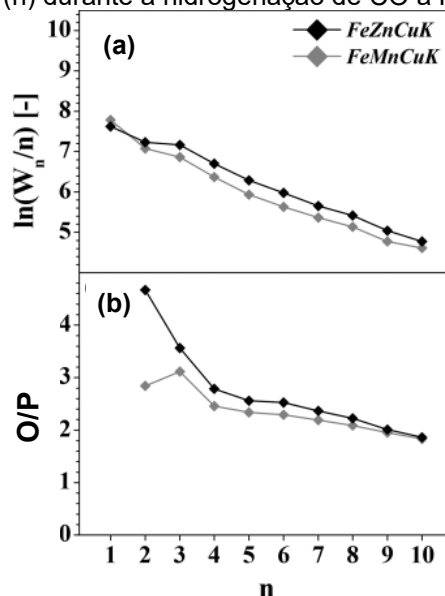


Fonte: Adaptado de Falbo et al. (2017).

Utilizando razão molar de H₂/CO igual a um, os resultados obtidos revelaram, novamente, maior conversão de CO para o catalisador promovido com zinco (11,5%) em comparação ao de manganês (6,4%). Apesar das probabilidades de crescimento de cadeia serem similares ($\alpha = 0,71-0,72$), o catalisador com Zn apresentou maior seletividade a olefinas (O/P de 2,74 contra 2,37 para Mn) e menor ocorrência de reações secundárias. A distribuição O/P foi diferente para cada catalisador, conforme

observado na Figura 9. Para Zn, a razão tende a cair com o aumento da cadeia carbônica; já para Mn, O/P atinge valor máximo em C₃, e diminui posteriormente. Apesar de não ser o foco dos autores, este resultado demonstra que são geradas mais parafinas com o aumento da cadeia dos hidrocarbonetos, o que pode ser interessante para a conversão de gás de síntese em componentes presentes na gasolina, diesel e SAF.

Figura 9 – (a) Distribuição de produtos ASF e (b) razão olefinas/parafinas (O/P) em função do número de carbonos (n) durante a hidrogenação de CO a H₂/CO de um molar.



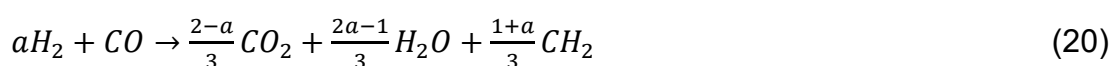
Fonte: Adaptado de Falbo et al. (2017).

Os materiais sintetizados por Yang et al. (2021) foram reduzidos e testados na reação de FT por 20h, a 260°C e 20 bar, empregando razão molar H₂/CO igual a um. A conversão de CO e o FTY (que estima a eficiência catalítica em relação a massa de Fe em cada catalisador) aumentaram de com a adição de Mn ao catalisador de ferro puro, atingindo pico máximo para o catalisador Fe/Mn-4, seguido de redução, revelando a capacidade do catalisador na dissociação de CO. A seletividade para metano e olefinas leves acompanham o mesmo padrão da conversão, aumentando até um pico máximo em FeMn-4 (15,02%) e caindo em seguida. A adição de Mn a catalisadores de ferro promove aumento da conversão de CO em relação ao ferro puro, confirmando a capacidade do promotor em melhorar a estabilidade do catalisador e, por consequência, retardar a sua desativação (Falbo et al., 2017; Yang et al., 2021).

Yang et al. (2021) concluem que Mn age como um promotor estrutural que, ao mesmo tempo que contribui para a manutenção da área superficial do catalisador,

forma óxidos mistos com Fe que reduzem a formação de fases ativas. A relação entre o ganho em dispersão de Fe e fração de fase ativa reflete o comportamento vulcânico observado para a conversão de CO: a adição de Mn promove dispersão e boa eficiência catalítica até FeMn-4; para maiores frações de Mn no catalisador, o elemento suprime a redução de Fe e inibe a formação de fases ativas através da reação de carburação do ferro por formar um complexo estável com Fe, $Fe_{1-x}Mn_xO$, que diminui a sua eficiência.

A seletividade para CO_2 também apresentou comportamento vulcânico, diminuindo com a adição de Mn ao catalisador de ferro metálico (de 44,10% para 27,64%) até um mínimo em FeMn-4 (20,72%), voltando a aumentar para FeMn-2 e FeMn-1 (24,80% e 26,47%, respectivamente), que têm maior teor manganês. Os autores concluíram que o mecanismo de inserção de CO é cineticamente mais favorável que o mecanismo do carbeto para os catalisadores avaliados, propondo uma reação global que combina as reações de FT e de WGS (Equação 20), na qual a seletividade de CO_2 varia entre 0 e 50% a depender da razão H_2/CO empregada. Sendo o CO_2 majoritariamente formado através da reação de WGS, catalisada por Fe_3O_4 , a redução da seletividade para CO_2 sugere que as fases ativas se tornam mais resistentes à oxidação com a adição de Mn ao Fe metálico (Yang et al., 2021).



A fase χ - Fe_5C_2 é frequentemente associada à obtenção de partículas maiores com maior capacidade de dissociação de CO, enquanto ϵ - Fe_2C favorece o acomplamento C-C e a seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa, suprimindo a formação de metano (Yang et al., 2021). Segundo os autores, a redução do tamanho médio de cristalito e o aumento da seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa com a adição de Mn pode ser associada à maior presença da fase ϵ - Fe_2C . A basicidade (capacidade redutora) promovida por Mn favorece a dissociação de CO e, por conseguinte, a seletividade para olefinas leves. Tendo isso em vista, a manipulação da proporção de fases e do teor de Mn pode ser uma forma de realizar um ajuste fino das propriedades catalíticas da síntese de FT (Yang et al., 2021).

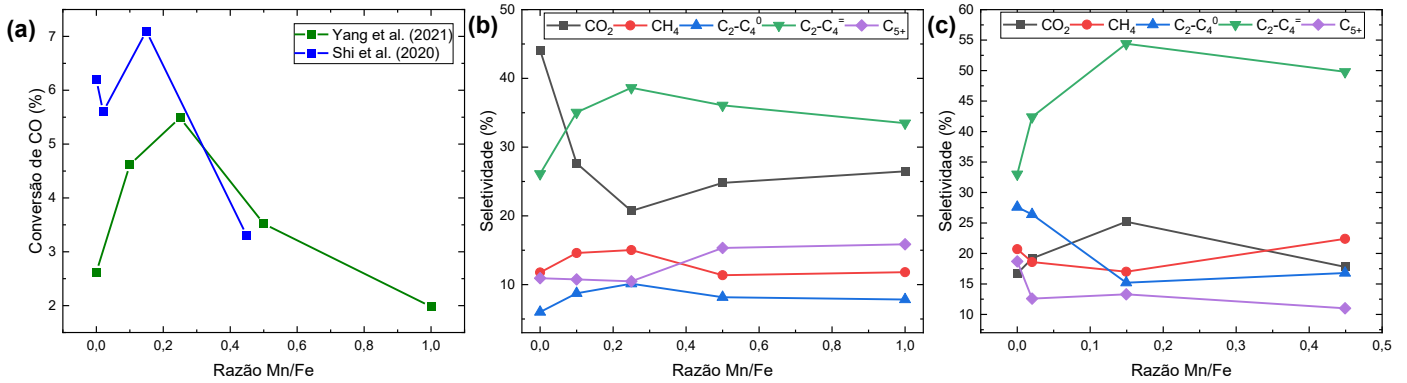
Os testes catalíticos de Ding et al. (2023) foram realizados a 280°C e 20 bar por 24h, com razão molar de H_2/CO igual a um. Quando comparados os catalisadores obtidos por SCS, a adição de Mn ao ferro metálico culminou em aumento na conversão de CO e da seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, resultado

coerente com os de Falbo et al. (2017) e Yang et al. (2021). A adição de Mn a Fe-SCS gera aumento da seletividade a olefinas leves e da razão O/P, o que corrobora com a conclusão de Yang e coautores (2021) acerca da basicidade de Mn: o promotor aumenta a densidade eletrônica em seu redor, facilitando a dissociação de CO, o acoplamento C-C e a dessorção de olefinas, aumentando seu teor na composição de produtos (Ding et al., 2023). Ainda assim, FeMn-SCS exibiu maior seletividade para hidrocarbonetos líquidos de cadeia longa (C₅₊) que outros trabalhos reportados, aliada à menor seletividade para CO₂. FeMn-CP apresenta a maior conversão, mas, em contrapartida, também obteve mais subprodutos indesejados (CO₂ e CH₄) e hidrocarbonetos leves, em especial, olefinas C₂-C₄. Os rendimentos corroboram com os resultados anteriores e sugerem, conforme já apresentado, que os catalisadores têm diferentes propriedades e crescimento de cadeia. FeMn-SCS apresentou distribuição de produtos dupla, com probabilidade de crescimento (α) de 0,53 para C₁-C₉ e 0,79 para C₉₊, enquanto CP teve distribuição típica à lei de ASF, com α igual à 0,43.

Shi et al. (2020) realizaram estudos catalíticos à 260°C e 20bar, empregando gás de síntese com razão molar de H₂/CO de um. Da mesma forma que Yang et al. (2021), para os autores, o aumento da área superficial e redução do tamanho médio de cristalito compensa a redução do teor molar de ferro, o que proporciona uma conversão de CO semelhante para Fe e Fe-2Mn e levemente maior para Fe-13Mn. A queda na conversão para Fe-31Mn é associada ao menor teor de Fe e, conseqüentemente, de carbonetos ativos na superfície do material, possivelmente associada a formação os óxidos mistos supracitados. O comportamento vulcânico de FTY acompanha este raciocínio, apresentando um máximo em Fe-13Mn, seguido de queda em Fe-31Mn, resultado da menor presença de fases ativas com o aumento do teor de Mn.

O comportamento da seletividade para olefinas e CO₂ também foi vulcânico, atingindo um máximo para olefinas e CO₂ e mínimo para parafinas e CH₄ em Fe-13Mn. Conseqüentemente, este material apresenta maior razão O/P e STY. Não é observado um padrão para seletividade a hidrocarbonetos C₅₊. A redução da razão H₂/CO demonstrou favorecer a seletividade a olefinas C₂-C₄, com FTY e STY máximos em H₂/CO = 1. A Figura 10 apresenta um comparativo entre Yang et al. (2021) e Shi et al. (2020).

Figura 10 – (a) Conversão de CO, (b) seletividades por Yang et al. (2021) e (c) seletividades por Shi et al. (2020) em função da razão Mn/Fe.



Fonte: Elaborado pela autora com base em Shi et al. (2020); Yang et al. (2021).

O comparativo entre os resultados de Yang et al. (2021) e Shi et al. (2020) reforça o efeito estrutural e eletrônico de Mn, limitado pela formação de óxidos estáveis Fe-Mn, o que gera o comportamento vulcânico observado tanto para conversão de CO, quanto para as seletividades avaliadas. A seletividade para hidrocarbonetos C₅₊ é inversamente proporcional à CH₄; algumas seletividades, porém, apresentaram tendências diferentes quando comparados os dois autores. Esse resultado pode ser atribuído aos diferentes métodos de síntese empregados e/ou às condições de ativação pois, variando-se propriedades como temperatura de redução, tempo de ativação e composição gasosa, alteram-se a composição de fases metálicas obtidas no catalisador, o que impacta sua eficiência catalítica e reforça o papel modulável do promotor.

Fixando H₂/CO = 1 e empregando o catalisador Fe-13Mn, os autores realizaram estudos a diferentes temperaturas, conforme observado na Tabela 5, que revelaram, com o aumento da temperatura, maior seletividade a CO₂, CH₄ e parafinas leves, acompanhado de redução para hidrocarbonetos C₅₊ e olefinas leves. Embora todas as reações envolvidas na síntese de FT sejam exotérmicas, a maior seletividade a CO₂, metano e parafinas leves com o aumento da temperatura não é totalmente explicada pela termodinâmica, sugerindo que fatores cinéticos e mudanças nas propriedades do catalisador também influenciaram esse comportamento.

Tabela 5 – Resultados de estudos catalíticos com Fe-13Mn a diferentes temperaturas realizados por Shi et al. (2020).

T (°C)	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)					STY	FTY	O/P
		CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄ ⁰	C ₂₋₄ ⁼	C ₅₊			
220	6,5	10,3	11,3	7,7	26,0	54,9	40,2	19,7	3,4
260	10,6	24,1	19,7	13,2	42,0	25,1	91,1	27,4	3,2
300	20,2	37,6	28,7	16,6	40,4	14,3	137,2	42,8	2,4
340	42,1	47,6	33,6	24,7	34,8	6,9	207,0	75,1	1,4

Fonte: Elaborado pela autora com base em Shi et al. (2020).

Uma comparação entre os resultados permite inferir que o aumento do teor de Mn no catalisador pode, de fato, impactar positivamente a conversão de CO na reação de FT, em especial numa razão molar H₂/CO igual a um, supostamente desfavorável em comparação a H₂/CO igual a dois pela tendência de obtenção de maior teor de produtos oxigenados. Porém, essa comparação é superficial, uma vez que as condições de síntese e reacionais impactam diretamente na eficiência do catalisador utilizado. É, ainda, um desafio alcançar maior seletividade a hidrocarbonetos C₅₊ através de catalisadores à base de Fe para que a síntese de FT seja aplicada industrialmente na conversão de gás de síntese em gasolina, diesel e SAF. Por isso, é de extrema relevância o aprofundamento no estudo de catalisadores, promotores e suportes para esta reação.

4.4 CATALISADORES À BASE DE COBALTO

Os catalisadores de cobalto (Co) são largamente empregados industrialmente na síntese de FT para produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, sendo preferíveis especialmente quando na obtenção de parafinas (C₅₊) com alta seletividade e combustíveis líquidos de alta pureza (Cheng et al., 2017a; Jamaati et al., 2023; Yuan et al., 2024). Comparados aos catalisadores de ferro, os catalisadores de cobalto são mais caros, mas possuem maior estabilidade, resistência à água e à deposição de carbono, além de menor tendência à desativação, baixa atividade em reações paralelas como a de WGS e alta capacidade de crescimento de cadeia o que aumenta sua seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa como óleo diesel, limitada por condições de temperatura e razão H₂/CO específicas, de forma a evitar a oxidação do metal e o aumento da atividade de metanação, favorecida por temperaturas maiores (Cheng et al., 2017a; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Jiang et al., 2021; Lögdberg et al., 2017). Seu elevado custo incentiva a pesquisa de formulações suportadas, promovidas e multifuncionais (González-Castaño; Dorneanu; Arellano-García, 2021; Jiang et al., 2021).

Em catalisadores de cobalto, a fase ativa na reação de FT é o próprio metal e sua desativação está comumente relacionada à sua oxidação e carburação; alguns estudos, porém, demonstram que Co_2C , Co_3C e outros compostos contendo Co (como óxidos) podem ser ativos para obtenção de olefinas e álcoois superiores (Cheng et al., 2017a; Jiang et al., 2021). Ainda segundo CHENG *et al.* (2017), similarmente ao ferro, a atividade e seletividade das espécies ativas de cobalto na reação de FT é influenciada pelo suporte e morfologia das partículas.

Catalisadores suportados apresentam performance marcada pela estrutura do suporte, área superficial, tamanho de poro e grau de redução do material (Rytter et al., 2018, 2019). Segundo Rytter e coautores (2018, 2019), a estrutura porosa do suporte influencia não apenas a distribuição do tamanho das partículas e o grau de interação metal-suporte, que são fatores determinantes para a redutibilidade e para a quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação de FT, mas também exerce um papel fundamental na atividade, dispersão do metal ativo, estabilidade do catalisador e na seletividade dos produtos. A forte interação metal-suporte pode levar a formação de silicatos ou aluminatos, impedindo assim a redução e a carburização do catalisador (Cheng; Qiao; Zong, 2017). Hodala et al. (2021) e Jiang et al. (2021) afirmam que a conversão de CO está correlacionada com a dispersão de Co metálico e a seletividade de hidrocarbonetos líquidos depende da difusão dentro dos poros do catalisador e das reações secundárias. A reação de FT é comumente conduzida em catalisadores suportados em óxidos tradicionais ou modificados:

- Óxidos tradicionais: sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), titânia (TiO_2) e zircônia (ZrO_2) são amplamente empregados e influenciam diretamente na redução do cobalto, distribuição do tamanho de partícula e resistência à sinterização (Cheng et al., 2017a; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Jiang et al., 2021; Lögdberg et al., 2017; Rytter et al., 2019);
- Suportes modificados: materiais a base de carbono como carbono ativado (AC), esferas de carbono (CS), nanofibras e grafeno; além de suportes mesoporosos, como estruturas metalorgânicas (MOFs) e zeólitas têm ganhado destaque por aumentar a dispersão e acessibilidade do metal, além de permitirem a impregnação de maiores cargas de Co sem grandes perdas de área superficial ou formação de

espécies inativas (Amin et al., 2024; Chen et al., 2021; Cheng et al., 2017a; Jiang et al., 2021).

Embora diversos estudos demonstrem variações consideráveis nas propriedades físico-químicas e texturais dos catalisadores em função do tipo de suporte empregado, ainda há debates quanto à influência de fenômenos como readsorção de α -olefinas, limitações de transferência de massa, tamanho de partícula e natureza química do suporte (Lögberg et al., 2017). Nos tópicos que seguem, são avaliados resultados obtidos por alguns autores que investigaram catalisadores à base de cobalto.

4.3.1 Síntese e propriedades texturais

Jiang et al. (2021) utilizaram catalisadores de Co suportados em carbono, sílica e alumina, preparados através de impregnação úmida e na presença de Na e Mn como promotores, para investigar a dependência do efeito promocional dos promotores em diferentes suportes: esferas de carbono (CS), carbono ativado (AC), sílica e alumina. Lögberg et al. (2017), Rytter et al. (2018, 2019) e Pedersen et al. (2018) também estudaram uma gama de catalisadores à base de Co sintetizados por impregnação em diferentes suportes (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ e TiO₂). Rytter e coautores (2019) investigou três suportes de α -Al₂O₃, identificados através dos índices (a), (b) e (c). Hong et al. (2018) e Noh et al. (2020) investigaram catalisadores de Co promovidos com rutênio suportados em Al₂O₃, preparados por impregnação. Noh e coautores (2020) também empregaram monolitos de SiC (carboneto de silício) na estrutura, devido a sua estabilidade a altas temperaturas e resistência mecânica. As Tabelas 6 e 7 condensam, respectivamente, as propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores, que foram nomeados em função da fração mássica de Co e, para alguns casos, de promotor.

Tabela 6 – Propriedades texturais dos suportes de catalisador utilizados por diversos autores, sendo (a), (b) e (c) índices identificadores para diferentes materiais.

Suporte	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Autor
CS	2,0	0,17	339,6	Jiang et al. (2021)
AC-1	1,9	0,39	810,8	Jiang et al. (2021)
AC-2	2,2	0,88	1568,2	Jiang et al. (2021)
SiO ₂	25,1	1,17	186,8	Jiang et al. (2021)
γ-Al ₂ O ₃	8,1	0,42	208,9	Jiang et al. (2021)
γ-Al ₂ O ₃	10,4	0,50	193	Lögberg et al. (2017)
α-Al ₂ O ₃	72,0	0,21	11,7	Lögberg et al. (2017)
TiO ₂	193,0	1,26	26,1	Lögberg et al. (2017)
γ-Al ₂ O ₃	-	-	191	Rytter et al. (2019)
α-Al ₂ O ₃ ^(a)	-	-	16,8	Rytter et al. (2019)
α-Al ₂ O ₃ ^(b)	-	-	NA	Rytter et al. (2019)
α-Al ₂ O ₃ ^(c)	-	-	10,3	Rytter et al. (2019)
Al ₂ O ₃	7,5	0,40	213,8	Noh et al. (2020)
5SiC-Al ₂ O ₃	8,9	0,39	176,3	Noh et al. (2020)
15SiC-Al ₂ O ₃	8,2	0,35	170,5	Noh et al. (2020)
25SiC-Al ₂ O ₃	7,8	0,32	162,7	Noh et al. (2020)

Fonte: Elaborado pela autora com base em Jiang et al. (2021), Lögberg et al. (2017), Noh et al. (2020) e Rytter et al. (2019).

Tabela 7 – Propriedades texturais de catalisadores de cobalto investigados por diversos autores, nomeados em função da fração mássica de metal e promotores empregados, com (a), (b) e (c) sendo índices identificadores para diferentes materiais.

Catalisador	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Área superficial ⁶ ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Área superficial ⁷ ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{sup}}^{-1}$)	Tamanho de cristalito (nm)	Autor
6Co/ γ - Al_2O_3	9,6	0,44	181	196	-	Lögberg et al. (2017)
12Co/ γ - Al_2O_3	9,3	0,40	173	205	-	Lögberg et al. (2017)
12Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	8,9	0,38	172	204	-	Lögberg et al. (2017)
20Co/ γ - Al_2O_3	8,5	0,31	148	200	-	Lögberg et al. (2017)
6Co/ α - Al_2O_3	6,6	0,17	10,4	11,3	-	Lögberg et al. (2017)
12Co/ α - Al_2O_3	6,2	0,16	10,4	12,3	-	Lögberg et al. (2017)
20Co/ α - Al_2O_3	5,0	0,13	10,4	14,1	-	Lögberg et al. (2017)
6Co/ TiO_2	10,6	0,46	17,4	18,9	-	Lögberg et al. (2017)
12Co/ TiO_2	9,0	0,35	15,5	18,4	-	Lögberg et al. (2017)
20Co/ TiO_2	11,1	0,38	13,7	18,5	-	Lögberg et al. (2017)
30Co/ TiO_2	9,1	0,29	12,7	20,8	-	Lögberg et al. (2017)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	5,7	0,28	168	-	8,4	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	6,1	0,31	175	-	8,0	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	7,1	0,30	143	-	8,3	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	7,9	0,34	165	-	8,6	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	7,9	0,19	86	-	9,7	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	8,1	0,24	112	-	8,5	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	8,2	0,30	136	-	9,5	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	10,2	0,47	169	-	8,6	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	10,4	0,61	192	-	9,1	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	11,6	0,51	149	-	10,2	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	11,6	0,50	148	-	9,5	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	18,3	0,62	123	-	11,3	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	23,7	0,57	92	-	12,6	Rytter et al. (2018)
20Co0,5Re/ γ - Al_2O_3	-	-	149	-	12,3	Rytter et al. (2019)
20Co0,5Re/ α - Al_2O_3 ^(a)	-	-	23,5	-	19,0	Rytter et al. (2019)
20Co0,5Re/ α - Al_2O_3 ^(b)	-	-	15,3	-	22,5	Rytter et al. (2019)
12Co0,5Re/ α - Al_2O_3 ^(c)	-	-	17,8	-	20,5	Rytter et al. (2019)
Ru-Co/ Al_2O_3	7,5	0,31	167,8	-	9,6	Noh et al. (2020)
Ru-Co/5SiC- Al_2O_3	8,3	0,30	144,4	-	10,3	Noh et al. (2020)
Ru-Co/15SiC- Al_2O_3	7,8	0,27	137,1	-	13,8	Noh et al. (2020)
Ru-Co/25SiC- Al_2O_3	8,5	0,23	109,4	-	15,7	Noh et al. (2020)
Ru/Co/ Al_2O_3 (sintetizado)	11,8	0,24	81	-	15,3	Hong et al. (2018)
Ru/Co/ Al_2O_3 (ativado)	12,8	0,30	94	-	4,6	Hong et al. (2018)

Fonte: Elaborado pela autora com base em Lögberg et al. (2017), Hong et al. (2018), Noh et al. (2020) e Rytter et al. (2019).

Comparando-se os suportes tradicionais, observa-se que γ - Al_2O_3 , avaliado por Jiang et al. (2021) e Lögberg et al. (2017), tem os menores diâmetros de poros (81 e 10,4 nm) e as maiores áreas superficiais (208,9 e 193 m^2g^{-1}), enquanto TiO_2 apresenta maior diâmetro de poro (193 nm) e α - Al_2O_3 menores volume de poro e área superficial (0,21 cm^3g^{-1} e 11,7 m^2g^{-1}). Apesar de os suportes de carbono

⁶ Área superficial por grama de catalisador.

⁷ Área superficial por grama de suporte.

apresentarem área superficial bem maior, de 339,6 a 1568,2 m^2g^{-1} , quando comparados aos óxidos, têm diâmetro e volume de poros relativamente pequenos, de aproximadamente 2 nm e 0,17-0,88 cm^3g^{-1} .

Analisando-se as Tabelas 6 e 7, observa-se que a introdução de Co_3O_4 nos suportes de alumina estudados por Lögberg et al. (2017) diminui a área superficial por grama de catalisador em no máximo 45 $\text{m}^2\text{g}_{\text{sup}}^{-1}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 1,3 $\text{m}^2\text{g}_{\text{sup}}^{-1}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, a área superficial por grama de catalisador indica um ligeiro aumento de 12 $\text{m}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e 2,4 $\text{m}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esses resultados podem sugerir, segundo os autores, que não há bloqueio de poros pela adição de Co_3O_4 . O aumento da carga de metal de zero a 20% em massa reduz o volume de poros em 0,19 cm^3g^{-1} para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 0,08 cm^3g^{-1} para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo os autores, a diminuição em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atende o esperado, desviando ligeiramente a maior para 20Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que sugere algum grau de bloqueio de poros nesse catalisador. Em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por outro lado, Lögberg e coautores (2017) afirmam que a perda é menor que o esperado, sugerindo que houve deposição de Co na superfície externa do suporte, formando uma camada porosa, sem bloquear os poros da alumina. Quando adicionado ao TiO_2 , Co_3O_4 atua como aglutinante, modificando a estrutura do suporte e tornando o material mais compacto, o que justifica a queda da área superficial (para 30Co/ TiO_2 , de 13,4 $\text{m}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) e volume de poros (para 30Co/ TiO_2 , de 0,97 cm^3g^{-1}) (Lögberg et al., 2017). Rytter et al. (2018) observaram um aumento no tamanho das partículas de Co à medida que o diâmetro de poro se torna maior. A distribuição de tamanho de poros para os catalisadores investigados por estes autores é variada; para poros largos e bimodais, isto é, com conjuntos distintos de tamanhos de poros, o cobalto é preferencialmente depositado nos poros maiores pelo método de impregnação por umidade incipiente.

As caracterizações realizadas por Noh et al. (2020) revelaram mesoporos maiores que 2 nm e a diminuição da área superficial, diâmetro médio dos poros e no volume total de poros com 15% em peso de Co foi atribuída a impregnação de Co nos poros da alumina. Além disso, a análise de $\text{H}_2\text{-TPR}$ revelou aumento da fase Co_3O_4 em relação a CoAl_2O_4 com a maior presença de SiC no catalisador, indicando que o carboneto de silício reduz a interação entre Co e a alumina do suporte.

4.3.2 Testes catalíticos

Os catalisadores de Jiang et al. (2021) foram avaliados na reação de FT a

260°C e 5 bar por 10h, com razão molar de H₂/CO igual a dois. Lögberg et al. (2017) e Rytter et al. (2018, 2019) realizaram as reações a 210°C, 20 bar e H₂/CO = 2,1 em reatores de leito fixo. Rytter e coautores utilizaram vapor de água na alimentação do reator de forma intervalada em dois níveis de concentração (4,25 bar e 7,06 bar) para investigar a relação entre estrutura de poros, tamanho da partícula de Co e seletividade. A Tabela 8 condensa os resultados obtidos por parte dos autores.

Tabela 8 – Efeito do suporte na performance de catalisadores de cobalto, de acordo com diferentes estudos relatados na literatura.

Catalisador	H ₂ /CO	Conversão de CO (%)	Seletividade ⁸ (%)					O/P ⁹	$\alpha_{C_{2+}}$	Autor
			CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄ ⁰	C ₂₋₄ ⁻	C ₅₊			
30Co10Mn0,4Na/CS	2	9,2	19,4	7,1	3,7	27,1	62,1	7,33	-	Jiang et al., 2021
30Co10Mn0,4Na/AC-1	2	18,5	17,3	12,2	4,8	25,4	57,7	5,33	-	Jiang et al., 2021
30Co10Mn0,4Na/AC-2	2	73,8	22,2	14,2	11,6	16,8	57,4	1,45	-	Jiang et al., 2021
30Co10Mn0,4Na/SiO ₂	2	79,9	9,9	12,9	6,8	5,2	75,1	0,83	-	Jiang et al., 2021
30Co10Mn0,4Na/ γ -Al ₂ O ₃	2	59,5	5,7	20,1	9,8	6,0	64,1	0,62	-	Jiang et al., 2021
6Co/ γ -Al ₂ O ₃	2,1	16,8	-	10,3	-	-	79,3	2,13	0,874	Lögberg et al., 2017
8Co/ γ -Al ₂ O ₃	2,1	18,0	-	10,2	-	-	79,1	2,18	0,872	Lögberg et al., 2017
12Co/ γ -Al ₂ O ₃	2,1	14,6	-	10,0	-	-	79,0	2,20	0,870	Lögberg et al., 2017
12Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃	2,1	30,3	-	10,0	-	-	80,3	2,05	0,897	Lögberg et al., 2017
12Co0,15B/ γ -Al ₂ O ₃	2,1	19,4	-	9,4	-	-	82,0	2,30	0,888	Lögberg et al., 2017
20Co/ γ -Al ₂ O ₃	2,1	33,6	-	10,4	-	-	79,2	2,00	0,874	Lögberg et al., 2017
4Co/ α -Al ₂ O ₃	2,1	11,6	-	8,7	-	-	85,2	1,89	0,906	Lögberg et al., 2017
6Co/ α -Al ₂ O ₃	2,1	12,8	-	8,4	-	-	84,7	1,79	0,901	Lögberg et al., 2017
12Co/ α -Al ₂ O ₃	2,1	13,7	-	8,8	-	-	84,3	1,41	0,900	Lögberg et al., 2017
12Co0,5Re/ α -Al ₂ O ₃	2,1	16,4	-	8,9	-	-	85,1	1,48	0,907	Lögberg et al., 2017
20Co/ α -Al ₂ O ₃	2,1	7,8	-	9,3	-	-	81,7	1,60	0,884	Lögberg et al., 2017
4Co/TiO ₂	2,1	11,8	-	8,0	-	-	83,9	2,12	0,891	Lögberg et al., 2017
6Co/TiO ₂	2,1	15,9	-	8,3	-	-	84,1	2,08	0,895	Lögberg et al., 2017
12Co/TiO ₂	2,1	14,7	-	8,2	-	-	84,8	1,98	0,899	Lögberg et al., 2017
12Co0,5Re/TiO ₂	2,1	23,1	-	7,4	-	-	87,3	2,13	0,914	Lögberg et al., 2017
12Co0,44B/TiO ₂	2,1	14,3	-	8,3	-	-	84,9	2,01	0,901	Lögberg et al., 2017
12Co0,15B/TiO ₂	2,1	15,5	-	7,5	-	-	87,1	1,78	0,914	Lögberg et al., 2017
20Co/TiO ₂	2,1	16,3	-	7,4	-	-	87,1	2,14	0,913	Lögberg et al., 2017
30Co/TiO ₂	2,1	15,0	-	6,5	-	-	87,9	2,77	0,913	Lögberg et al., 2017
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	2,1	-	-	-	-	-	82,2	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽²⁾	2,1	-	-	-	-	-	83,1	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽³⁾	2,1	-	-	-	-	-	83,9	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽⁴⁾	2,1	-	-	-	-	-	81,1	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽⁵⁾	2,1	-	-	-	-	-	85,3	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽⁶⁾	2,1	-	-	-	-	-	84,4	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽⁷⁾	2,1	-	-	-	-	-	86,9	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽⁸⁾	2,1	-	-	-	-	-	84,1	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽⁹⁾	2,1	-	-	-	-	-	84,1	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽¹⁰⁾	2,1	-	-	-	-	-	85,8	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽¹¹⁾	2,1	-	-	-	-	-	87,3	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽¹²⁾	2,1	-	-	-	-	-	89,9	-	-	Rytter et al., 2018
20Co0,5Re/ γ -Al ₂ O ₃ ⁽¹³⁾	2,1	-	-	-	-	-	86,5	-	-	Rytter et al., 2018

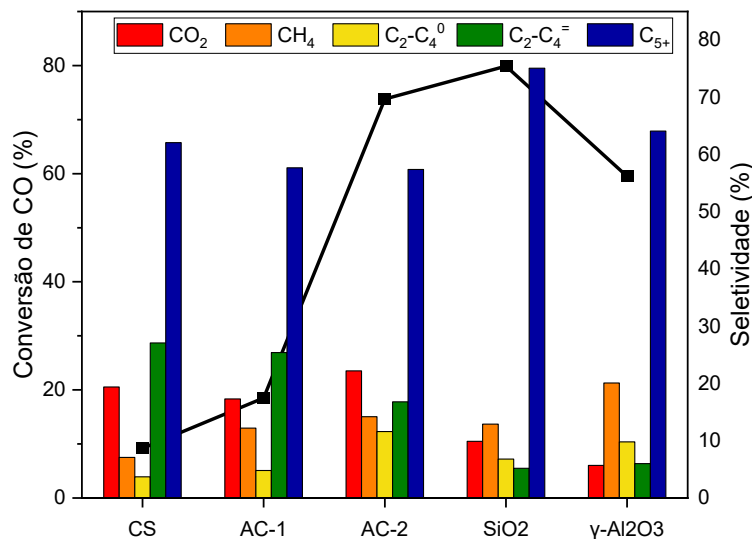
Fonte: Elaborado pela autora com base em Jiang et al. (2021), Lögberg et al. (2017) e Rytter et al. (2018).

⁸ Para Lögberg et al. (2017), a seletividade é obtida através de uma interpolação e/ou extrapolação linear dos dados experimentais para conversão de 40% de CO.

⁹ Para Lögberg et al. (2017), a razão O/P refere-se a carbonos C₃ para conversão de 40% de CO.

A Figura 11 apresenta um gráfico com os resultados obtidos por Jiang et al. (2021). Para os suportes à base de carbono, mesmo com o aumento da conversão de CO de 9,2% (30Co10Mn0,4Na/CS) para 73,8% (30Co10Mn0,4Na/AC-2), a seletividade para CO₂ se mantém próxima a 20%, variando um máximo de 2,8%. Esse resultado pode estar relacionado às propriedades texturais: diâmetro e volume de poros e área superficial pequenos implicam em baixa eficiência de impregnação e, conseqüentemente, baixa dispersão de Co e atividade do catalisador, como é observado para CS (2 nm, 0,17 cm³g⁻¹ e 339,6 m²g⁻¹); o aumento dessas propriedades melhora a dispersão do metal ativo e, assim, a atividade do catalisador, de forma que AC-2, com volume de poros de 0,88 cm³g⁻¹ e área superficial de 1568,2 m²g⁻¹, alcançou 73,8% de conversão de CO. Além disso, essa pequena variação da seletividade para CO₂ indica que a sua formação não depende da conversão de CO, mas do deslocamento do equilíbrio da reação de WGS pela presença de vapor d'água na alimentação do reator (Jiang et al., 2021). Já a seletividade para olefinas leves depende fortemente das reações secundárias e do perfil de difusão do gás de síntese nos poros do catalisador.

Figura 11 – Efeito do suporte na performance de catalisadores de cobalto por Jiang et al. (2021).



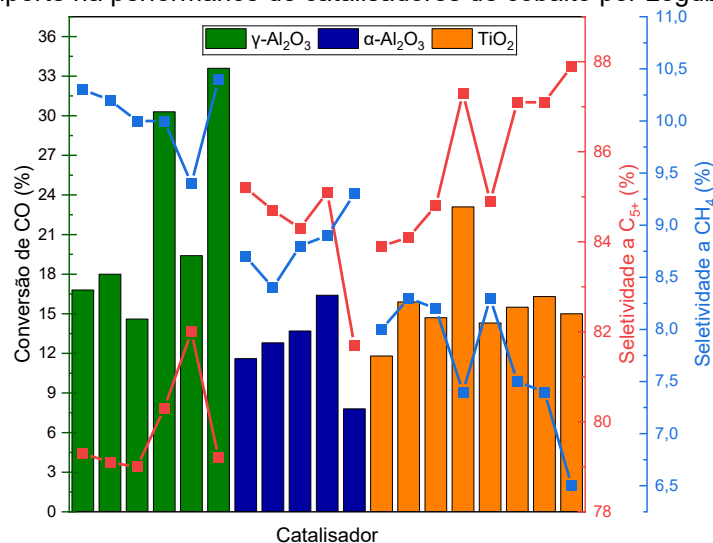
Fonte: Elaborado pela autora com base em Jiang et al. (2021).

Os catalisadores suportados em sílica e alumina sintetizados por Jiang et al. (2021) alcançaram 79,9 e 59,5% de conversão, tendo essa alta atividade atribuída ao maior diâmetro (251 e 8,1 nm) e volume de poros (1,17 e 0,42 cm³g⁻¹). Os autores atribuem a menor atividade observada para Al₂O₃ a interação tipicamente mais forte entre Co e γ-Al₂O₃. Os catalisadores suportados em óxidos apresentaram

seletividades a CO₂ e olefinas bem menores que os suportes de carbono, chegando em até 5,7% e 5,2%, respectivamente, sugerindo que Na e Mn não têm efeito promocional óbvio sobre os catalisadores de cobalto suportados em óxidos com forte interação metal-suporte.

A Figura 12 apresenta de forma visual os resultados obtidos por Lögberg et al. (2017). Os autores concluem que, além do tipo de suporte empregado e da distribuição de partículas, outras variáveis, como microestrutura, ambiente de reação, dispersão, redutibilidade e área superficial também devem ser controladas para alcançar alta conversão com maior rendimento em frações médias. Os resultados apresentados pela Tabela 8 demonstram que α -Al₂O₃ e TiO₂ apresentaram maior seletividade a C₅₊ (valores máximos de 85,2 e 87,9%) e menor produção de metano (valores mínimos de 8,4 e 6,5%), possivelmente por apresentarem maiores diâmetros de poros (720 e 193 nm) em relação a γ -Al₂O₃ (10,4 nm), facilitando a difusão. Segundo os autores, além de estar associado a uma maior atividade dos sítios catalíticos, um aumento na seletividade para C₅₊ pode ser relacionado à maior concentração de monômeros na superfície das partículas de Co, o que favorece o crescimento de cadeia e diminui a seletividade para metano. A menor seletividade para partículas de Co pequenas (< 15 nm) suportadas em titânia se deve à forte interação metal-suporte, que estabiliza o material e facilita a formação de metano. Os autores concluem que não há correlação geral entre seletividade C₅₊ e a probabilidade de crescimento de cadeia (α), mas correlações individuais para cada material de suporte.

Figura 12 – Efeito do suporte na performance de catalisadores de cobalto por Lögberg et al. (2017).

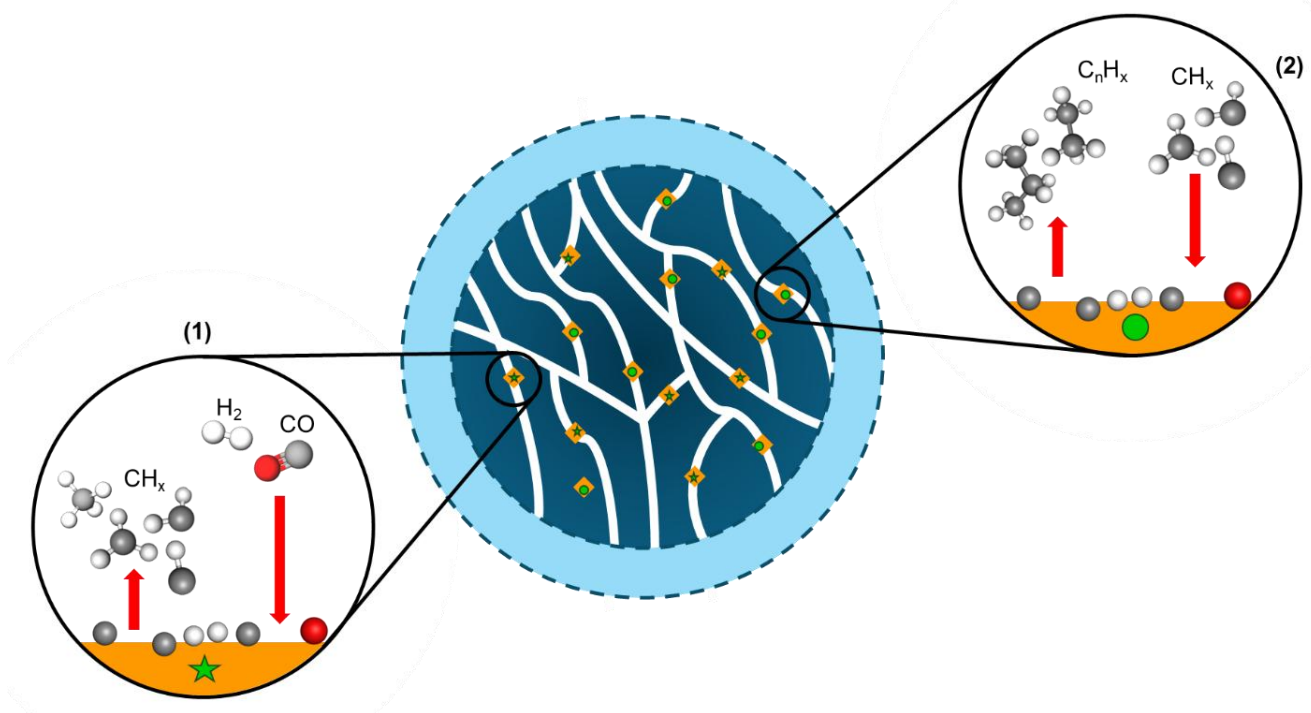


Fonte: Elaborado pela autora com base em Lögberg et al. (2017).

A adição de promotores, rênio (Re) e boro (B) melhora a seletividade à hidrocarbonetos de cadeia longa em até 3%, aumentando a atividade dos sítios ativos e a probabilidade de crescimento de cadeia (com ganho de até 0,018). A adição de Re gera maior impacto para o suporte de titânia, no qual a seletividade aumenta de 84,8% para 87,3% e α de 0,899 para 0,914, indicando que o promotor aumenta a dispersão de fase ativa, além de estimular a redução do óxido de cobalto. Da mesma forma, a adição de boro aparenta melhorar a dispersão de Co, tendo em vista o aumento da seletividade de 79 para 82% no catalisador suportado em γ -Al₂O₃.

Para Lögdberg et al. (2017), a formação de metano é governada por um mecanismo distinto do crescimento de cadeia. Conforme esquematizado na Figura 13, os autores propõem a existência de um reservatório de carbono (do inglês, *carbon pool*) comum a dois mecanismos de reação, isto é, dois tipos de sítios ativos: um responsável pela produção de monômeros (1), ligados à formação de metano, e outro dedicado ao crescimento de cadeia (2).

Figura 13 – Esquema ilustrativo do mecanismo de reservatório de carbono.

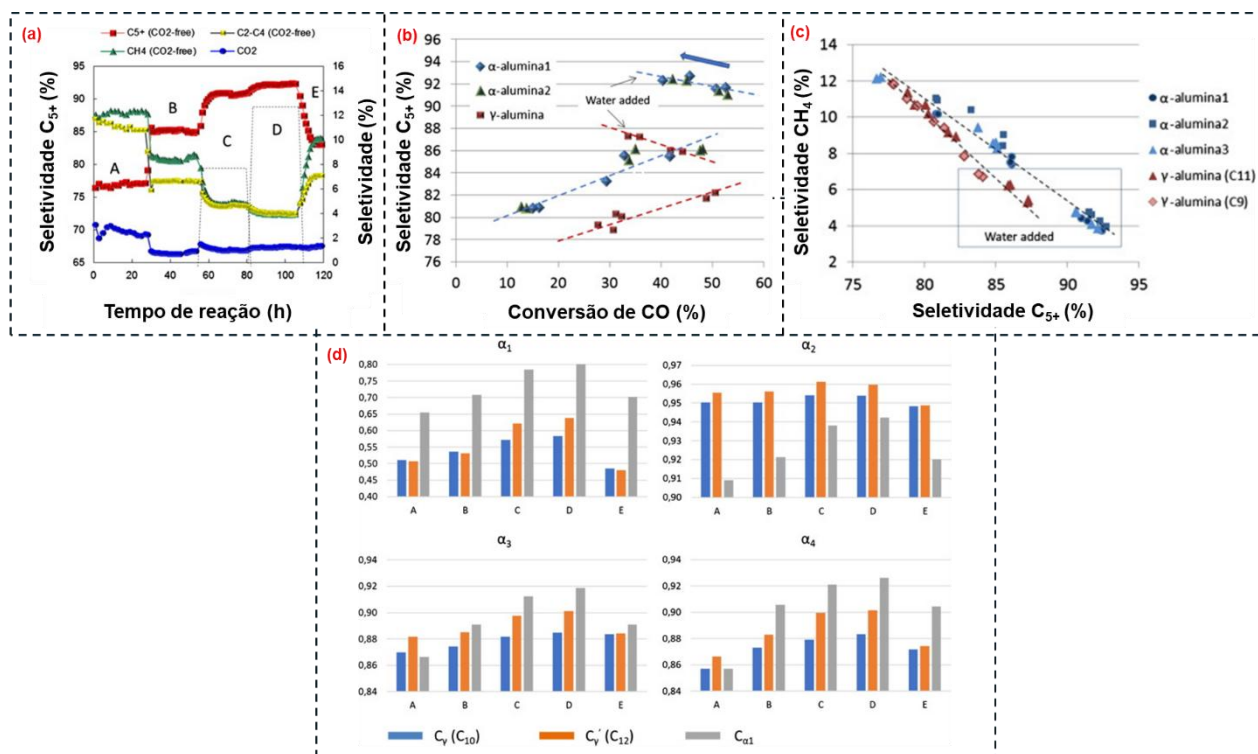


Fonte: Elaborado pela autora.

Rytter et al. (2018, 2019) correlacionaram diâmetro médio de poro, tamanho de cristalito de Co, seletividade e probabilidade de crescimento de cadeia. Para γ -Al₂O₃, catalisadores com ampla distribuição de tamanho de poros apresentaram queda de atividade na presença de vapor d'água pela difusão limitada e pelo fato de que poros estreitos são mais suscetíveis à condensação. De fato, os autores

concluem que a atividade dos catalisadores tende a aumentar para maiores diâmetros de poro e que isso pode estar associado à sua maior tendência de condensação de água, embora faltem dados experimentais. Para catalisadores híbridos, Rytter et al. (2018, 2019) especulam que “as partículas de cobalto em poros preenchidos com água sejam, na verdade, menos propensas à desativação, pois estão parcialmente isentas da reação de FT e menos expostas ao aquecimento local”. A Figura 14 reúne alguns resultados obtidos por Rytter et al. (2019).

Figura 14 – Seletividade a C_{5+} em função do (a) tempo de reação e (b) da conversão de CO; (c) seletividade a metano em função da seletividade a C_{5+} ; (d) probabilidades de crescimento de cadeia obtidos por Rytter et al. (2019).



Fonte: Adaptado de Rytter et al. (2019).

Os catalisadores suportados em α -Al₂O₃ apresentaram maiores seletividades a C_{5+} (entre 80 e 86%) que γ -Al₂O₃ (entre 78 e 92%) devido à menor interação Co-suporte e à menor quantidade de defeitos sobre a superfície de Co, aliados à distribuição mais regular dos cristais da α -alumina (Rytter et al., 2019). A tendência de aumento da probabilidade de crescimento de cadeia e redução da formação de metano, observadas nos itens (c) e (d) da Figura 11, se devem à menor concentração de hidrogênio na superfície de Co, o que promove o acoplamento de espécies CH_x no início da cadeia, aumenta a seletividade e corrobora com o modelo de *carbon pool* proposto por Lögdberg et al. (2017).

Os gráficos contam, ainda, com destaques para os resultados na presença de

água. Sua adição aumentou a seletividade para C₅₊, com efeito proeminente para α-Al₂O₃, que ficou entre 90 e 94%, mas também teve impacto positivo para γ-Al₂O₃ que aumentou até a faixa de 84 a 88%. Segundo os autores, a água tem papel na ativação de CO, aumentando-a ao fornecer hidrogênio ao átomo de oxigênio. Essa maior taxa de dissociação de CO, desloca o equilíbrio do mecanismo de *carbon pool* para uma maior taxa de crescimento de cadeia, o que justifica o aumento de seletividade observado. Porém, água em excesso pode induzir e acelerar a desativação do catalisador por: oxidação, já que a água age como agente oxidante, oxidando Co a CoO ou Co₃O₄; sinterização, pois água em excesso pode aglomerar as partículas, diminuindo a área superficial e, conseqüentemente a atividade e estabilidade do catalisador; e formação de aluminatos, através da reação entre Co com o suporte, favorecida pela presença de vapor d'água. Jiang et al. (2021) investigaram, ainda, o efeito dos promotores na performance catalítica de catalisadores à base de Co suportados em AC-2 e sílica. Os estudos foram novamente realizados a 260°C e 5 bar, empregando razão H₂/CO igual a 0,5. Os resultados destas investigações foram compilados na Tabela 9.

Tabela 9 – Efeito do promotor e da razão H₂/CO na performance de catalisadores a base de cobalto em diferentes suportes por Jiang et al. (2021).

Catalisador	H ₂ /CO	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)					O/P
			CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄ ⁰	C ₂₋₄ ⁼	C ₅₊	
30Co/AC-2	0,5	18,2	14,3	16,4	6,3	11,8	65,6	1,88
30Co0,4Na/AC-2	0,5	16,9	22,1	12,0	4,0	14,1	69,9	3,57
30Co10Mn/AC-2	0,5	13,8	6,0	6,7	3,2	17,0	73,1	5,36
30Co10Mn0,4Na/AC-2	0,5	11,9	23,5	9,3	4,3	33,3	53,2	7,85
30Co/AC-2	2,0	100,0	23,2	54,4	20,7	0,0	24,0	0,0
30Co0,4Na/AC-2	2,0	98,7	27,1	49,9	15,3	0,7	34,1	0,05
30Co10Mn/AC-2	2,0	83,3	7,1	15,3	12,6	8,1	63,9	0,64
30Co10Mn0,4Na/AC-2	2,0	73,8	22,2	14,2	11,6	16,8	57,4	1,45
30Co/SiO ₂	0,5	16,0	7,3	11,9	2,5	11,3	74,3	4,52
30Co0,4Na/SiO ₂	0,5	5,2	9,9	3,2	1,0	10,0	85,9	10,36
30Co10Mn/SiO ₂	0,5	13,1	6,4	8,4	1,8	11,4	78,4	6,35
30Co10Mn0,4Na/SiO ₂	0,5	12,8	8,3	2,9	0,7	6,7	89,6	9,00
30Co/SiO ₂	2,0	74,5	8,5	33,1	17,7	3,0	46,2	0,17
30Co0,4Na/SiO ₂	2,0	26,0	5,9	9,2	3,4	14,0	73,4	4,07
30Co10Mn/SiO ₂	2,0	80,0	7,1	19,7	11,0	6,0	63,3	0,55
30Co10Mn0,4Na/SiO ₂	2,0	79,9	9,9	12,9	6,8	5,2	75,1	0,77

Fonte: Elaborado pela autora com base em Jiang et al. (2021).

O efeito de Na é mais perceptível nos catalisadores suportados em sílica: observa-se redução significativa da atividade catalítica, da seletividade para metano e aumento da formação de hidrocarbonetos pesados (C₅₊). Mn, por outro lado,

promove forte supressão da formação de metano nos catalisadores suportados em carbono, com redução da atividade catalítica em ambos os suportes. Para a seletividade para CO₂, têm-se efeitos opostos: Na favorece sua formação, enquanto Mn a inibe, o que é facilmente observado para os catalisadores suportados em carbono. A combinação dos dois promotores aumenta a formação de olefinas leves para o suporte de carbono, efeito não observado no suporte de sílica. Esses comportamentos mantêm-se mesmo em razão H₂/CO mais elevada (2,0), indicando tendência consistente. Os resultados de Pedersen et al. (2018) corroboram com Jiang et al. (2021): em relação ao Co, os catalisadores de Co/Al₂O₃ promovidos com Mn apresentaram maior atividade e seletividade para C₂+, com menor produção de CH₄, independentemente do método de preparação (co-impregnação ou impregnação sequencial).

A redução de Co ocorre em duas etapas: de Co₃O₄ para CoO e, em seguida, de CoO para Co (Jiang et al., 2021; Lögdberg et al., 2017), conforme apresentado nas Equações 7 e 8. As análises de H₂-TPR realizadas por Jiang e coautores indicaram que ambos os promotores suprimem a redução de cobalto, embora a extensão da supressão varie nos dois tipos de suporte avaliados, tendo em vista que a interação metal-suporte é mais forte para sílica que para carbono. Os autores ainda concluem que a forte interação entre o óxido de cobalto e o suporte de sílica pode reduzir notavelmente a quantidade de sítios metálicos de Co após o tratamento de redução. Lögdberg et al. (2017) concluíram que a redutibilidade do Co também é afetada pelo tipo de suporte utilizado e o grau de dispersão metálica: γ-Al₂O₃ favorece uma redução mais completa e a formação mais eficiente de Co metálico, enquanto TiO₂ limita a redução, possivelmente devido à interação metal-suporte mais forte, gerando fases mistas, como apontado por Jiang et al. (2021) no caso de SiO₂.



Segundo Jiang et al. (2021), Pedersen et al. (2018) e conforme também discutido para os catalisadores à base de ferro, Mn reduz a densidade eletrônica do átomo de Co, aumenta a energia de adsorção de CO e intermediários, facilitando sua dissociação, a formação de fases carburizadas (como Co₂C) e inibindo a terminação por hidrogenação. Embora os carbonetos de Co estejam frequentemente associados à redução da atividade catalítica, os autores identificaram melhora na dissociação de

CO e supressão da reação de Boudouard, o que gerou queda da formação de subprodutos indesejados (CO_2 e CH_4), aumento da seletividade a olefinas leves e da probabilidade de crescimento de cadeia, já que favorece o acoplamento C–C. O promotor em questão ainda reduz a adsorção e dissociação de H_2 , o que diminui a razão H^*/C^* na superfície do catalisador, inibindo a hidrogenação e favorecendo a obtenção de olefinas. O efeito de Mn é mais perceptível em suportes de carbono, tendo em vista a interação metal-suporte mais fraca; em suportes de sílica, a redução CoO/Co é limitada, atenuando o efeito do promotor.

Na também promove a adsorção de CO e suprime a redução de Co, mas, diferentemente do manganês, não forma Co_2C . Análises de DRX demonstraram a presença apenas da fase metálica de Co em ambos os suportes para esse promotor. O aumento da seletividade para CO_2 indica que Na favorece a adsorção não dissociativa de CO, isto é, promove a reação de Boudouard entre CO não dissociado e átomos de oxigênio possivelmente provenientes da dissociação parcial do reagente (Jiang et al., 2021). A menor quantidade de sítios ativos, resultante da supressão da redução de Co, associada à adsorção não dissociativa de CO geram a menor conversão observada para esse promotor. Apesar disso, Na diminui a seletividade para metano e aumenta a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa, em especial nos catalisadores suportados em sílica. Na presença de ambos os promotores, os efeitos de Mn sobressaem, tendo em vista a formação de fases mistas Mn-Co, como observado para Fe-Mn.

Nos catalisadores suportados em AC-2, a conversão de CO cresce com a maior razão H_2/CO devido ao aumento da quantidade de hidrogênio disponível para remover carbono dissociado, o que reduz a seletividade a olefinas leves e, por conseguinte, aumenta para metano, CO_2 e parafinas leves. A seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa também é ligeiramente reduzida. SiO_2 apresenta o mesmo padrão, com diminuição da seletividade a olefinas e C_{5+} à medida que a razão H_2/CO é aumentada. Análises de DRX indicaram que a menor presença de H_2 favorece a formação de carbonetos nos catalisadores suportados em AC-2, enquanto nos suportes de sílica permanecem as fases CoO e Co metálico, sem formação de Co_2C devido à forte interação metal-suporte, que inibe a redução e carburização. Dessa forma, a baixa razão H_2/CO associada à capacidade de Mn em promover a dissociação de CO favorece a formação de carbonetos e aumenta a seletividade a olefinas; em suportes de sílica, a fase ativa não se altera, favorecendo a

probabilidade de crescimento de cadeia e a obtenção de hidrocarbonetos de cadeia longa. Jiang et al. (2021) ainda avaliam o efeito da temperatura na performance dos catalisadores 30Co suportados em sílica e AC-2. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Efeito da temperatura na performance de catalisadores a base de cobalto em diferentes suportes por Jiang et al. (2021).

Catalisador	T (°C)	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)					O/P
			CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄ ^o	C ₂₋₄ ⁼	C ₅₊	
30Co/SiO ₂	220	34,0	0,5	10,2	4,3	3,7	81,7	0,86
	240	59,3	1,8	16,6	9,0	3,7	70,6	0,41
	260	74,5	8,5	33,1	17,7	3,0	46,2	0,17
30Co/AC-2	220	31,9	0,7	33,4	12,8	2,9	50,9	0,23
	240	61,0	3,2	40,1	15,3	2,3	42,4	0,15
	260	100,0	23,2	54,4	20,7	0,0	24,0	0,0

Fonte: Elaborado pela autora com base em Jiang et al. (2021).

O aumento da temperatura de 220 a 260°C eleva a conversão de CO pela maior taxa de dissociação e reação subsequentes, porém, por outro lado, intensifica a terminação e hidrogenólise das cadeias carbônicas, diminuindo a seletividade a C₅₊ e aumentando a formação de CH₄ e C₂-C₄. O aumento de CO₂ com a temperatura é atribuído, novamente, à intensificação da reação de WGS e Boudouard.

Avanços recentes mostraram que a aplicação de catalisadores híbridos é uma rota promissora para a produção direta de frações médias, como o querosene de avião, a partir de gás de síntese (Zhai et al., 2023). Zhai et al. (2023), Boymans et al. (2022) e Li et al. (2018) estudaram a performance de catalisadores hierárquicos em suportes como Beta e ZSM-5 na reação de FT. Catalisadores desse tipo combinam micro e mesoporos e têm sido amplamente estudados para integrar sistemas bifuncionais, onde a reação de FT ocorre simultaneamente com a isomerização ou craqueamento de frações pesadas como ceras (C₂₁₊) (Li et al., 2018).

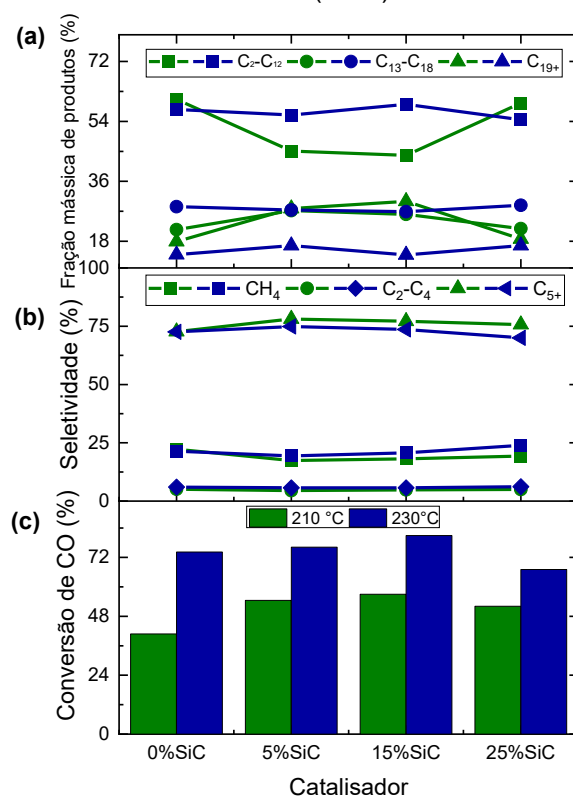
Noh et al. (2020) realizaram testes catalíticos a duas temperaturas (210°C e 230°C), 20 bar e razão H₂/CO igual a dois. Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Tabela 11 e na Figura 15.

Tabela 11 – Efeito do suporte e de Rutênio em catalisadores de cobalto sintetizados por Noh et al. (2020).

Catalisador	H ₂ /CO	Temperatura (°C)	Conversão de CO (%)	Conversão de CO ₂ (%)	Seletividade (%)			Fração mássica de produtos (%)			α
					CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₈	C ₁₉ +	
Ru-Co/Al ₂ O ₃	2	210	40,8	0	22,2	5,1	72,7	60,6	21,5	17,9	0,879
Ru-Co/5SiC-Al ₂ O ₃	2	210	54,5	0	17,4	4,5	78,1	45,1	27,2	27,8	0,915
Ru-Co/15SiC-Al ₂ O ₃	2	210	57,0	1,1	18,1	4,8	77,1	43,8	26,1	30,0	0,921
Ru-Co/25SiC-Al ₂ O ₃	2	210	52,1	0	19,3	5,0	75,7	59,5	21,8	18,7	0,877
Ru-Co/Al ₂ O ₃	2	230	74,2	5,3	21,4	6,0	72,6	57,6	28,4	14,0	0,822
Ru-Co/5SiC-Al ₂ O ₃	2	230	76,2	4,9	19,4	5,7	74,9	55,9	27,4	16,7	0,838
Ru-Co/15SiC-Al ₂ O ₃	2	230	80,9	6,2	20,7	5,7	73,6	59,1	26,9	13,9	0,825
Ru-Co/25SiC-Al ₂ O ₃	2	230	67,1	2,4	23,9	6,2	70,0	54,5	28,8	16,7	0,834

Fonte: Elaborado pela autora com base em Noh et al. (2020).

Figura 15 – (a) frações mássicas de produtos, (b) seletividades e (c) conversão de CO obtidos por Noh et al. (2020).



Fonte: Elaborado pela autora com base em Noh et al. (2020).

Para 210°C, os catalisadores com SiC apresentaram um aumento médio de 14% na conversão de CO, atribuído ao aumento na condutividade térmica do catalisador, que também impacta positivamente a seletividade (queda para metano e aumento para C₅+) devido a melhora na remoção de calor do reator. Na presença de 5% de SiC, a seletividade para metano diminui em 4,8%, ao mesmo tempo que para C₅+ aumenta em 5,4%. Porém, a adição de carboneto de silício em excesso afeta negativamente o desempenho catalítico, como observado através da conversão de

CO, que diminuiu em 4,9% de Ru-Co/15SiC-Al₂O₃ para Ru-Co/25SiC-Al₂O₃. Até Ru-Co/15SiC-Al₂O₃, as análises por cromatografia indicaram que o aumento do teor de SiC diminui a fração de C₅-C₁₂, enquanto aumenta para C₁₃-C₁₈ e C₁₉₊, conforme observado também pelo aumento de α .

Quando comparados aos estudos em 210°C, os experimentos realizados a 230°C apresentaram aumento da conversão de CO e da produção de CO₂: para o catalisador Ru-Co/15SiC-Al₂O₃, a conversão de CO aumentou de 57,0 para 80,9%. O teor de SiC teve impactos similares para essa temperatura, aumentando a conversão de CO até Ru-Co/25SiC-Al₂O₃. Esse comportamento é atribuído ao enfraquecimento da interação metal-suporte-estrutura, o que leva a um aumento no tamanho dos cristalitos de Co, além do aumento da fração de hidrocarbonetos leves, que atingiu 23,9% para Ru-Co/25SiC-Al₂O₃ (Noh et al., 2020). Ru-Co/15SiC-Al₂O₃ apresentou os melhores resultados em ambas as temperaturas, com 57,0 e 80,9% de conversão de CO e 77,7 e 70% de seletividade para C₅₊.

Boymans et al. (2022) sintetizaram catalisadores híbridos (Co/H_{meso}ZSM-5, Co/H_{meso}BETA e Co/H_{meso}Y) utilizando suportes zeolíticos mesoporosos, preparados a partir da dessilicação de H-ZSM-5, H-BETA e H-Y. Li et al. (2018) também estudaram diversos catalisadores híbridos Co/H_{meso}Y com diferentes cátions (sódio, cério, lantânio, lítio e potássio). Zhai et al. (2023), por sua vez, sintetizaram catalisadores híbridos por meio dos métodos de fusão e impregnação, utilizando BETA como suporte zeolítico, preparado com tratamento ácido. O preparo por fusão envolveu o aquecimento de uma mistura de precursor metálico com zeólita BETA; a 80°C, o precursor de Co se funde, penetrando nos microporos da zeólita. Os estudos catalíticos foram realizados a 220/240°C e 20 bar em Boymans et al. (2022), 230°C/30 bar em Zhai et al. (2023) e 250°C/20 bar em Li et al. (2018). Os dois primeiros trabalhos empregaram razão molar de H₂/CO igual a dois, enquanto o último utilizou uma razão igual a um. As Tabelas 12 a 14 reúnem alguns dos principais resultados obtidos nestes estudos.

Tabela 12 – Performance de catalisadores hierárquicos investigados por Boymans et al. (2022).

Catalisador	Temperatura (°C)	Atividade ($mol_{CO} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$) $\times 10^2$	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)				
				CH ₄	C ₅ -C ₁₀	C ₈ -C ₁₆	C ₂₁₊	C _{8,iso} /C _{8,total}
Co+Ru/Al ₂ O ₃	220	2,8	50,3	10,9	20,4	36,7	23,4	6,1
Co/H-mesoZSM-5	220	1,0	17,8	16,8	28,8	35,5	9,5	74,1
Co/H-mesoBETA	220	1,1	19,2	14,7	46,8	33,5	3,5	64,7
Co/H-mesoY	220	1,9	35,3	11,5	21,3	33,0	22,1	21,4
Co+Ru/Al ₂ O ₃	240	6,1	55,5	16,2	23,4	37,6	11,1	12,1
Co/H-mesoZSM-5	240	2,7	24,9	16,3	51,1	30,4	2,4	94,0
Co/H-mesoBETA	240	3,6	32,8	14,7	42,9	41,0	3,7	67,4
Co/H-mesoY	240	4,5	41,4	17,7	28,1	39,5	9,6	21,3

Fonte: Elaborado pela autora com base em Boymans et al. (2022).

Tabela 13 – Performance de catalisadores hierárquicos estudados por Zhai et al. (2023), sintetizados por impregnação (IM) e fusão (MM).

Catalisador	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)					O/P
		CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₇	C ₈ -C ₁₆	C ₁₇₊	
1CB-IM	2,2	7,7	26,8	38,9	19,3	7,2	0,24
3CB-IM	8,4	7,0	23,0	38,0	24,5	7,5	0,21
5CB-IM	14,3	5,7	21,1	35,3	28,1	9,7	0,17
10CB-MM	34,6	4,2	14,0	31,2	40,2	10,4	0,12
10CB-IM	29,7	4,9	15,8	32,4	36,2	10,6	0,14

Fonte: Elaborado pela autora com base em Zhai et al. (2023).

Tabela 14 – Performance de catalisadores hierárquicos estudados por Li et al. (2018).

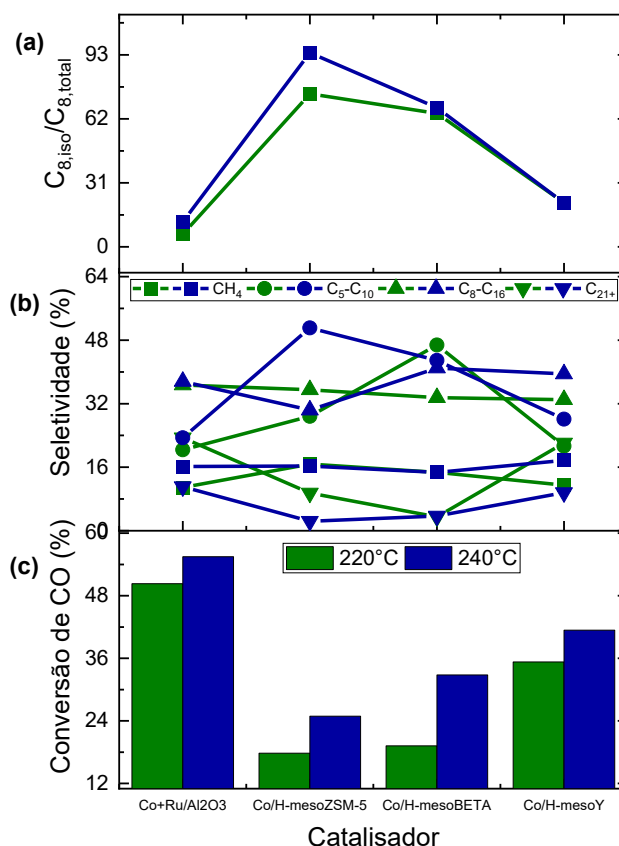
Catalisador	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)				C _{iso} /C _{total}	C _{olef} (%)	FTY ($mol_{CO} kg_{Co}^{-1} h^{-1}$)
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₂₀	C ₂₁₊			
Co/Y _{micro} -Na	36	14	9,4	71	6,1	0,8	26	119
Co/Y _{meso} -Na	32	11	5,4	72	12	0,7	24	106
Co/Y _{meso} -H	28	17	19	64	0	2,2	12	93
Co/Y _{meso} -Ce	34	11	6,6	82	0	2,3	18	112
Co/Y _{meso} -La	40	9,5	4,5	86	0	3,3	17	132
Co/Y _{meso} -Li	38	11	4,0	72	13	0,6	18	126
Co/Y _{meso} -K	30	12	3,9	74	10	0,4	19	99

Fonte: Elaborado pela autora com base em Li et al. (2018).

Segundo Boymans et al. (2022), o uso de zeólitas como suporte de catalisadores de Co na síntese de FT é frequentemente associado à alta produção de metano. De fato, para zeólitas microporosas, os autores obtêm altas seletividades a metano (22,7% para Co/H-Y e 50,7% para Co/H-ZSM-5), resultado direto de limitações de transferência de massa nos microporos e forte interação metal-suporte. Li et al. (2018) alcançou, para zeólita Y microporosa (Co/Y_{micro}-Na) alta seletividade (71%) para combustíveis líquidos; porém, a seletividade para produtos indesejados como metano e olefinas leves foi de 23,4%. O uso de catalisadores mesoporosos pode suprimir a formação de hidrocarbonetos leves indesejados e aumentar a seletividade a hidrocarbonetos pesados (Li et al., 2018). A Figura 16 apresenta de

forma visual os resultados obtidos por Boymans et al. (2022).

Figura 16 – (a) teor de isoparafinas, (b) seletividades e (c) conversão de CO obtidos por Boymans et al. (2022).



Fonte: Elaborado pela autora com base em Boymans et al. (2022).

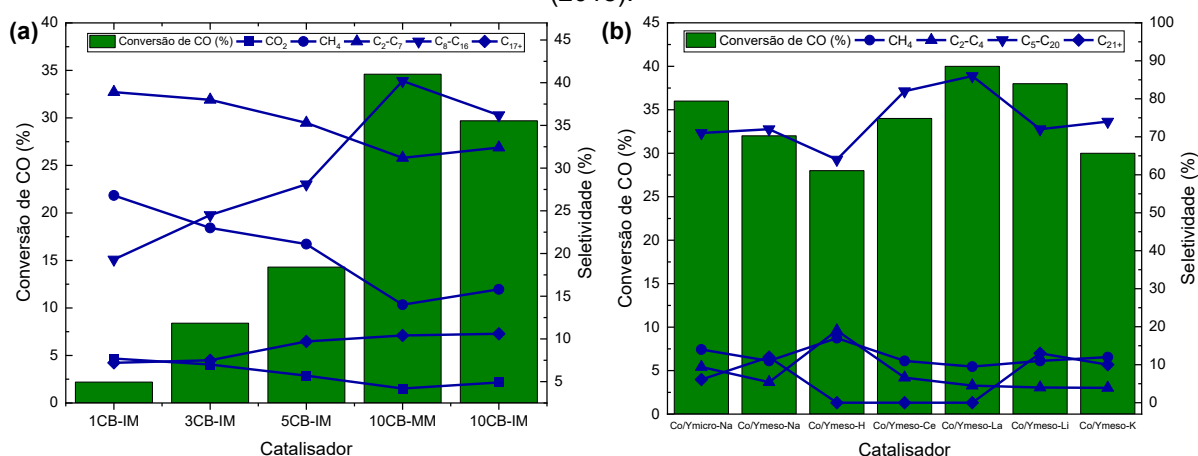
A estrutura hierárquica dos suportes mesoporosos obtida por Boymans et al. (2022) resultou em uma melhora da seletividade para hidrocarbonetos líquidos, conforme observado na Tabela 12, impulsionada pela maior acessibilidade dos sítios catalíticos e dispersão de Co. Em Co/H_{meso}-ZSM-5 a 240°C, por exemplo, a seletividade a C₅₊ foi de 83,9%. A presença de mesoporos aumenta a seletividade para hidrocarbonetos líquidos devido à menor produção de metano; para os autores, isso pode ter ocorrido devido à menor hidrogenação direta de CO e/ou maior transferência de massa nos poros, evitando hidrocraqueamento excessivo nos microporos. Cristais de Co com sítios ativos superficiais são muito ativos na hidrogenação e hidrogenólise de CO (Boymans et al., 2022).

Já o aumento da temperatura revelou o favorecimento de hidrocraqueamento moderado, aumentando a conversão na faixa C₅-C₁₆: em Co/H_{meso}ZSM-5, por exemplo, a seletividade para a faixa da gasolina alcançou 51,1% e, em Co/H_{meso}BETA, 41% dos produtos representou a faixa de combustíveis de aviação.

Segundo Boymans et al. (2023), o baixo ponto de congelamento do combustível de aviação implica na necessidade de uma razão de hidrocarbonetos ramificados (isoparafinas) por lineares maior que 1, uma vez que n-parafinas tem alto ponto de fusão. A razão calculada pelos autores revelou que Co/H_{meso}BETA, por exemplo, atenderia ao requisito, uma vez que atingiu uma razão de hidrocarbonetos ramificados por lineares igual a 2,1.

A acidez de Brønsted das zeólitas pode promover o hidrocraqueamento de hidrocarbonetos primários obtidos pela reação de FT, que migram para os microporos do suporte, onde ocorre a isomerização e craqueamento. Esse processo pode aumentar o rendimento a combustíveis líquidos, superando o limite da distribuição de ASF (Boymans et al., 2022; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Li et al., 2018; Zhai et al., 2023). Ainda de acordo com Li e coautores, a acidez excessiva resulta em baixa estabilidade do catalisador. Zhai et al. (2023) e Li et al. (2018) determinaram o teor e a força ácida dos catalisadores a partir de dessorção a temperatura programada de amônia. Tendo em vista que as zeólitas puras empregadas como suporte apresentaram alto teor de ácidos fortes, os autores realizaram um pré-tratamento com ácido nítrico para reduzi-lo, removendo o alumínio da estrutura e tornando-a nanocristalina, com acidez ajustada e poros hierárquicos para obtenção de hidrocarbonetos C₈₊. A Figura 17 apresenta um comparativo entre os resultados obtidos por Zhai et al. (2023) e Li et al. (2018).

Figura 17 – Resultados obtidos para catalisadores híbridos por (a) Zhai et al. (2023) e (b) Li et al. (2018).



Fonte: Elaborado pela autora com base em Zhai et al. (2023) e Li et al. (2018).

O aumento do teor de cobalto no material leva ao aumento do tamanho de partícula de Co (Zhai et al., 2023). Segundo os autores, esse aumento enfraquece a

interação metal-suporte, o que facilita a redução da zeólita, diminuindo gradualmente a quantidade de ácidos fortes enquanto o teor de ácidos médios aumenta; essa alteração de acidez inibe o craqueamento catalítico, o que favorece a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa. Além disso, maiores concentrações de Co reduzem o teor de ácidos fortes do catalisador (devido à interação entre Co e os sítios ácidos) o que inibe o craqueamento e direciona a distribuição de produtos para frações com maior número de carbonos. De fato, de 1CB-IM para 10CB-IM, a conversão de CO aumenta de 2,2% para 29,7%; a seletividade para C₈₊ aumenta de 26,5% para 46,8%, enquanto a seletividade para CO₂, CH₄ e C₂-C₇ cai de 73,4% para 53,1%. A baixa conversão de CO para 1CB-IM é relacionada, pelos autores, ao baixo teor de Co, fase ativa para iniciar a hidrogenação; já a redução na razão O/P com o aumento da conversão de CO se deve ao aumento da hidrogenação de olefinas pela maior concentração de centros ativos no catalisador. A amostra 10CB-MM preparada por método de fusão apresentou a maior seletividade a C₈-C₁₆, 40,2%.

Dentre os resultados de Li et al. (2018), merecem destaque os catalisadores Co/Y_{meso}-Ce e Co/Y_{meso}-La, que obtiveram alta seletividade a hidrocarbonetos C₅-C₂₀ (82% e 86%), além das maiores seletividades a gasolina (74%) e combustível de aviação (72%). Esses catalisadores apresentaram acidez de Brønsted moderada, atribuída à hidrólise parcial dos cátions, enquanto Co/Y_{micro}-Na e Co/Y_{meso}-K não tiveram acidez identificada. Co/Y_{meso}-H apresentou alta acidez de Brønsted, o que levou ao alto hidrocraqueamento notado pela alta seletividade a metano e olefinas leves (17 e 19%, respectivamente). Co/Y_{micro}-Na e Co/Y_{meso}-Na apresentaram graus de redução, dispersão e tamanho de partícula de Co semelhantes, mas a distribuição de produtos revelou maior seletividade a hidrocarbonetos pesados para o catalisador mesoporoso (84,0% contra 77,1%).

Além do combustível de aviação, o aumento do teor de iso-parafinas também é benéfico para a octanagem da gasolina (Li et al., 2018). Embora a razão C_{iso}/C_n de Co/Y_{meso}-Ce ainda possa ser otimizada, o resultado obtido (2,3) já representa uma gasolina com índice de octanagem de 80, valor, segundo os autores, superior aos catalisadores de Co tradicionalmente empregados na síntese de FT. Co/Y_{meso}-K obteve a maior seletividade para diesel (58%), que revelou índice de cetano, densidade e teor de enxofre satisfatórios e similares ao combustível comercializado atualmente (Li et al., 2018). Para concluir, os autores também fazem uma contribuição acerca do modelo ASF, previamente discutido em outros tópicos: a

distribuição de produtos obtidos por catalisadores bifuncionais desvia da ASF tradicional pela sua capacidade de catalisar a quebra da ligação C-C, isto é, pela ocorrência do craqueamento. Tendo isso em vista, Li et al. (2018) propõem a construção de uma distribuição de produtos que emprega, além de α , o grau de craqueamento (β). Os resultados de Li et al. (2018), bem como dos demais autores avaliados, comprovam a importância das propriedades ácidas, dispersão de Co e porosidade na atividade e probabilidade de crescimento de cadeia dos catalisadores, além de impactar a isomerização e craqueamento. O ajuste dessas propriedades possibilita a obtenção de combustíveis líquidos através de processos altamente seletivos, que superam rotas tradicionais, não demandam etapas adicionais de refino, e abrem horizontes para a continuidade da pesquisa acerca de catalisadores híbridos.

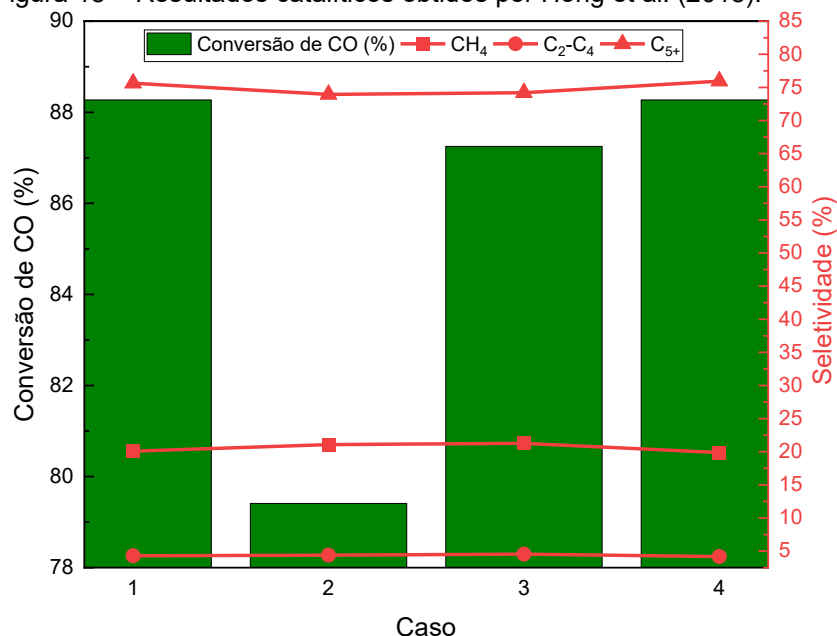
Os estudos reacionais realizados por Hong et al. (2018) foram em um reator de leito fixo a 200°C e 20 bar, empregando razão H₂/CO igual a dois. Foram avaliados quatro casos com empacotamento, grau de diluição e número de camadas diferentes. Para o caso 1, empregaram apenas o catalisador Ru/Co/Al₂O₃; no caso 2, empacotaram-se 2 camadas de catalisador e duas camadas inertes, compostas de esferas de γ -Al₂O₃, usando o método de diluição em camadas; o leito do caso 3 foi empacotado em 8 camadas (sendo 4 de catalisador e 4 de inerte); por fim, o caso 4 foi preenchido por uma mistura de catalisador e γ -Al₂O₃. A Tabela 15 condensa os resultados obtidos por Hong et al. (2018) e a Figura 18 os apresenta de forma visual.

Tabela 15 – Resultados catalíticos obtidos por Hong et al. (2018)

Caso	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)			α	O/P
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊		
1	88,27	20,08	4,28	75,64	0,882	0,1403
2	79,41	21,07	4,38	73,95	0,877	0,1468
3	87,25	21,27	4,54	74,19	0,887	0,1302
4	88,27	19,87	4,18	75,95	0,896	0,1216

Fonte: Elaborado pela autora com base em Hong et al. (2018).

Figura 18 – Resultados catalíticos obtidos por Hong et al. (2018).



Fonte: Elaborado pela autora com base em Hong et al. (2018).

De forma geral, a diluição da camada catalítica afetou a distribuição de temperatura e o tempo de residência que, por sua vez, impactaram a conversão de CO, seletividade para CH₄, razão entre olefinas e parafinas e a probabilidade de crescimento de cadeia. Segundo Hong et al. (2018), a melhor diluição do leito do reator para um desempenho ideal na síntese de FT é o estado em que o catalisador e o material inerte estão completamente misturados. De fato, o caso 4 apresentou o melhor desempenho: 88,27% de conversão de CO com seletividade de 75,95% para hidrocarbonetos de cadeia longa e α de 0,896.

Para os casos 2 e 3, observou-se uma conversão um pouco menor, de 79,41% e 87,25% (contra 88,27% observada para os demais casos) e aumento na seletividade para metano. Enquanto a razão entre olefinas e parafinas diminuiu com o aumento das camadas, α apresentou comportamento oposto. A baixa razão O/P sugere que houve readsorção de olefinas e sua conversão em parafinas. Segundo os autores, a conversão de CO e CH₄ foi afetada pelo gradiente de temperatura do leito do reator, gerados pelos diferentes graus de transferência de calor entre as camadas de catalisador.

4.6 ANÁLISE CRÍTICA

O panorama apresentado para a síntese de FT revela os avanços notáveis obtidos na última década, em especial no desenvolvimento de catalisadores e

estratégias inovadoras, mas também aponta desafios persistentes quanto à seletividade, estabilidade, conversão e otimização de condições operacionais. A síntese de FT têm se destacado como a principal tecnologia na conversão gás de síntese a produtos químicos de valor agregado, especialmente diante do aumento da demanda energética, do rigor de regulamentações ambientais e do esgotamento das reservas petrolíferas (Chen et al., 2025; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Förtsch; Pabst; Groß-Hardt, 2015; Keunecke et al., 2024a, 2024b; Li et al., 2018; Patzlaff et al., 1999; Van Santen et al., 2013). Apesar do número significativo de trabalhos publicados acerca do tema, em especial sobre o desenvolvimento de catalisadores, suas descobertas ainda são limitadas em relação a fatores cruciais e leis universais da reação de FT (Cheng; Qiao; Zong, 2017; Yuan et al., 2024). A Tabela 16 contempla um resumo comparativo dos catalisadores avaliados neste trabalho.

Tabela 16 – Comparação entre os catalisadores para a síntese de FT.

Catalisador	Vantagens	Desvantagens
Ferro	<ul style="list-style-type: none"> Baixo custo; Ampla faixa de operação (temperatura, pressão, razão H₂/CO); Aceitam diversos promotores (metais alcalinos, alcalino-terrosos, de transição). 	<ul style="list-style-type: none"> Alta tendência a desativação pela deposição de carbono (reação de Boudouard); Tendência de produção de CO₂ por alta atividade na reação de WGS; Menor seletividade a C₅₊; Requer controle refinado.
Cobalto	<ul style="list-style-type: none"> Alta seletividade a C₅₊; Alta atividade e estabilidade; Produção majoritária de parafinas; Menor produção de subprodutos. 	<ul style="list-style-type: none"> Custo elevado; Sensibilidade à água e vapor (tendência a desativação por oxidação e sinterização); Formação de aluminatos.
Catalisadores hierárquicos, bimetálicos e híbridos	<ul style="list-style-type: none"> Superam as limitações da distribuição ASF; Favorecem produtos de interesse sem refino adicional; Altamente ajustáveis. 	<ul style="list-style-type: none"> Desafios de síntese e operação escalonável; Estabilidade em prova; Alto custo de produção.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os catalisadores convencionais (Fe, Co) apresentam limitações que têm motivado o estudo de materiais híbridos e hierárquicos, especialmente para contornar o modelo ASF e a necessidade de processos de refino subsequentes para combustíveis líquidos (Boymans et al., 2022; Cheng et al., 2017a; Li et al., 2018; Zhai et al., 2023). Catalisadores bimetálicos podem combinar vantagens de mais de uma fase ativa, numa razão ajustada para o produto de interesse (Cheng et al., 2017a; De

et al., 2016; Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Koper, 2004; Visconti et al., 2016; Yang et al., 2021). O ferro, embora barato, enfrenta limitações consideráveis de estabilidade e seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa, especialmente se não for promovido adequadamente (Cheng et al., 2017a; Ding et al., 2023; Falbo et al., 2017; Shi et al., 2020; Yang et al., 2021). O cobalto, por sua vez, têm sido mais empregado industrialmente por sua alta seletividade e atividade, mas o custo elevado e sensibilidade à água ainda são fatores a serem superados (Boymans et al., 2022; Cheng et al., 2017a, 2017a; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Hong et al., 2018; Jiang et al., 2021; Li et al., 2018; Lögdberg et al., 2017; Rytter et al., 2018, 2019; Zhai et al., 2023).

Catalisadores hierárquicos e bifuncionais têm se destacado como alternativa promissora para otimizar a difusão e integrar funções ácido-base, viabilizando a produção seletiva direta de gasolina, SAF e diesel; porém, ainda existem desafios importantes, como quanto à estabilidade em longo prazo e aplicação em escala industrial (Boymans et al., 2022; Cheng et al., 2017a, 2017b; Cheng; Qiao; Zong, 2017; Zhai et al., 2023). Apesar dos avanços, o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais e promovidos ainda não atinge seletividade ideal para frações C₅₊ sem formação de subprodutos, evidenciando tanto o limite teórico imposto pelo modelo ASF quanto a dificuldade de superá-lo apenas por meio de modificações estruturais no sítio ativo (Cheng et al., 2017a; Jiang et al., 2021). Porém, como o modelo ASF não contempla mudanças introduzidas por nanoestruturação, presença de promotores ou uso de diferentes suportes, abre-se um conjunto de novas possibilidades, em que a combinação entre ajuste de microestrutura, controle de dispersão da fase ativa e emprego de sistemas híbridos apresenta potencial para elevar o rendimento das frações desejadas (Boymans et al., 2022; Hong et al., 2018; Li et al., 2018; Lögdberg et al., 2017).

Fatores operacionais como temperatura, pressão e razão H₂/CO demonstraram-se cruciais nas reações catalíticas, sendo discutidas em todos os trabalhos avaliados, em vista que seu controle pode diminuir a formação indesejada de metano e a desativação do catalisador (Cheng et al., 2017a; Li et al., 2018). O estudo sistemático dos efeitos cinéticos, difusionais, bem como do impacto de promotores eletrônicos e estruturais e novas arquiteturas de suporte (zeólitas, óxidos, entre outros), alinhado ao que há de mais recente na literatura da última década, revela-se de extrema relevância para a compreensão de mecanismos de reação e otimização do processo (Boymans et al., 2022; Hong et al., 2018; Li et al., 2018; Zhai

et al., 2023). A Tabela 17 resume os efeitos observados das condições de operação nas propriedades dos catalisadores avaliados.

Tabela 17 – Impacto das condições de operação nas propriedades da reação, com parâmetros classificados entre diretamente (\uparrow) ou inversamente proporcionais (\downarrow).

Parâmetro	Tamanho de cadeia	Ramificação de cadeia	Seletividade	Observações
Temperatura	\downarrow	\uparrow	\uparrow CH ₄ , \uparrow CO ₂ , \downarrow C ₅₊	Alta temperatura desfavorece líquidos, aumentando a seletividade a metano, CO ₂ e olefinas leves
Pressão	\uparrow	\downarrow	\downarrow ramificações, \downarrow CH ₄	Pressões elevadas favorecem o crescimento de cadeia
H ₂ /CO	\downarrow	\uparrow	\downarrow olefinas, \downarrow CO ₂ , \uparrow CH ₄	H ₂ /CO >2 favorece a obtenção de hidrocarbonetos saturados
Conversão	Relação complexa	Relação complexa	\uparrow CO ₂	Depende do regime do reator, mas o aumento da conversão comumente aumenta a seletividade a CO ₂

Fonte: Elaborado pela autora.

O desenvolvimento da nanotecnologia e de técnicas in situ (que permitem o acompanhamento do comportamento do catalisador e reações químicas em tempo real) possibilitam uma compreensão mais profunda sobre a natureza das fases ativas, efeito de promotores e suportes em nível molecular e atômico (Cheng; Qiao; Zong, 2017). Além disso, a modelagem teórica combinada a essas técnicas proporciona a investigação aprofundada dos mecanismos de reação e de desativação do catalisador (Cheng; Qiao; Zong, 2017; Yuan et al., 2024). Esses avanços podem contribuir para que os catalisadores sejam desenvolvidos de forma mais específica para as necessidades do processo (Cheng; Qiao; Zong, 2017).

Além da própria síntese de FT, processos de obtenção de gás de síntese como gaseificação, reforma a vapor e oxidação devem ser otimizados. A integração desses processos permitirá uma redução ainda maior do custo total de produção e um aumento da competitividade econômica da tecnologia FT (Cheng; Qiao; Zong, 2017). Nota-se uma lacuna no estudo da integração com rotas sustentáveis e fontes renováveis de carbono, como CO₂, biogás e biomassa (Arslan et al., 2022; Xu et al., 2019), bem como na avaliação em condições que simulem desafios reais de aplicações em larga escala (Hong et al., 2018). Como forma de evitar a adição de gás hidrogênio para reação de FT, têm sido investigado o uso de água como solvente,

tendo em vista que é um insumo barato, ecologicamente correto e de fácil acesso para reações de hidrogenação em condições moderadas (Xu et al., 2019). As perspectivas são amplas em todos os aspectos, tanto de obtenção de novos catalisadores, quanto de avaliação de novas condições operacionais que possam otimizar a seletividade a combustíveis líquidos.

5. CONCLUSÃO

A conversão catalítica de gás de síntese a hidrocarbonetos líquidos apresenta-se como uma rota promissora e sustentável para produção de combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, especialmente diante do esgotamento das reservas fósseis e da urgência ambiental. A síntese de FT se destaca nesse cenário, embora ainda enfrente desafios importantes relacionados à seletividade, estabilidade catalítica e distribuição dos produtos. Os catalisadores à base de ferro e cobalto continuam sendo referências industriais, com ferro apresentando baixo custo e boa versatilidade operacional, enquanto o cobalto oferece maior seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, apesar do custo elevado. No entanto, as limitações do modelo clássico de Anderson-Schulz-Flory evidenciam a necessidade de desenvolvimento de materiais catalíticos mais avançados que permitam maximizar a produção das frações desejadas, minimizando subprodutos como CO₂ e metano. Nas últimas décadas, avanços em catalisadores nanoestruturados, promotores bifuncionais e suportes hierárquicos mostraram ser eficientes no ajuste de propriedades texturais, químicas e eletrônicas, aumentando a dispersão da fase ativa e promovendo o crescimento controlado da cadeia de hidrocarbonetos. Tais modificações têm possibilitado aumentos na conversão de CO superiores a 70% e seletividades para frações C₅₊ acima de 75% em alguns estudos, com reduções significativas na formação de metano e CO₂. O ajuste fino das condições operacionais, em especial temperatura, pressão e razão H₂/CO, é crucial para evitar fenômenos adversos como desativação do catalisador e alta metanação.

A revisão crítica realizada neste trabalho de conclusão de curso permitiu a compreensão das vantagens, desvantagens e gargalos da síntese de FT, apontando para perspectivas que envolvem o uso de catalisadores bifuncionais e suportados, além de sua integração em processos mais renováveis. Ainda estão em aberto diversas lacunas, como a compreensão de mecanismos de reação, degradação do catalisador e sua escalabilidade para aplicações industriais, o que pode ser abordado através de técnicas *in situ* e modelagem computacional e teórica. Em suma, a síntese de FT permanece uma área vibrante de pesquisa e inovação, com potencial para contribuir significativamente para a matriz energética e para a química sustentável, desde que sejam superados os desafios tecnológicos e econômicos atuais com base em sólidos estudos de estrutura-atividade e controle operacional.

6 REFERÊNCIAS

ALHUMAIDAN, Faisal S. *et al.* Blue hydrogen: Current status and future technologies. *Energy Conversion and Management*, v. 283, p. 116840, 1 maio 2023.

AMARAL, Lucimar Venâncio *et al.* Effects of gasoline composition on engine performance, exhaust gases and operational costs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 135, p. 110196, 1 jan. 2021.

AMIN, Muhammad *et al.* Issues and challenges of Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Frontiers in Chemistry*, v. 12, p. 1462503, 11 set. 2024.

ANP, Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução no 50/2013. 2013. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-50-2013-2013-12-23-versao-original?origin=instituicao>>. Acesso em: 2 nov. 2025

ANP, Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução no 807/2020. 2020. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-807-2020-estabelece-a-especificacao-da-gasolina-de-uso-automotivo-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializarem-o-produto-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao&q=807/2020>>. Acesso em: 1 nov. 2025

AZHARI, Noerma J. *et al.* Zeolite-based catalyst for direct conversion of CO₂ to C₂₊ hydrocarbon: A review. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 59, p. 101969, 1 maio 2022.

BELKESSA, Nacer *et al.* A review of non-thermal plasma -catalysis: The mutual influence and sources of synergetic effect for boosting volatile organic compounds removal. *Environmental Research*, v. 257, p. 119333, 15 set. 2024.

BERRY, R. S.; SMIRNOV, B. M. Configurational transitions in processes involving metal clusters. *Physics Reports*, v. 527, n. 4, p. 205–250, 30 jun. 2013.

BEZERRA, Antônio *et al.* Análise e simulação da produção de gás de síntese através da reação de Reverse Water-Gas Shift para aplicação em Fischer-Tropsch., 2024. Disponível em: <www.portalabpg.org.br>. Acesso em: 8 nov. 2025

BORJI, Fatemeh *et al.* The molecular adsorption of carbon monoxide on cobalt surfaces: A DFT study. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, v. 42, n. 1, p. 89–98, 2017.

BOYMANS, Evert *et al.* Jet Fuel Synthesis from Syngas Using Bifunctional Cobalt-Based Catalysts. *Catalysts* 2022, Vol. 12, Page 288, v. 12, n. 3, p. 288, 3 mar. 2022.

BROSDA, S.; VAYENAS, C. G.; WEI, J. Rules of chemical promotion. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 68, n. 3–4, p. 109–124, 7 nov. 2006.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 77, n. 4, p. 299–314, 15 jan. 2003.

CHEN, Donghang *et al.* Zeolite-based catalysts for CO₂ hydrogenation: insights into mechanisms and strategies for selective C₂₊ hydrocarbon production. *Catalysis Science & Technology*, 2025.

CHEN, Yanping *et al.* Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Chemical Society Reviews*, v. 50, n. 4, p. 2337–2366, 1 mar. 2021.

CHENG, Kang *et al.* Advances in Catalysis for Syngas Conversion to Hydrocarbons. *Advances in Catalysis*, v. 60, p. 125–208, 1 jan. 2017a.

CHENG, Kang *et al.* Bifunctional Catalysts for One-Step Conversion of Syngas into Aromatics with Excellent Selectivity and Stability. *Chem*, v. 3, n. 2, p. 334–347, 10 ago. 2017b.

CHENG, Y.; QIAO, M.; ZONG, B. Fischer–Tropsch Synthesis. *Encyclopedia of*

Sustainable Technologies, p. 403–410, 1 jan. 2017.

CHEVRON CORPORATION. Motor Gasolines Technical Review. Disponível em:

<www.chevron.com/products/ourfuels/prodserv/fuels/technical_safety_bulletins/>.

Acesso em: 1 nov. 2025.

CHO, Hannah Hyunah; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Environmental impact assessment of hydrogen production via steam methane reforming based on emissions data. *Energy Reports*, v. 8, p. 13585–13595, 1 nov. 2022.

CIMINO, A.; GAZZOLI, D.; VALIGI, M. XPS quantitative analysis and models of supported oxide catalysts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 104, n. 1–3, p. 1–29, 1 jul. 1999.

CNPE, Conselho Nacional de Política Energética. Resolução no 8/2025. , 2025. Acesso em: 2 nov. 2025

DA SILVA, Daniela Cruz Damasceno *et al.* O efeito da desativação térmica nas propriedades oxirredutoras e na atividade catalítica de catalisadores CZ e Pd-CZ. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 291–296, 2012.

DE LACEY, Antonio L.; FERNÁNDEZ, Víctor M.; ROUSSET, Marc. Native and mutant nickel–iron hydrogenases: Unravelling structure and function. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, n. 15–16, p. 1596–1608, 1 ago. 2005.

DE, Sudipta *et al.* Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *This journal is Cite this: Energy Environ. Sci*, v. 9, p. 3314, 2016.

DING, Xiaoxu *et al.* Revisiting the syngas conversion to olefins over Fe-Mn bimetallic catalysts: Insights from the proximity effects. *Journal of Catalysis*, v. 417, p. 213–225, 1 jan. 2023.

DOE, United States Department of Energy. Sustainable Aviation Fuel: Review of Technical Pathways Report. Acesso em: 31 out. 2025.

FALBO, Leonardo *et al.* Effects of Zn and Mn Promotion in Fe-Based Catalysts Used for CO_x Hydrogenation to Long-Chain Hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 45, p. 13146–13156, 15 nov. 2017.

FARRAUTO, Robert J.; HOBSON, Melvin C. Catalyst Characterization. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, p. 501–526, 1 jan. 2003.

FERREIRA, Luanne E. M. *et al.* Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. *Química Nova*, v. 45, n. 2, p. 194–206, 2022.

FERREIRA, Sérgio L. *et al.* Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 539–545, 2008.

FISCHER F.; TROPSCH H. The Synthesis of Petroleum at Atmospheric Pressures from Gasification Products of Coal. *Brennstoff-Chemie*, 7, p. 97–104, 1926.

FÖRTSCH, Dieter; PABST, Kyra; GROSS-HARDT, Edwin. The product distribution in Fischer–Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations. *Chemical Engineering Science*, v. 138, p. 333–346, 22 dez. 2015.

GARBA, Mustapha D. *et al.* CO₂ towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 2, p. 104756, 1 abr. 2021.

GONZÁLEZ-CASTAÑO, Miriam; DORNEANU, Bogdan; ARELLANO-GARCÍA, Harvey. The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective. *Reaction Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 6, p. 954–976, 1 jun. 2021.

GUO, Shuai *et al.* Atomic-level insight into the carburization process of iron-

based catalysts: A ReaxFF molecular dynamics study. *Journal of Catalysis*, v. 438, p. 115719, 1 out. 2024.

HODALA, Janardhan L. *et al.* Catalyst design for maximizing C₅₊ yields during Fischer-Tropsch synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 4, p. 3289–3301, 14 jan. 2021.

HONG, Gi Hoon *et al.* Effect of catalytic reactor bed dilution on product distribution for Fischer-Tropsch synthesis over Ru/Co/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, v. 303, p. 136–142, 1 abr. 2018.

HORÁČEK, Jan. Fischer–Tropsch synthesis, the effect of promoters, catalyst support, and reaction conditions selection. *Monatshefte fur Chemie*, v. 151, n. 5, p. 649–675, 1 maio 2020.

IARC, Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels. International Agency for Research on Cancer, 1989. v. 45

INDERWILDI, Oliver R.; JENKINS, Stephen J.; KING, David A. Fischer–Tropsch Mechanism Revisited: Alternative Pathways for the Production of Higher Hydrocarbons from Synthesis Gas. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 5, p. 1305–1307, 7 fev. 2008.

JAMAATI, Maryam *et al.* A Review of Theoretical Studies on Carbon Monoxide Hydrogenation via Fischer–Tropsch Synthesis over Transition Metals. *Molecules* 2023, Vol. 28, Page 6525, v. 28, n. 18, p. 6525, 8 set. 2023.

JESKE, Kai *et al.* Design of Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for the Combined Production of Liquid Fuels and Olefin Chemicals from Hydrogen-Rich Syngas. *ACS Catalysis*, v. 11, n. 8, p. 4784–4798, 16 abr. 2021.

JIANG, Feng *et al.* Fischer-Tropsch synthesis to lower α -olefins over cobalt-based catalysts: Dependence of the promotional effect of promoter on supports.

Catalysis Today, v. 369, p. 158–166, 1 jun. 2021.

KAKAEI, Karim; ESRAFILI, Mehdi D.; EHSANI, Ali. Introduction to Catalysis. Interface Science and Technology, v. 27, p. 1–21, 1 jan. 2019.

KANAI, Motomu; BELLER, Matthias. Introduction to hybrid catalysis. Organic & Biomolecular Chemistry, v. 19, n. 4, p. 702–704, 4 fev. 2021.

KEUNECKE, Arthur *et al.* Insights into Fischer–Tropsch catalysis: current perspectives, mechanisms, and emerging trends in energy research. Frontiers in Energy Research, v. 12, p. 1344179, 24 abr. 2024a.

KEUNECKE, Arthur *et al.* Insights into Fischer–Tropsch catalysis: current perspectives, mechanisms, and emerging trends in energy research. Frontiers in Energy Research, v. 12, p. 1344179, 24 abr. 2024b.

KHOBRADE, Rohini *et al.* Chemical composition of diesel particulate matter and its control. Catalysis Reviews - Science and Engineering, v. 61, n. 4, p. 447–515, 2 out. 2019.

KIM, Doohyun *et al.* Assessment of hydrocarbons for gasoline surrogate: An optimization study. Fuel, v. 328, p. 125286, 15 nov. 2022.

KIM, Kyoung Jin *et al.* Nano-catalysts for gas to liquids: A concise review. Chemical Engineering Journal, v. 468, p. 143632, 15 jul. 2023.

KLASOVSKY, F.; CLAUS, P. Metal Nanoclusters in Catalysis: Effects of Nanoparticle Size, Shape, and Structure. Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control, p. 167–181, 1 jan. 2008.

KOPER, Marc T. M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. Surface Science, v. 548, n. 1–3, p. 1–3, 1 jan. 2004.

KRATOŠOVÁ, Gabriela *et al.* From biotechnology principles to functional and

low-cost metallic bionanocatalysts. *Biotechnology Advances*, v. 37, n. 1, p. 154–176, 1 jan. 2019.

KRUIT, Katrina D. *et al.* Selectivity of the Fischer–Tropsch process: deviations from single alpha product distribution explained by gradients in process conditions. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, n. 9, p. 2210–2213, 5 ago. 2013a.

KRUIT, Katrina D. *et al.* Selectivity of the Fischer–Tropsch process: deviations from single alpha product distribution explained by gradients in process conditions. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, n. 9, p. 2210–2213, 5 ago. 2013b.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 28 maio 1998.

LI, Jie *et al.* Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer–Tropsch technology. *Nature Catalysis* 2018 1:10, v. 1, n. 10, p. 787–793, 17 set. 2018.

LI, Ziqin *et al.* Synthesis of Liquid Hydrocarbon via Direct Hydrogenation of CO₂ over FeCu-Based Bifunctional Catalyst Derived from Layered Double Hydroxides. *Molecules* 2023, Vol. 28, Page 6920, v. 28, n. 19, p. 6920, 3 out. 2023.

LIU, Jin Xun; SU, Hai Yan; LI, Wei Xue. Structure sensitivity of CO methanation on Co (0 0 0 1), (1012) and (1120) surfaces: Density functional theory calculations. *Catalysis Today*, v. 215, p. 36–42, 15 out. 2013.

LIU, Junhui *et al.* Recent advances in application of iron-based catalysts for CO_x hydrogenation to value-added hydrocarbons. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 43, n. 3, p. 731–754, 1 mar. 2022.

LIU, Runze *et al.* Reaction mechanism of methanol-to-hydrocarbons conversion: Fundamental and application. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 47, p. 67–92, 1 abr. 2023.

LÖGDBERG, Sara *et al.* Further insights into methane and higher

hydrocarbons formation over cobalt-based catalysts with γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ and TiO₂ as support materials. *Journal of Catalysis*, v. 352, p. 515–531, 1 ago. 2017.

LU, Pengfei *et al.* Boosting Liquid Hydrocarbon Synthesis from CO₂ Hydrogenation via Tailoring Acid Properties of HZSM-5 Zeolite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 61, n. 44, p. 16393–16401, 9 nov. 2022.

MADON, R. J.; TAYLOR, W. F. Fischer-Tropsch synthesis on a precipitated iron catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 69, n. 1, p. 32–43, 1 maio 1981.

MAO, Junjie *et al.* Single atom alloy: An emerging atomic site material for catalytic applications. *Nano Today*, v. 34, p. 100917, 1 out. 2020.

MCNAUGHT, Alan D.; WILKINSON, Andrew. *Compendium of Chemical Terminology (“The Gold Book”)*. 2 ed ed. [S.l.]: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1997.

MIAO, Shihai *et al.* Hetero-atom-doped carbon dots: Doping strategies, properties and applications. *Nano Today*, v. 33, p. 100879, 1 ago. 2020.

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MUHAMMED, Nasiru S. *et al.* Hydrogen production, transportation, utilization, and storage: Recent advances towards sustainable energy. *Journal of Energy Storage*, v. 73, p. 109207, 20 dez. 2023.

NIE, Xiaowa *et al.* Recent advances in catalytic CO₂ hydrogenation to alcohols and hydrocarbons. *Advances in Catalysis*, v. 65, p. 121–233, 1 jan. 2019.

PAN, Xiulian *et al.* Oxide–Zeolite-Based Composite Catalyst Concept That Enables Syngas Chemistry beyond Fischer–Tropsch Synthesis. *Chemical Reviews*, v. 121, n. 11, p. 6588–6609, 9 jun. 2021.

PATZLAFF, J. *et al.* Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 186, n. 1–2, p. 109–119, 4 out. 1999.

PEDERSEN, Eirik Østbye; SVENUM, Ingeborg Helene; BLEKKAN, Edd A. Mn promoted Co catalysts for Fischer-Tropsch production of light olefins – An experimental and theoretical study. *Journal of Catalysis*, v. 361, p. 23–32, 1 maio 2018.

QI, Yanying *et al.* Recent Progresses in Understanding of Co-Based Fischer–Tropsch Catalysis by Means of Transient Kinetic Studies and Theoretical Analysis. *Catalysis Letters* 2014 145:1, v. 145, n. 1, p. 145–161, 19 nov. 2014.

QI, Yanying *et al.* Investigation of C₁ + C₁ Coupling Reactions in Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis by a Combined DFT and Kinetic Isotope Study. *Catalysts* 2019, Vol. 9, Page 551, v. 9, n. 6, p. 551, 19 jun. 2019.

RYTTER, Erling *et al.* Water as key to activity and selectivity in Co Fischer-Tropsch synthesis: γ -alumina based structure-performance relationships. *Journal of Catalysis*, v. 365, p. 334–343, 1 set. 2018.

RYTTER, Erling *et al.* α -alumina as catalyst support in Co Fischer-Tropsch synthesis and the effect of added water; encompassing transient effects. *Journal of Catalysis*, v. 373, p. 13–24, 1 maio 2019.

SANTOS, Ronaldo Gonçalves dos; ALENCAR, Andre Cardoso. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 36, p. 18114–18132, 17 jul. 2020.

SASOL LIMITED. Sasol. Disponível em: <<https://www.sasol.com/>>. Acesso em: 14 dez. 2025.

SHARMA, Poonam *et al.* Recent advances in hydrogenation of CO₂ into

hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 11, n. 5, p. 1665–1697, 15 mar. 2021.

SHELL. Shell XTL Process | Shell Catalysts & Technologies | Shell Global. Disponível em: <[SHI, Bianfang *et al.* Promotional effect of Mn-doping on the structure and performance of spinel ferrite microspheres for CO hydrogenation. *Journal of Catalysis*, v. 381, p. 150–162, 1 jan. 2020.](https://www.shell.com/business-customers/catalysts-technologies/decarbonisation-solutions-portfolio/shell-xtl-process.html#iframe=L2NvbnRlbnQvZXhwZXJpZW5jZS1mcmFnbWVudHMvc2hlbGwwY29ycG9yYXRIL2J1c2luZXNzLWN1c3RvbWVycy9zcGVhay10by1hbi1hZHpc2VyL19qY3JfY29udGVudC9yb290L3diYi9jb21wb25lbnQvbGlua3MvaXRlbTAuc3RyZW FtLzE3MzQ3MTk3NDU0NTUvYjlyMmMyOWJiYjVkJzE1ZTEzMTEzMDBIMTFINTE4NDkxMDI4Y2ZkNi9ib2R5LXVwZGF0ZWQuaHRtbA==>. Acesso em: 14 dez. 2025.</p></div><div data-bbox=)

SIERRA-SALAZAR, Andrés Felipe *et al.* Unconventional Pathways for Designing Silica-Supported Pt and Pd Catalysts With Hierarchical Porosity. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 178, p. 377–397, 1 jan. 2019.

SU, Junjie *et al.* Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using ZnCrO_x/AlPO-18 bifunctional catalysts. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 1297, 21 mar. 2019.

SUN, Shengnan; LI, Haiyan; XU, Zhichuan J. Impact of Surface Area in Evaluation of Catalyst Activity. *Joule*, v. 2, n. 6, p. 1024–1027, 20 jun. 2018.

TANIOS, Carole; LABAKI, Madona. Catalytic reforming: a sustainable technology for hydrogen production. *Recent Advances in Renewable Energy Technologies: Volume 2*, p. 199–247, 1 jan. 2022.

TARKHOV, Dmitriy; VASILYEV, Alexander. Results of computational experiments. *Semi-Empirical Neural Network Modeling and Digital Twins Development*, p. 105–171, 2020.

TODIC, Branislav *et al.* Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. *Catalysis Today*, v. 261, p. 28–39, 1 mar. 2016.

TOWLER, Gavin; SINNOTT, Ray. Design of Reactors and Mixers. *Chemical Engineering Design*, p. 631–751, 2013.

VALERO-ROMERO, María José *et al.* Carbon-Based Materials as Catalyst Supports for Fischer–Tropsch Synthesis: A Review. *Frontiers in Materials*, v. 7, p. 617432, 4 fev. 2021.

VAN SANTEN, R. A. *et al.* Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 40, p. 17038–17063, 25 set. 2013.

VICTOR MARQUES DE QUEIROZ, João *et al.* Reação modelo na determinação de acidez e basicidade de catalisadores heterogêneos. 3 mar. 2022.

VISCONTI, Carlo Giorgio *et al.* CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, v. 277, p. 161–170, 15 nov. 2016.

WANG, Yanqin; XIA, Qineng. Fischer-Tropsch Synthesis Steps into the Solar Era: Lower Olefins from Syngas. *Chem*, v. 4, n. 12, p. 2741–2743, 13 dez. 2018.

XU, Yao *et al.* Direct conversion of CO and H₂O into liquid fuels under mild conditions. *Nature Communications* 2019 10:1, v. 10, n. 1, p. 1–7, 27 mar. 2019.

YANG, Baopeng *et al.* Nanoscale hetero-interfaces for electrocatalytic and photocatalytic water splitting. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 23, n. 1, p. 587–616, 31 dez. 2022.

YANG, Haiyan *et al.* A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide

into value-added hydrocarbons. *Catalysis Science & Technology*, v. 7, n. 20, p. 4580–4598, 16 out. 2017.

YANG, Zixu *et al.* Tuning direct CO hydrogenation reaction over Fe-Mn bimetallic catalysts toward light olefins: Effects of Mn promotion. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 285, p. 119815, 15 maio 2021.

YUAN, Zhilong *et al.* Advancing C₅₊ hydrocarbons fuels production: An interpretable machine learning framework for Co-catalyzed syngas conversion. *Fuel*, v. 361, p. 130658, 1 abr. 2024.

ZHAI, Yanliang *et al.* Preparation of Hierarchical Co/Beta Catalyst and Its Application in Hydrogenation of CO to Aviation Kerosene. *Crystals*, v. 13, n. 7, p. 1053, 1 jul. 2023.

ZHANG, Jiajun; ZHANG, Xiaolei. The thermochemical conversion of biomass into biofuels. *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy: Construction, Biomedical, and other Industrial Applications*, p. 327–368, 1 jan. 2019.

ZHANG, Weijie; ZHANG, Sen. Catalysts: Materials. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, p. 738–749, 1 jan. 2024.