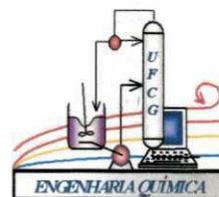




Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica em Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química



TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 A PARTIR DO CAULIM E PREPARAÇÃO DE
CATALISADORES (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) VISANDO APLICAÇÃO NA
REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH**

Valmir José da Silva

Campina Grande, PB
Março de 2012

Valmir José da Silva

SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 A PARTIR DO CAULIM E PREPARAÇÃO DE CATALISADORES (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) VISANDO APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande, PB
Março de 2012





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S586s Silva, Valmir José da.
Síntese da Zeólita ZSM-5 a partir do caulim e preparação de catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) visando aplicação na reação de Fischer-Tropsch / Valmir José da Silva. - Campina Grande, 2012.
161 f.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

Referências.

1. Zeólita ZSM-5. 2. Caulim Calcinado. 3. TPABr. 4. Fischer-Tropsch.
I.Título.

CDU 661.183.6 (043)

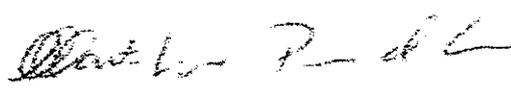
Valmir José da Silva

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 A PARTIR DO CAULIM E PREPARAÇÃO DE
CATALISADORES (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) VISANDO APLICAÇÃO NA
REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH**

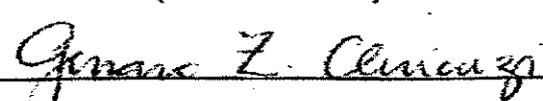
TESE DE DOUTORADO avaliada em 26/03/2012, pela banca examinadora:



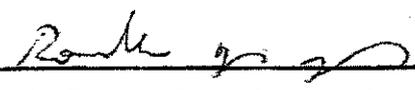
Prof.^a. Dr.^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora
(UAEQ/CCT/UFCG)



Prof.^a. Dr.^a. Marta Ligia Pereira da Silva
Examinadora Externa
(DACS/UFERSA)



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
Examinador Externo
(DEQ/CT/UFPB)



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Externo
(DEMAT/CT/UFPB)

Campina Grande, PB
Março de 2012

Dedicatória

Aos meus pais, José Braz e Josefa Alice, que me ensinaram a viver a vida com dignidade, onde muitas vezes renunciaram os seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus. Assim, faço dessa conquista, um instrumento de gratidão por tudo o quanto recebi.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, soberano sobre todas as coisas e que me permitiu a realização de mais um objetivo.

As minhas irmãs, *Valmira Alice e Valdete Alice*, pela corrente de fé e força em todos os momentos.

À professora Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação, profissionalismo e credibilidade para o desenvolvimento deste trabalho.

À amizade, companheirismo e auxílio dos amigos e colegas do laboratório (LABNOV) em especial a Mariaugusta, Romulo, Wellington, Aline, Liliane, Antonielly, Antusia, Jocielys, Aécio e Solange Freire.

Às professoras, Dr^a. Marta Lígia Pereira da Silva e Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela colaboração em algumas etapas deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ricardo Reis Soares, coordenador do Laboratório da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Minas Gerais, pelos testes catalíticos e análises de RTP e infravermelho.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o curso de doutorado.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, pelas análises de EDX e MEV.

A CAPES (Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de doutorado e a PETROBRÁS pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivos preparar a zeólita ZSM-5 utilizando caulim calcinado como fonte de Si e Al e reduzir o teor de direcionador de estrutura (TPABr). Além disso, impregnar Co e o promotor Ru na zeólita ZSM-5 com teor de 25% de TPABr e avaliar na síntese de Fischer-Tropsch (FT). As amostras foram caracterizadas por DRX, EDX, MEV, Adsorção Física de N₂, RTP e FTIR. A síntese de FT foi conduzida a 220 °C, pressão de 20 bar utilizando uma razão molar H₂/CO = 2 em reator de leito fixo durante um tempo de reação de 135 horas. A análise de DRX revelou que a síntese hidrotérmica a 170 °C por 48 horas com caulim calcinado foi suficiente para se obter uma zeólita ZSM-5CC de elevada cristalinidade considerando os teores de 100, 75, 50 e 25% de TPABr. Na amostra sem TPABr foi observado apenas espectro característico de material amorfo. Após os processos de impregnação e calcinação do Co no suporte zeolítico com teores de 15 e 20% foi possível observar a espécie óxido de cobalto (Co₃O₄) na estrutura do suporte, porém a presença do óxido de rutênio nos catalisadores 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC não foi observada, fato este atribuído ao pequeno percentual impregnado deste metal. A adsorção física de N₂ revelou para os catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 uma diminuição nas áreas superficiais específicas quando comparadas com a zeólita ZSM-5. Para o catalisador 20%Co/ZSM-5CC também foi observado um decréscimo deste parâmetro em relação à amostra adotada como suporte ZSM-5CC/25%TPABr. De acordo com a performance dos catalisadores na síntese de FT concluiu-se que o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 apresentou valores de conversão a CO superior ao catalisador 20%Co/ZSM-5, porém apresentaram comportamentos similares, ou seja, elevada seletividade a hidrocarbonetos líquidos C₅⁺ e baixa seletividade para C₂-C₄ e CO₂. A baixa produção de metano também foi considerada significativa do ponto de vista benéfico para as condições da síntese de FT e em reator de leito fixo. Com relação ao catalisador 20%Co/ZSM-5CC, este apresentou valores de conversão a CO muito baixos, porém uma boa estabilidade e alta seletividade a C₅⁺.

Palavras-Chave: Zeólita ZSM-5, caulim calcinado, TPABr, Co, Ru, Fischer-Tropsch

ABSTRACT

This work had as objectives to prepare the ZSM-5 zeolite using calcined kaolin as a source of Si and Al and reduce the of template content (TPABr). Furthermore, impregnating Co and Ru promoter in the ZSM-5 zeolite content of 25% TPABr and evaluation in the Fischer-Tropsch (FT) synthesis. The samples were characterized by XRD, EDX, SEM, Physical Adsorption of N₂, FTIR and RTP. The FT synthesis was conducted at 220 °C, pressure of 20 bar using a molar ratio of H₂/CO = 2 in the fixed bed reactor during a reaction time of 135 hours. The XRD analysis showed that the hydrothermal synthesis at 170 °C for 48 hours with calcined kaolin was sufficient to obtain a ZSM-5CC zeolite of high crystallinity considering content of 100, 75, 50 and 25% TPABr. In the sample without TPABr were observed only characteristic spectrum of amorphous material. After the impregnation and calcination process of the zeolite support with Co content of 15 to 20% was observed cobalt oxide species (Co₃O₄) in the support structure, but the presence of ruthenium oxide in the catalysts 20%Co/0.5%Ru/ZSM-5 and 20%Co/0.5%Ru/ZSM-5CC was not observed, and this was attributed to the small percentage of impregnated metal. The physical adsorption of N₂ revealed for the catalysts 20%Co/ZSM-5 and 20%Co/0.5%Ru/ZSM-5 a decrease in specific surface area compared to the ZSM-5 zeolite. When the catalyst 20%Co/ZSM-5CC was also observed a decrease in this parameter from the sample adopted as a support ZSM-5CC/25%TPABr. According to the performance of catalysts in the FT synthesis was concluded that the catalyst 20%Co/0.5%Ru/ZSM-5 showed the CO conversion values higher than 20%Co/ZSM-5 catalyst, but showed similar behavior, i.e, high selectivity to C₅⁺ liquid hydrocarbons and low selectivity for CO₂ and C₂-C₄. The low methane production has also been considered to be significant in terms beneficial to the conditions of FT synthesis and in fixed bed reactor. With respect to the catalyst 20%Co/ZSM-5CC, this conversion values presented to CO very low, but a good stability and high selectivity to C₅⁺.

Keywords: ZSM-5 Zeolite, calcined kaolin, TPABr, Co, Ru, Fischer-Tropsch.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 OBJETIVOS.....	21
1.1.1 Objetivo Geral.....	21
1.1.2 Objetivos Específicos.....	21
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1 Fundamentos da Tecnologia GTL.....	23
2.2 Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch.....	29
2.2.1 Mecanismo do Carbeno.....	32
2.2.2 Mecanismo do Hidroxicarbeno.....	33
2.2.3 Mecanismo de Inserção de Monóxido de Carbono.....	33
2.3 Reatores Utilizados na Síntese de Fischer-Tropsch.....	34
2.4 Catalisadores Utilizados na Síntese de Fischer-Tropsch.....	36
2.5 Fatores que Influenciam o Desempenho dos Catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch.....	39
2.6 Zeólitas e Fundamentos da Síntese Hidrotérmica.....	40
2.7 Zeólita ZSM-5.....	45
2.8 Fontes de Silício e Alumínio Utilizados na Síntese de Zeólitas.....	46
2.8.1 Caulim.....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Matéria-Prima.....	55
3.1.1 Ativação Térmica do Caulim.....	55
3.2 Síntese da Zeólita ZSM-5CC Utilizando TPABr.....	56
3.2.1 Reagentes Utilizados.....	57
3.2.2 Método.....	57
3.2.3 Cristalização da Mistura Reacional.....	58
3.2.4 Centrifugação, Lavagem, Secagem e Definição Granulométrica.....	58
3.2.5 Tratamento Térmico para Remoção do TPABr.....	59
3.3 Síntese da Zeólita ZSM-5CC na Ausência do TPABr.....	61
3.4 Preparação dos Catalisadores por Meio de Impregnação Úmida.....	64

3.4.1 Reagentes Utilizados.....	64
3.4.2 Método.....	64
3.4.2.1 Preparação dos Catalisadores Co/ZSM-5CC e Co/ZSM-5.....	64
3.4.2.1.1 Tratamento Térmico.....	65
3.4.2.2 Preparação dos Catalisadores Co/ZSM-5CC e Co/ZSM-5 e Co- Impregnação Úmida do Rutênio.....	66
3.4.2.2.1 Tratamento Térmico.....	67
3.5 Procedimento para Análise de Redução a Temperatura Programada.....	67
3.6 Catalisadores Reduzidos.....	68
3.6.1 Procedimento.....	68
3.7 Avaliação Catalítica.....	68
3.7.1 Montagem do Sistema para Avaliação dos Catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch.....	69
3.7.1.1 Componentes da Unidade Leito Fixo.....	70
3.7.2 Procedimento da Síntese de Fischer-Tropsch.....	70
3.8 Caracterizações.....	71
3.8.1 Difração de Raios X (DRX).....	71
3.8.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	72
3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
3.8.4 Adsorção Física de Nitrogênio.....	73
3.8.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	74
3.8.6 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	74
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 75
4.1 Caracterizações: Estrutural e Morfológica.....	75
4.1.1 Caulim.....	75
4.1.1.1 Difração de Raios X (DRX).....	75
4.1.1.2 Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	77
4.1.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
4.1.1.4 Adsorção Física de Nitrogênio.....	79

4.1.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	82
4.1.2 Zeólita ZSM-5CC.....	83
4.1.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	83
4.1.2.2 Espectroscopia de Raios X por Energia dispersiva (EDX).....	90
4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	92
4.1.2.4 Adsorção Física de Nitrogênio.....	95
4.1.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	99
4.2 Catalisadores.....	101
4.2.1 Difração de Raios X dos Catalisadores.....	101
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	107
4.2.3 Adsorção Física de Nitrogênio.....	111
4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	115
4.2.5 Redução à Temperatura Programada (RTP).....	117
4.2.6 Difração de Raios X dos Catalisadores Reduzidos.....	120
4.3 Avaliação Catalítica.....	124
5. CONCLUSÕES.....	134
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139
ANEXOS.....	152

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomos de C) calculada a partir da equação ASF em função de α	31
FIGURA 2.2	Representação esquemática dos três mecanismos básicos da síntese de Fischer-Tropsch: mecanismo do carbeno, hidroxicarbeno e de inserção de CO.....	34
FIGURA 2.3	a) Esquema da unidade básica da zeólita; b) esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion M^+ compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.....	42
FIGURA 2.4	a) Estrutura da zeólita ZSM-5; b) representação simplificada, mostrando os dois sistemas de canais.....	46
FIGURA 2.5	Organização lamelar do caulim.....	49
FIGURA 3.1	Diagrama simplificado da ativação térmica do caulim.....	56
FIGURA 3.2	Diagrama simplificado do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5CC na presença de TPABr.....	60
FIGURA 3.3	Diagrama simplificado do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5CC na ausência de TPABr.....	62
FIGURA 3.4	Diagrama simplificado do processo de calcinação dos catalisadores.....	65
FIGURA 3.5	Diagrama simplificado da co-impregnação úmida do rutênio.....	66
FIGURA 3.6	Unidade de leito fixo para a síntese de Fischer-Tropsch.....	69
FIGURA 4.1	Difratogramas de raios X do caulim e caulim calcinado.....	76
FIGURA 4.2	Micrografias: a) caulim e b) caulim calcinado, ambas na magnitude de 10000x.....	78
FIGURA 4.3	Isotermas de adsorção-dessorção física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$: a) caulim e b) caulim calcinado.....	80
FIGURA 4.4	Espectro na região do infravermelho do caulim e caulim calcinado.....	82

FIGURA 4.5	Difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5CC após a síntese hidrotérmica.....	84
FIGURA 4.6	Difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5CC após calcinação.....	86
FIGURA 4.7	Micrografias das zeólitas: a) ZSM-5; b) ZSM-5CC/100%TPABr; c) ZSM-5CC/75%TPABr; d) ZSM-5CC/50%TPABr e e) ZSM-5CC/25%TPABr, considerando a magnitude de 10000x.....	94
FIGURA 4.8	Isotermas de adsorção-dessorção física de N ₂ a -196 °C das zeólitas: a) ZSM-5; b) ZSM-5CC/100%TPABr; c) ZSM-5CC/75%TPABr; d) ZSM-5CC/50%TPABr e e) ZSM-5CC/25%TPABr.....	97
FIGURA 4.9	Espectros do infravermelho das zeólitas ZSM-5CC.....	100
FIGURA 4.10	Difratogramas de raios X dos catalisadores após os processos de impregnação e calcinação.....	102
FIGURA 4.11	Difratogramas de raios X dos catalisadores após os processos de impregnação e calcinação com ampliação na região do Co ₃ O ₄	103
FIGURA 4.12	Micrografias do catalisador 20%Co/ZSM-5: a) magnitude de 5000x; b) região pontual para análise de EDS e c) espectro obtido pela análise pontual de EDS.....	108
FIGURA 4.13	Micrografias do catalisador 20%Co/ZSM-5CC: a) magnitude de 5000x; b) região pontual para análise de EDS e c) espectro obtido pela análise pontual de EDS.....	109
FIGURA 4.14	Micrografias do catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5: a) magnitude de 5000x; b) região pontual para análise de EDS e c) espectro obtido pela análise pontual de EDS.....	110
FIGURA 4.15	Isotermas de adsorção-dessorção física de N ₂ a -196 °C dos catalisadores: a) 20%Co/ZSM-5; b) 20%Co/ZSM-5CC e c) 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.....	113
FIGURA 4.16	Espectros na região do infravermelho dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5...	116
FIGURA 4.17	Perfil de RTP do Co ₃ O ₄	117

FIGURA 4.18	Perfis de RTP dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.....	119
FIGURA 4.19	Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5...	121
FIGURA 4.20	Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 com ampliação na região do Co.....	122
FIGURA 4.21	a) Dados de conversão de CO em função do tempo de reação e b) Dados de seletividade dos produtos em função do tempo reação para o catalisador 20%Co/ZSM-5.....	125
FIGURA 4.22	a) Dados de conversão de CO em função do tempo de reação e b) Dados de seletividade dos produtos em função do tempo reação para o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5....	127
FIGURA 4.23	a) Dados de conversão de CO em função do tempo de reação e b) Dados de seletividade dos produtos em função do tempo reação para o catalisador 20%Co/ZSM-5CC.....	131

LISTAS DE TABELAS

TABELA 4.1	Composição química na forma de óxidos do caulim e do caulim calcinado.....	77
TABELA 4.2	Dados da análise textural do caulim e do caulim calcinado obtidos por adsorção física de N ₂	81
TABELA 4.3	Características estruturais das zeólitas ZSM-5CC antes da calcinação.....	85
TABELA 4.4	Características estruturais da zeólita ZSM-5CC após calcinação.....	88
TABELA 4.5	Composição química na forma de óxidos da zeólita ZSM-5CC.....	90
TABELA 4.6	Dados da análise textural da zeólita ZMS-5CC obtidos por adsorção física de N ₂	98
TABELA 4.7	Composição química na forma de óxidos e valores dos percentuais de cobalto elementar dos catalisadores.....	104
TABELA 4.8	Características estruturais dos catalisadores.....	106
TABELA 4.9	Dados da análise textural dos catalisadores obtidos por adsorção física de N ₂	114
TABELA 4.10	Características estruturais dos catalisadores reduzidos.....	123

LISTAS DE QUADROS

QUADRO 2.1	Unidades industriais de Fischer-Tropsch.....	24
QUADRO 2.2	Exemplo de fontes de silício, alumínio e cátions utilizados como matéria prima para a síntese de zeólitas.....	47
QUADRO 2.3	Exemplos de fontes naturais de silício e/ou alumínio e respectivas zeólitas sintetizadas.....	48

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 2.1	Representa a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF).....	30
EQUAÇÃO 2.2	Representa o rendimento dos hidrocarbonetos com n moléculas de carbono.....	31
EQUAÇÃO 2.3	Representa as etapas fundamentais da síntese hidrotérmica.....	43

LISTA DE SIGLAS

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

EDS – Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

RTP – Redução a Temperatura Programada

BET – Brunauer, Emmett and Teller

BJH – Barret, Joyner e Halenda

FT – Fischer-Tropsch

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-Five

TPABr – Brometo de Tetrapropilamônio

IZA – International Zeolite Association

MFI – Mobil Five

PETROBRÁS – Petróleo Brasileiro S. A.

SASOL – South African Synthetic Oli Limited

GTL – Gas-To-Liquids

SYNGAS – Gás de Síntese

FBR – Fixed Bed Reactor – Reator de Leito Fixo

SPR – Slurry Phase Reactor – Reator a Leito de Lama

LTFT – Low Temperature FT – Baixa Temperatura de FT

HTFT – High Temperature FT – Alta Temperatura de FT

WGS – Water Gas Shift – Reação de Deslocamento do Gás D'água

FCC – Fluid Catalitic Cracking – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, o crescimento da sociedade está diretamente relacionado à transformação de energia e a produção de combustíveis, principalmente a partir do petróleo. No entanto, segundo especialistas a produção global de petróleo deve atingir seu pico em 2020, e no decorrer deste período metade das reservas recuperáveis de petróleo terá sido processada. Assim, quando a produção global atingir seu auge, praticamente todas as reservas inexploradas estarão no Oriente Médio. Além disso, uma crise na produção de petróleo poderia impulsionar a sociedade a recorrer a combustíveis ainda mais poluentes como, por exemplo, o carvão mineral, o que representaria sérias consequências ao meio ambiente.

O gás natural surge como uma alternativa para o suprimento de energia e grande parte dele produzido mundialmente está associada ao petróleo. É um combustível fóssil, que abrange desde o metano (cerca de 98%) até hidrocarbonetos de maior peso molecular (C_2 a C_6). Seu uso é altamente relevante do ponto de vista econômico e ambiental, pois é um combustível mais barato e menos poluidor quando comparado a outros derivados de fontes de energia não-renováveis.

As principais utilizações do gás natural estão relacionadas à produção de metanol e a fixação de nitrogênio do ar na produção de fertilizantes, matéria prima para a indústria petroquímica, visando à produção de eteno, principalmente o propeno, produção de hidrogênio, cujo produto é cada vez mais importante na indústria de refino de petróleo. Outra aplicação do gás natural que vem assumindo uma crescente importância no mundo inteiro é a geração de energia elétrica em grandes usinas próximas aos maiores centros de consumo. Esta alternativa complementa os sistemas já existentes (hidrelétricas ou usinas nucleares), com riscos de transporte bem menores ("apagões") ou riscos ambientais compatíveis com a sua localização junto às metrópoles.

Dentre uma gama de vantagens que o gás natural apresenta, a combustão deste se destaca por ser mais limpa, uma vez que, apresenta o mínimo de contaminantes eliminados no tratamento inicial em comparação com os demais combustíveis usados. A combustão completa do gás natural produz apenas água e dióxido de carbono, contribuindo de forma significativa para a melhoria da qualidade do ambiente, especialmente nas regiões onde ocorre grande concentração humana e, conseqüentemente, de alta densidade de uso energético. Apesar de eliminar CO₂ (como todos os combustíveis fósseis), emitem em quantidades insignificantes particulados e óxidos de enxofre, dispensando tratamentos posteriores dos gases de combustão.

Desta forma, conciliar o avanço tecnológico ao desenvolvimento sustentável, em particular beneficiando a indústria petrolífera com o aproveitamento das reservas remotas é sem dúvida um ponto crucial do ponto vista econômico e ambiental. É neste contexto que a tecnologia de produção de combustíveis líquidos a partir do gás natural (tecnologia GTL – *gas-to-liquids*) através da síntese de Fischer-Tropsch (FT) pode ser considerada como o refino do futuro, pois permite obter combustíveis para motores a diesel e olefinas de alta qualidade, bases para lubrificantes, desprovidos de metais pesados e compostos nitrogenados presentes no petróleo.

Com base neste contexto, constata-se que o cenário atual deve incessantemente empenhar-se na busca de projetos para a construção de plantas GTL, aperfeiçoar esta tecnologia já existente e bem estabelecida, como também desenvolver novas tecnologias visando otimizar as etapas. Assim, o aperfeiçoamento de equipamentos mais modernos, recuperação de energia e desenvolvimento de catalisadores têm sido o foco principal das empresas que utilizam a tecnologia GTL.

O cobalto suportado é o catalisador mais empregado na síntese de FT devido a sua elevada atividade e longevidade, seletividade a hidrocarbonetos pesados, e baixa atividade de deslocamento de água (reação de *shift*), baixa produção de compostos oxigenados, alta estabilidade sob condições de operação e pouca tendência para formar carbetos. Esta atividade dependente, principalmente da densidade do cobalto metálico na superfície, cuja característica está relacionada com a dispersão e redutibilidade. Outro parâmetro importante relacionado a este catalisador é que a estrutura é controlada pelas propriedades química e textural, método de obtenção e interação do metal com o suporte.

Com o objetivo de prolongar à vida útil dos catalisadores suportados a adição de promotores pode resultar em mudanças significativas de atividade e/ou seletividade. Podem ocorrer interações promotor/suporte e promotor/fase ativa resultando em alterações na área específica bem como na interação metal/suporte e na seletividade. Essas possíveis interações podem inibir reações indesejáveis e suprimir a deposição sucessiva de carbono na superfície do catalisador, aumentando o tempo de vida útil do mesmo e, conseqüentemente evitando a sua desativação. O uso de metais nobres como o rutênio (Ru), por exemplo, utilizado como promotor para catalisadores a base de cobalto favorece a dispersão e eleva a seletividade a hidrocarbonetos C_5^+ .

Um dos fatores fundamentais para um catalisador apresentar um bom desempenho na síntese de FT é o tamanho do poro. A zeólita ZSM-5 é um importante catalisador comercial, que tem sido estudado e utilizado amplamente na área industrial e se apresenta como um interessante suporte para composições catalíticas devido a algumas características peculiares, tais como: uma estrutura porosa que fornece a seletividade de forma, elevada área superficial específica (até $1200 \text{ m}^2/\text{g}$) e acidez intrínseca que promove a isomerização, resistência ao coque e estabilidade sob condições da síntese de FT. Entretanto, o uso de direcionadores orgânicos onera bastante o custo na preparação deste material.

A utilização de zeólitas naturais ou produzidas a partir de outras fontes de Si e/ou Al, com o mínimo ou na ausência de direcionador orgânico se apresenta como uma tecnologia limpa de fácil aplicação e com grande relevância no que diz respeito às questões econômicas e ambientais. Dentre as várias fontes podemos citar o caulim. Com o aumento na aplicação industrial das zeólitas, os métodos econômicos de produção têm sido estudados com mais detalhe. Uma das principais vias para preparação de catalisadores de FCC é sintetizar a zeólita diretamente sobre a superfície do caulim. Isso é chamado de síntese "*in situ*", porque o caulim não só é utilizado como matéria-prima, mas também atua com o suporte do catalisador FCC.

A preparação de zeólita ZSM-5 com o mínimo ou na ausência de direcionadores orgânicos é uma área recente e de alto impacto tecnológico. Isso porque os direcionadores orgânicos são responsáveis pelo encarecimento dos produtos finais além de serem eliminados via calcinação o que gera graves problemas ao meio ambiente. Adicionalmente, a preparação de zeólitas na ausência

de direcionadores e utilizando outras fontes de Si e/ou Al, permite um compromisso entre o baixo custo e o meio ambiente (considerações econômicas e ambientais).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho visa utilizar o caulim como fonte de silício e alumínio com o objetivo de reduzir os custos de obtenção da zeólita ZSM-5 e avaliar o teor de direcionador orgânico (brometo de tetrapropilamônio – TPABr) sobre a cristalinidade desta zeólita. Além disso, preparar catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) via impregnação úmida visando aplicação na síntese de Fischer-Tropsch.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar o caulim antes e depois da ativação térmica através das técnicas de Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Adsorção Física de Nitrogênio e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
- ✓ Obter a zeólita ZSM-5 utilizando o caulim calcinado como fonte de silício e alumínio e avaliar o teor de 100, 75, 50, 25 e 0% de TPABr sobre a cristalinidade desta zeólita.
- ✓ Caracterizar as zeólitas ZSM-5 sintetizadas através das técnicas de Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Adsorção Física de Nitrogênio e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
- ✓ Preparar catalisadores Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5 via impregnação úmida.

- ✓ Caracterizar os catalisadores através das técnicas de Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX); Adsorção Física de Nitrogênio; Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Raios X por Energia dispersiva (MEV/EDS); Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Redução à Temperatura Programada (RTP).

- ✓ Avaliar a atividade catalítica e seletividade dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch (FT).

CAPÍTULO II

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Fundamentos da Tecnologia GTL

GTL (*gas-to-liquids*) é uma tecnologia, amplamente usada nas refinarias de petróleo, que permite a conversão química de gases em líquidos. Essa tecnologia, denominada gás de síntese (*syngas* – $H_2 + CO$) pela síntese de Fischer-Tropsch (FT), vem sendo promovido pela disponibilidade do gás natural, principalmente daqueles provenientes de regiões remotas. A reação de Fischer-Tropsch (FT) oferece a possibilidade da manufatura e do transporte de combustíveis mais limpos dessas grandes e distintas fontes (FONT FREIDE et al., 2003).

A síntese de FT é a etapa chave do processo. O gás de síntese ($H_2 + CO$) obtido na primeira etapa é convertido em uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de cadeias longas, numa vasta gama de massas moleculares alcançando até mesmo aqueles com alto ponto de fusão, na superfície de um catalisador metálico, onde os mais comumente utilizados são os de ferro (Fe) ou cobalto (Co) (HAMELINCK et al., 2003; VESSIA, 2005). Posteriormente passarão por uma etapa final de tratamento, obtendo os produtos de interesse, além de água (DALAI e DAVIS, 2008). Os produtos da síntese de FT são livres de enxofre e compostos nitrogenados, contendo quantidades não negligenciáveis de compostos oxigenados. A natureza desses compostos é determinada pelo tipo do catalisador e pelas condições da reação. Alcoóis, aldeídos e ácidos carboxílicos são produtos primários da reação que podem ser considerados como produtos parcialmente hidrogenados resultantes da etapa de crescimento da cadeia. Cetonas e ésteres são produtos secundários formados em condições de operação mais severas (CLAEYS e STEEN, 2004). A reação está sujeita a limitações difusionais como também as reações secundárias que podem afetar fortemente a distribuição dos produtos finais e levar a desativação dos catalisadores (KAPTEIJN et al., 2005).

As temperaturas usualmente empregadas variam de 200 a 350 °C e as pressões na faixa de 10 a 45 bar. Nesta reação ocorre a liberação de grandes quantidades de calor dado que as reações são exotérmicas. Os alcanos gerados são geralmente de cadeias lineares, desde o metano até ceras, passando por gasolina, óleo diesel e até hidrocarbonetos com até 100 átomos de carbono (SINS et al., 2008).

O Quadro 2.1 apresenta as plantas industriais que dominam a tecnologia GTL (CALLARI, 2007).

Companhias	Localização	Produtos	Capacidade (barris/dia)	Carga	Situação Atual
Sasol	Sasolburg (África do Sul)	Combustíveis e produtos especiais	150.000	Carvão	Em operação
Petro SA (Mossgas)	Mossel Bay (África do Sul)	Combustíveis e produtos especiais	22.500	Gás Natural	Em operação
Shell	Bintulu (Malásia)	Combustíveis e produtos especiais	12.500	Gás Natural	Em operação
Sasol e Qatar Petroleum (Oryx)	Ras Laffan (Qatar)	Combustíveis	34.000	Gás Natural	Em operação

Quadro 2.1: Unidades industriais de Fischer-Tropsch

Fonte: Adaptado de Callari, 2007

As plantas de geração de gás de síntese correspondem a cerca de 50 a 60% do custo total de produção das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, o que explica o grande esforço por parte das empresas nesta etapa do processo, com o objetivo de otimizar e reduzir os custos (ROSTRUP-NIELSEN, 2002).

Os produtos derivados da tecnologia GTL apresentam duas relevantes vantagens econômicas. A primeira diz respeito ao custo de transporte que é menor do que o gás natural que tem poder calorífico cerca de 1000 vezes menor ao do petróleo, o qual necessita de condições específicas (gasodutos ou navios que transportem metano) para sua exploração elevando de uma forma geral os custos. A segunda vantagem está relacionada aos produtos obtidos nas unidades GTL, os quais produzidos a partir de um combustível limpo, o gás natural, não causam impactos significativamente elevados ao meio ambiente (SILVA, 2004).

Os processos de conversão de gás natural em produtos líquidos podem ser divididos em dois tipos: processos de conversão direta e processos de conversão indireta.

Os processos de conversão direta utilizam catalisadores e rotas de síntese específicas para transformar quimicamente as moléculas de metano, o principal constituinte do gás natural, em substâncias mais complexas e de maior peso molecular. Os produtos líquidos que podem ser obtidos incluem os alcoóis (principalmente o metanol), as olefinas e os aromáticos (benzeno, tolueno e naftaleno). Entretanto, a alta estabilidade da molécula de metano traz uma série de problemas técnicos para viabilizar as reações químicas envolvidas. Assim, os esforços de pesquisa e desenvolvimento dos processos de conversão direta estão focados na melhoria dos catalisadores, na elucidação dos mecanismos de reação e no desenvolvimento de novos equipamentos (ALMEIDA et al., 2002).

Ao contrário dos processos de conversão direta, a rota indireta é tecnicamente mais fácil. Os processos envolvidos estão mais bem estudados e já existem diversas plantas piloto e comerciais em operação. Esses processos se caracterizam por três etapas básicas:

i) Geração do gás de síntese (mistura de CO e H₂)

Os processos utilizados para a conversão do gás natural em gás de síntese são: reforma catalítica do metano com vapor de água; oxidação parcial do metano com oxigênio; reforma autotérmica; reforma combinada ou em dois estágios (reforma a vapor + reforma autotérmica) e reforma catalítica do metano com dióxido de

carbono (reforma a seco). Sendo a reforma a vapor e a oxidação parcial as duas principais rotas empregadas na indústria, e podem termodinamicamente ser representadas pelas reações 2.1 e 2.2, respectivamente (FAITH et al., 2000; WILHELM et al., 2001; ROSTRUP-NIELSON, 2002; ARMOR, 2005):



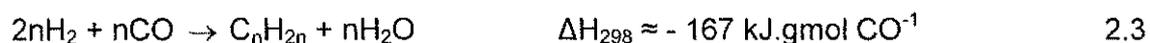
A formação da mistura pela reforma catalítica do metano com vapor de água é a tecnologia mais empregada. Uma vantagem desse processo é o fato de não necessitar de uma planta para fornecer oxigênio. Porém, apresenta algumas desvantagens, dentre as quais a composição da corrente de produto com razão $\text{H}_2/\text{CO} > 4$ que é muito acima da razão ótima necessária para a síntese de FT, menores conversões devido ao limite de temperatura de operação inferior aos demais processos e o alto custo dos reformadores a vapor, limitando a sua aplicação a plantas com maior capacidade (VOSLOO, 2001).

A oxidação parcial do metano com oxigênio fornece uma razão H_2/CO mais próxima da razão ótima. Porém, devido à ausência de catalisador, o reformador opera a temperaturas mais elevadas favorecendo a formação de fuligem que se deposita na superfície dos reatores com perdas de produtividade e outros gases, os quais necessitam de um tratamento posterior de limpeza e o alto consumo de oxigênio. Os custos do processo também são maiores devido ao alto consumo de oxigênio. Além disso, o metano não convertido ou formado como subproduto da reação de FT precisa de uma etapa adicional para remoção do CO_2 para reciclar a corrente gasosa para a etapa de geração, elevando os custos do processo (VOSLOO, 2001; SILVA, 2004).

ii) Conversão do gás de síntese.

A conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos se baseia na síntese de Fischer-Tropsch. Existem duas opções bem definidas: o processo a baixas temperaturas e a elevadas temperaturas. O primeiro destina-se a produção de ceras onde posteriormente são convertidas em nafta ou óleo diesel pela etapa de hidroprocessamento. O segundo é utilizado na produção de gasolina e de alfa-olefinas. Nesta etapa do processo as reações 2.3 e 2.4 são válidas:

Olefinas:



Parafinas:



Estas reações são altamente exotérmicas, com isso a remoção de calor do reator torna-se um ponto crítico do processo (DALAI e DAVIS, 2008).

Reações secundárias incluem a produção de metano (reação 2.5), de carbono sólido pela reação de Boudouard (reação 2.6), além da produção de alcoóis (reação 2.7).

Metanação:



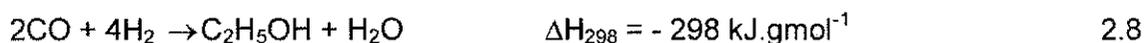
Reação de Boudouard ou reação de desproporcionamento:



Produção de alcoóis:



O etanol é o principal álcool, para ele a termoquímica é válida na reação 2.8.



Além destas reações, há ainda a reação de deslocamento d'água ou reação de *shift*, também denominada reação WGS (*water gas shift*) como mostrada na reação 2.9.



Por possibilitar alteração na razão H_2/CO , um parâmetro muito importante no processo, esta reação é particularmente importante. A reação WGS é de grande interesse para a conversão da mistura formada a partir do carvão, o qual produz uma mistura muito rica em monóxido de carbono, com razão molar aproximadamente 0,7. O reciclo de uma vazão adequada da corrente gasosa efluente permite elevar o valor da razão H_2/CO da mistura de alimentação a um valor mais apropriado para a síntese de FT.

iii) Hidroprocessamento

O hidroprocessamento é responsável pela agregação mais nobre de todo o processo. É a terceira etapa de conversão a qual é utilizada para o tratamento de cera produzida no processo FT a baixas temperaturas. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocrackeamento da cera, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (SANTANA, 2006).

Apesar destas três etapas já estarem bem definidas, individualmente otimizadas, e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado, o que torna um grande desafio obter metodologias que combinem estas três etapas de forma que os custos se tornem economicamente viáveis. Um dos principais desafios técnicos a ser alcançado é a geração de gás de síntese em uma razão H_2/CO igual a 2. Esta relação ideal permite otimizar o processo de conversão através da síntese de FT. Outro desafio está relacionado à escolha do catalisador. Dentre outros requerimentos ele deve ser eficiente, possuir estabilidade durante um longo período de tempo, ser resistente a depósitos de carbono e a temperatura. A escolha adequada do catalisador terá conseqüências diretas nos custos do processo de produção. Portanto, a utilização de sistemas catalíticos mais eficientes e/ou a otimização do desempenho dos mesmos em processos tradicionais passam a ser de fundamental importância (SCHMAL, 2005).

2.2 Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch

O mecanismo de reação consiste numa polimerização que leva a uma distribuição de produtos com diferentes pesos moleculares, denominada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta distribuição que pode ser descrita pela Equação 2.1, determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade desde produtos gasosos (hidrocarbonetos leves), produtos líquidos (hidrocarbonetos de peso intermediário) até ceras

(hidrocarbonetos sólidos). Esta seletividade é determinada pelo desempenho do catalisador nas etapas de propagação e terminação da cadeia (TAVAKOLI, 2008).

$$\log (W_n/n) = \log .[(1-\alpha)^2/\alpha] + n.\log\alpha \quad 2.1$$

Onde: W_n é a fração em peso dos produtos contendo n átomos de carbono; α é o fator de probabilidade de crescimento de cadeia.

A síntese de FT produz alcanos e alcenos de diferentes tamanhos pelo processo que é basicamente uma construção de cadeias carbônicas onde essas cadeias podem ganhar comprimento pela adsorção de outro grupo de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) na forma do mero (-CH₂-) ou essas cadeias podem terminar deixando a superfície catalítica para formar assim uma parafina ou uma olefina.

Segundo Vessia (2005), para que haja um crescimento estequiométrico ideal das cadeias de hidrocarbonetos são necessárias duas moléculas de hidrogênio (H₂) para cada molécula de monóxido de carbono (CO), cuja relação corresponde à taxa de H₂/CO e pode variar de 1,7:1 e 3:1. No entanto, considerando que o conhecimento sobre o processo de FT ainda é limitado, a modelagem da distribuição das cadeias de hidrocarbonetos (produtos) também não é precisa. Através do mecanismo é possível compreender como são formados os compostos oxigenados (alcoóis, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos) e o porquê do predomínio de parafinas lineares.

Para otimizar a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de FT, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização, é necessária uma mudança na distribuição de ASF, pela redução de formação de hidrocarbonetos pesados, por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando assim o aumento da cadeia de carbono considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (SAPAG e MENDIOROZ, 2001).

Um modelo estatístico simples foi proposto para relacionar de forma linear o logaritmo da massa molecular do hidrocarboneto e o seu número de carbono. A

probabilidade do crescimento, ou seja, a seletividade da cadeia é expressa pela constante α e o rendimento dos hidrocarbonetos com n moléculas de carbono é dado pela Equação 2.2 e representado na Figura 2.1.

$$C_n = \alpha^{n-1}(1-\alpha) \quad 2.2$$

Onde: α é a probabilidade de crescimento da cadeia; n é o comprimento dos hidrocarbonetos e C_n é a fração de hidrocarbonetos que possuem comprimento n .

Uma forma de representar a distribuição ASF é através do gráfico de probabilidade de crescimento versus fração molar (Figura 2.1), onde é válido ressaltar que as cadeias carbônicas, cujo comprimento varia de C_9 a C_{11} , são contadas duas vezes em ambos os produtos, gasolina e óleo diesel.

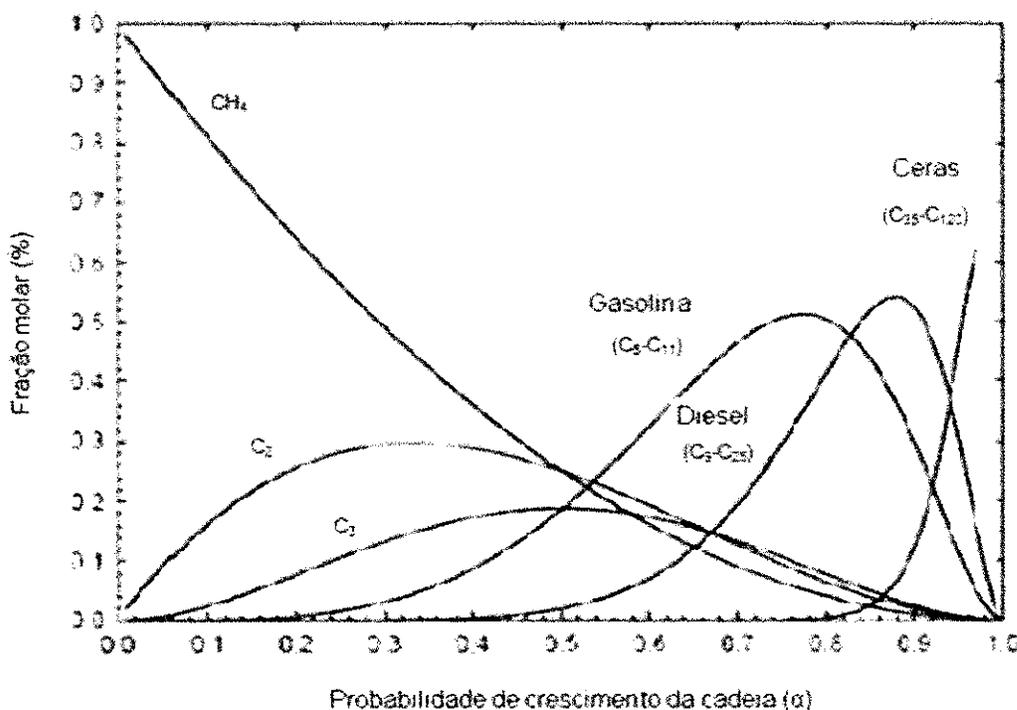


Figura 2.1: Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomos de C) calculada a partir da equação ASF em função de α .

Fonte: adaptado de Vessia, 2005

A probabilidade de crescimento da cadeia α representa a razão entre a constante de velocidade de propagação e a soma das constantes de velocidade de propagação e terminação da cadeia. Uma cadeia com n átomos de carbono terá uma probabilidade definida por α^{n-1} , pois dependerá da probabilidade de formação de cada hidrocarboneto com cadeia menor do n , uma vez que é um processo de crescimento gradual (HAMELINCK et al., 2003; VESSA, 2005). É possível observar na Figura 2.1 que à medida que α se aproxima da unidade, o produto obtido consiste principalmente de graxas e a síntese de hidrocarbonetos leves é minimizada. Grande parte das distribuições de produtos experimentalmente observados segue a distribuição de ASF. Contudo, para que se tenha vantagem comercial deste mecanismo de polimerização dois aspectos devem ser levados em consideração: o primeiro está relacionado com o desenvolvimento de catalisadores que permitam operar em elevados valores de α ($\alpha > 0,9$) e em condições moderadas de temperaturas. E o segundo, consiste em desenvolver catalisadores que não obedeçam à distribuição de ASF. Trabalhar com altos valores de α minimiza a formação de metano e, as graxas obtidas são posteriormente hidrocraqueadas para formar gasolina ou diesel (DRY, 1996).

Dentre os mecanismos encontrados na literatura, existem três que são citados mais frequentemente: mecanismo do carbeno, mecanismo do hidroxicarbeno e mecanismo de inserção de monóxido de carbono (CO).

2.2.1 Mecanismo do Carbeno

No mecanismo do carbeno são formados intermediários C_1 (carbono superficial livre de oxigênio) e hidrogênio adsorvido após a dissociação do CO e do H_2 sobre as partículas metálicas suportadas. Em seguida, o carbono reage com o hidrogênio adsorvido gerando os intermediários CH, CH_2 e/ou CH_3 , pois os átomos de carbono são facilmente hidrogenados. Estes intermediários formados podem posteriormente ligar-se para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH_x em uma espécie C_xH_y , adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia procede pela desidrogenação de uma cadeia para formar uma olefina; hidrogenação de um

intermediário C_xH_y para formar uma parafina ou crescimento desproporcional de um intermediário C_xH_y para formar parafina ou olefina. A espécie de metileno (CH_2 adsorvido) é o intermediário-chave do mecanismo (CIOBICA et al., 2002; NDLOVU et al., 2002; TENG et al., 2007).

2.2.2 Mecanismo do Hidroxicarbeno

Este mecanismo inicia-se com a formação de intermediários hidroxicarbenos (CHOH), a partir da hidrogenação parcial de CO adsorvido. Posteriormente ocorre uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno (CHOH) com consecutiva eliminação de água, gerando intermediários RCHOH. O crescimento da cadeia do hidrocarbano ocorre a partir da adição de hidrogênio aos intermediários RCHOH adsorvidos e subsequente eliminação da água (FREMET et al., 2005).

O mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) pela eliminação do grupo OH, assistida pelo hidrogênio, como também a formação de alcoóis através da hidrogenação da espécie intermediária RCHOH e de aldeídos por dessorção do intermediário RCHOH. A base deste mecanismo está na ocorrência de uma co-alimentação de alcoóis durante a reação de FT e estes alcoóis participam do crescimento da cadeia. As espécies de hidroxicarbano são os intermediários-chave (CIOBICA et al., 2002).

2.2.3 Mecanismo de Inserção de Monóxido de Carbono

O mecanismo de inserção de CO foi primeiramente proposto por Picheler e Schulz em 1970. Este mecanismo é caracteristicamente diferente dos dois mecanismos anteriores, uma vez que, o CO permanece inalterado. Hidrocarbonetos se ligam através da inserção de CO nas moléculas de hidrocarbonetos intermediários, formando C_xH_y , ou seja, o crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente

hidrogenadas a uma cadeia alquila. O oxigênio terminal (remanescente da molécula do CO) é finalmente removido pela hidrogenação da superfície do intermediário C_xH_yO , com consecutiva dessorção de água. Modelos experimentais mostram que o CH_2 intermediário pode ser facilmente formado e posteriormente reagir para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas. Neste mecanismo o grupo carbonil é a espécie intermediária chave. (CARTER, 2001; CIOBICA et al., 2002).

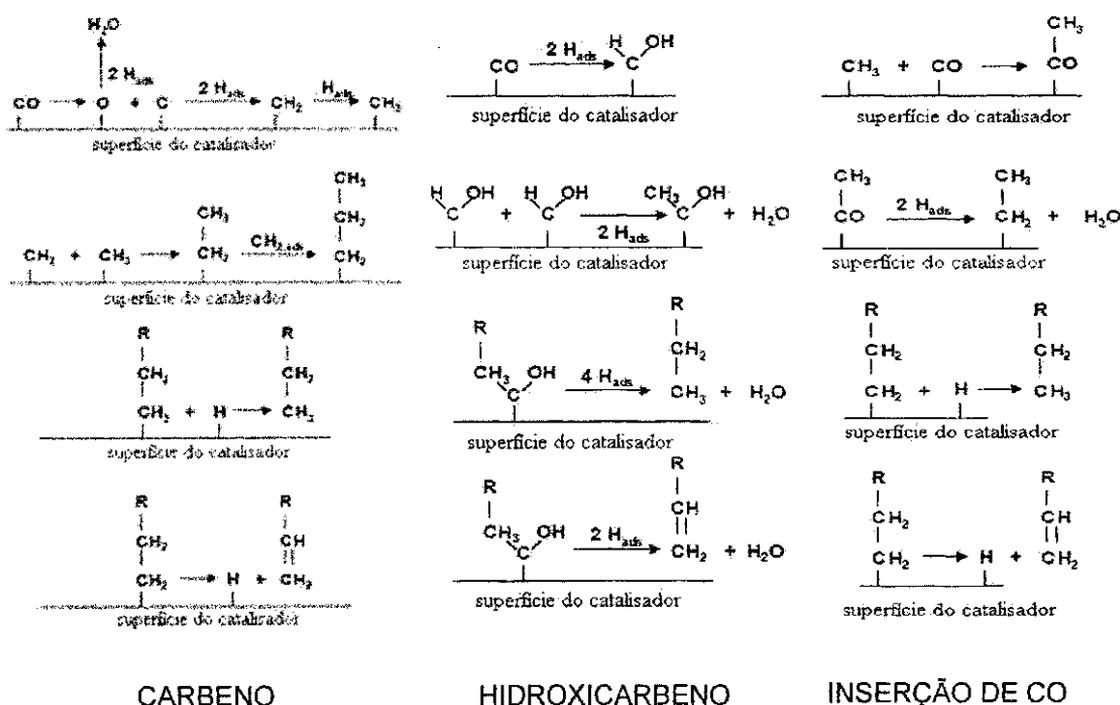


Figura 2.2: Representação esquemática dos três mecanismos básicos da síntese de Fischer-Tropsch: mecanismo do carbeno, hidroxicarbeno e de inserção de CO.

Fonte: Silva, 2004; Kollar et al., 2010

2.3 Reatores Utilizados na Síntese de Fischer-Tropsch

Os principais desafios para o desenvolvimento de reatores comerciais de Fischer-Tropsch são o alto calor de reação (necessitando de mecanismos de controle de temperatura) e o grande número de produtos gerados com diferentes pressões de vapor (OPDAL e SKREIBERG, 2006). Os principais reatores comerciais

desenvolvidos para a síntese de FT são: (i) reator de leito fixo (FBR = *Fixed Bed Reactor*); (ii) reator em lama (SPR = *Slurry Phase Reactor*); (iii) reator de leito fluidizado (CFB = *Circulating Fluidised Bed*).

No reator de leito fluidizado o catalisador encontra-se suspenso no leito, fazendo com que seu consumo seja menor que os de reatores de leito fixo. Sua configuração pode ser descrita como um vaso com distribuidores de gás e tubos trocadores de calor (OPDAL e SKREIBERG, 2006). São operados em altas temperaturas e médias pressões. Tem como principais características, a melhor remoção de calor e por conseqüente melhor controle de temperatura, menos problemas com queda de pressão e maior facilidade de remoção e adição de catalisador, podendo ser feita inclusive sem interrupção do processo (RODRIGUES e BOMTEMPO, 2004).

O reator de leito fixo tem sido desenvolvido em substituição aos de leito fluidizado. A natureza exotérmica da reação de FT combinada com a elevada atividade dos catalisadores de cobalto, por exemplo, provoca uma considerável variação de calor. Este tipo de reator apresenta algumas vantagens em relação a outros tipos de configurações. Simplicidade, e conseqüente baixo custo de construção e manutenção, pouca necessidade de equipamentos auxiliares devido à fixação das partículas no leito e larga flexibilidade de operação. Por outro lado, as desvantagens estão relacionadas principalmente à transferência de calor. Isto porque a taxa de liberação de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator. Em reações exotérmicas a taxa de reação pode ser relativamente maior na entrada do reator devido à maior concentração dos reagentes (SILVA, 2004).

O reator de leito em lama é a última tecnologia desenvolvida para o processo FT. É considerada a primeira escolha para um novo processo FT usando alta atividade dos catalisadores de cobalto. Largamente utilizado, constituído de elementos fluidos e sólidos, onde o catalisador não possui uma posição fixa, fluindo na forma de pequenas esferas juntamente com os demais componentes reagentes. A reação ocorre em baixas temperaturas (200-250 °C) e baixas pressões (20-30 bar) e as partículas do catalisador encontram-se suspensas na lama. Neste reator o gás de síntese quente é borbulhado na lama líquida que é constituída por produtos da reação (hidrocarbonetos em forma de graxa). A configuração deste reator favorece a

transferência de calor, o controle da temperatura e a fácil adição e remoção de catalisador (RODRIGUES e BOMTEMPO, 2004). Este reator apresenta algumas vantagens em relação aos demais, tais como: a pressão diferencial é cerca de três vezes menor resultando num menor custo com compressão de gás, menor carregamento do catalisador significa um consumo quatro vezes menor de catalisador por tonelada de produtos, é mais isotérmico e com isto pode operar em temperaturas mais elevadas proporcionando maiores conversões, permite adicionar ou remover catalisador sem a necessidade de interromper a reação. Por outro lado, a desvantagem principal do sistema a leito de lama é que qualquer envenenamento, como o H_2S , desativa o catalisador, enquanto que no reator de leito fixo o H_2S é absorvido pela camada superior de catalisador, deixando o leito ileso (DRY, 2002).

2.4 Catalisadores Utilizados na Síntese de Fischer-Tropsch

Os catalisadores utilizados na síntese de FT são normalmente preparados por deposição de um precursor do metal sobre a superfície do suporte através de processos como: precipitação, impregnação, troca iônica, síntese a partir de compostos organometálicos ou deposição em fase vapor. Após esta etapa, o catalisador é seco, calcinado e submetido à ativação com fluxo de hidrogênio para gerar a fase metálica ativa. Desse modo, a inter-relação entre a composição do catalisador e as condições de preparação determina a atividade e seletividade para um dado conjunto de parâmetros reacionais ou de processo. Talvez mais que em qualquer outra reação de hidrogenação, a seleção do "melhor" catalisador é a etapa crucial na tecnologia da síntese de FT (ADESINA, 1996).

O desempenho de um catalisador na síntese de FT (atividade e/ou seletividade) é determinado pela interação de vários processos físicos e químicos envolvidos. Metais como Co, Fe, Ru e Ni podem ser usados como catalisadores nessa reação. Dentre estes, os mais largamente utilizados são o Fe e o Co, cada um tendo suas vantagens e desvantagens (ADESINA, 1996; VAN DIJK, 2001).

Estudos realizados por Vanice et al. (1975) mostraram que o peso molecular médio dos hidrocarbonetos produzidos pelo processo de FT, decresce conforme o catalisador utilizado no processo, na seguinte ordem: $Ru > Fe > Co > Ni$. Quando se

usa catalisadores de níquel a produção de metano aumenta substancialmente. Catalisadores de rutênio são muito caros, além disso, suas reservas mundiais não são suficientes para utilização comercial. Assim, ferro e cobalto, continuam sendo utilizados como catalisadores do processo de FT para síntese de hidrocarbonetos.

Catalisadores de cobalto tem se destacado como fase ativa, já que permite obter alto rendimento em hidrocarbonetos de cadeias longas, além de baixa produção de compostos oxigenados, alta estabilidade sob condições de operação e pouca tendência para formar carbetos. Como inconveniente, os catalisadores a base de cobalto têm tendência de serem desativados em função do tempo. Esta desativação é devido à oxidação do catalisador pelos compostos oxigenados formados durante a reação, em particular água, e pela formação de carbono sólido na superfície do catalisador, bloqueando o acesso dos reagentes aos sítios ativos (MADANI, 2005). O catalisador desativado pode ser regenerado sob fluxo de hidrogênio. Este tratamento permite eliminar os produtos adsorvidos na superfície do catalisador e paralelamente reduzir o óxido formado em seu correspondente metal ativo. A dopagem pela adição de pequenas quantidades de metais nobres aumenta a taxa de conversão dos catalisadores à base de Co. Estudos mostram que a adição de um metal nobre (Ru, Rh, Pt e Pd) tem forte influência na estrutura e dispersão das partículas de cobalto, nas taxas de reação e na seletividade (DIEHL e KHODAKOV, 2009), podendo influenciar nos seguintes aspectos: (i) fácil redução do cobalto; (ii) aumento da dispersão; (iii) aumento da resistência a desativação (v) alta concentração de sítios ativos e (vi) atividade intrínseca pela modificação dos sítios de superfície (KHODAKOV, 2009).

Catalisadores a base de ferro têm sido usados na reação de FT principalmente nas reações que utilizam o gás de síntese a partir do carvão, uma vez que apresenta maior resistência a desativação pelo enxofre. O uso de catalisadores a base de ferro na síntese de FT é muito atrativo devido ao seu baixo custo e a sua alta atividade, ideal para a reforma a vapor. Esses catalisadores apresentam também maior desempenho em fontes de *syngas* ricas em CO e CO₂, por causa da sua elevada atividade na reação de deslocamento do gás d'água (WGS – *Water Gas Shift*), tendendo a conversão de todo CO e CO₂ na reação. Estes catalisadores podem ser desativados devido à oxidação, sinterização das partículas metálicas, envenenamento e formação de depósitos de carbono. Um dos maiores inconvenientes relativos ao emprego de catalisadores a base de ferro é sua

degradação física, produzindo catalisadores frágeis devido à mudança de volume durante a reação, ocasionando entupimento do reator de leito fixo, gerando queda de pressão ou dificultando a separação do catalisador no reator a leito de lama. A adição de promotores tais como o manganês, potássio e cobre, pode aumentar o desempenho dos catalisadores à base de ferro. O manganês, por exemplo, promove a atividade catalítica desses aumentando a seletividade em olefinas de cadeias curtas, além de uma maior conversão de CO. O potássio por sua vez, promove a formação de olefinas e a seletividade em produtos de alto peso molecular, inibindo a geração de metano, já o cobre favorece a redutibilidade do óxido de ferro, embora seus efeitos sobre o suporte ainda não tenham sido bem entendidos (JIN e DATYE, 2000).

De uma forma geral, comparando estes dois catalisadores, pode-se dizer que o cobalto é muito mais resistente a oxidação pelo vapor d'água, dado que a adsorção de água sobre este catalisador é muito mais fraca. Por isso, a maioria das equações cinéticas para a síntese de FT sobre catalisadores de cobalto não contem o termo pressão parcial da água, ou seja, em processos com condições equivalentes e uma altura fixa do leito catalítico, é esperado que o catalisador de cobalto resulte em maior conversão, já que a água produzida não inibe a taxa de reação, como ocorre com o catalisador de ferro. O cobalto também é conhecido como sendo mais hidrogenante do que o ferro e a razão olefina/parafina é menor com o catalisador de cobalto. Por outro lado, a pressão da reação tem um efeito muito pequeno na seletividade em produtos com o uso do catalisador a base de ferro, enquanto que no catalisador de cobalto, este efeito é mais pronunciado (DRY, 1996). O cobalto é intrinsecamente mais ativo do que o ferro na síntese de FT e também a cinética da reação é mais favorável na presença de cobalto, porém seu custo é mais elevado. Catalisadores de ferro são utilizados em processos de FT a elevadas temperaturas (HTFT – *High Temperature Fischer-Tropsch*, 300 a 400 °C) para produzir hidrocarbonetos na faixa de C₁ a C₁₅ (STEYNBERG e DRY, 2004). Catalisadores a base de cobalto, por sua vez, não são tão flexíveis a pressões e temperaturas, uma vez que, quando utilizados a altas temperaturas acabam produzindo muito metano. Ambos (Fe e Co) sofrem envenenamento irreversível pelo enxofre, além disso, a água re-oxida tanto o Fe quanto o Co, sendo o Co mais resistente do que o Fe a re-oxidação (ESPINOZA et al., 1999).

Catalisadores a base de níquel e rutênio têm sido utilizados na síntese de FT, porém a disponibilidade do rutênio é limitada, isso torna o processo economicamente inviável. Os catalisadores a base de níquel possuem alta atividade, mas produzem metano em grandes quantidades e em condições de altas pressões seu rendimento é baixo (FONSECA, 2009). Assim, metais nobres como o rutênio, por exemplo, são utilizados como promotores para catalisadores a base de cobalto. Kogelbauer et al., 1996 avaliaram o efeito de Ru nos catalisadores Co/Al₂O₃ obtidos por métodos distintos. Os autores observaram que a adição do Ru elevou a redução de cobalto a óxidos e a seletividade de hidrocarbonetos, favoreceu sua dispersão, diminuiu a deposição de carbono e, verificaram ainda que os catalisadores podem ser regenerados em temperaturas mais baixas.

2.5 Fatores que Influenciam o Desempenho dos Catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch

Diversos materiais têm sido sugeridos como suporte para catalisadores na reação de FT, dentre eles: sílica, alumina, titânia e zeólitas. A escolha do suporte para os catalisadores desta reação leva em conta vários fatores incluindo acidez, efeitos de dispersão, porosidade, modificações eletrônicas e forte interação metal/suporte (ADESINA, 1996). Um aspecto importante para o desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade na síntese de FT é o aumento do número de sítios ativos estáveis sob certas condições de reação, ou seja, uma elevada dispersão da fase ativa. O suporte exerce forte influência na redutibilidade, na atividade e na seletividade da reação, por exemplo, os catalisadores de ferro suportados em sílica, apresentam uma diminuição da redutibilidade e da atividade do catalisador, devido às variações na estrutura da superfície e interações entre o ferro e a sílica (ZHANG et al., 2006).

Bechara e colaboradores (2001) reportaram que a porosidade do suporte modifica as propriedades catalíticas através de seus efeitos na redutibilidade da fase ativa.

Khodakov et al. (2002) mostraram que além da composição química, a estrutura porosa do suporte também apresenta um grande efeito na dispersão, na

redutibilidade e no comportamento catalítico do cobalto suportado. A literatura apresenta uma série de fatores a serem considerados na escolha de um suporte para esta reação, e que tanto a textura quanto as propriedades de superfície tem grande influência na dispersão e redutibilidade do catalisador e por isso, na seletividade dos produtos formados. Um bom suporte catalítico precisa apresentar uma grande capacidade de carga metálica e uma alta dispersão da fase ativa. Além disso, por se tratar de uma reação extremamente exotérmica, o suporte deve facilitar a dissipação do calor gerado pela reação, evitando assim a formação de pontos quentes prejudiciais a fase ativa. O suporte precisa ainda apresentar uma morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, bem como uma fácil remoção dos produtos formados. Em relação ao tamanho de partículas, a maioria dos catalisadores na reação de FT com partículas de cobalto em torno de 20 nm, apresenta baixa dispersão. Por esta razão, 95% dos átomos deste metal não estão localizados na superfície e conseqüentemente, são cataliticamente inativos (OUKACI et al., 1999).

2.6 Zeólitas e Fundamentos da Síntese Hidrotérmica

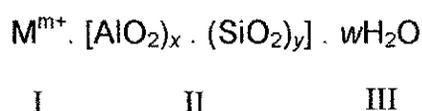
Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O (GIANNETTO, 1990; LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

A estrutura de uma zeólita define a possibilidade de sua aplicação industrial tanto em processos físicos de separação e de purificação como em processos químicos de refino e petroquímica. Portanto, pode-se dizer que uma compreensão dos processos industriais que envolvem a zeólita leva obrigatoriamente ao conhecimento das estruturas porosas destes sólidos (GIANNETTO, 1990).

De acordo com Monteiro (1995), os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura microporosa, a qual permite que estes materiais tenham uma elevada área de superfície interna em relação à superfície externa. Esta estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa

transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Desta forma, o fluxo de entrada e saída no espaço intracristalino depende de moléculas, cujas dimensões sejam inferiores a um valor crítico, que varia de acordo com a estrutura zeolítica (MELO e RIELLA, 2010). Dessa forma, as zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho de seus poros em: poros pequenos ($3 \text{ \AA} < d \leq 5 \text{ \AA}$), poros médios ($5 \text{ \AA} < d \leq 6 \text{ \AA}$), poros grandes ($6 \text{ \AA} < d < 9 \text{ \AA}$) e poros extragrandes ($d \geq 9 \text{ \AA}$), onde o acesso ao interior dos mesmos ocorre por anéis de 8, 10, 12 ou 14 átomos de oxigênio, respectivamente (GIANETTO et al., 2000).

A composição química de uma zeólita pode ser descrita a partir de três componentes: cátions de compensação (I), rede cristalina (II) e fase adsorvida (III), como representada pela fórmula empírica abaixo:



Onde: M é um cátion de valência m , $x+y$ é o número de tetraedros por célula unitária cristalográfica e x/y é razão silício/alumínio (ou simplesmente Si/Al).

A estrutura cristalina ou rede tridimensional, é construída por tetraedros de alumínio e silício identificados por TO_4 ($T = Si, Al$) ou $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ com átomos de oxigênio conectando os tetraedros vizinhos formando subunidades e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos que se repetem gerando o esqueleto cristalino, como mostra a Figura 2.3. A presença de tetraedros de alumínio na rede gera cargas negativas devido à diferença entre as valências do Al (+3) e Si (+4) fazendo-se necessário a presença de um cátion, denominado compensador de carga, para manter a eletronegatividade da estrutura (GIANNETTO, 1990; PAYRA e DUTTA, 2003; GUISET e RIBEIRO, 2004). A quantidade de alumínio na rede pode variar de $Si/Al = 1$ até infinito. Quando esta razão for inferior a 1, não é possível a formação de zeólitas, pois segundo a regra proposta por Lowenstein, a existência de dois tetraedros de alumínio vizinhos gera uma repulsão eletrostática. Esta relação exerce uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas das zeólitas, principalmente sobre as catalíticas (ODDONE e PINTO, 2002).

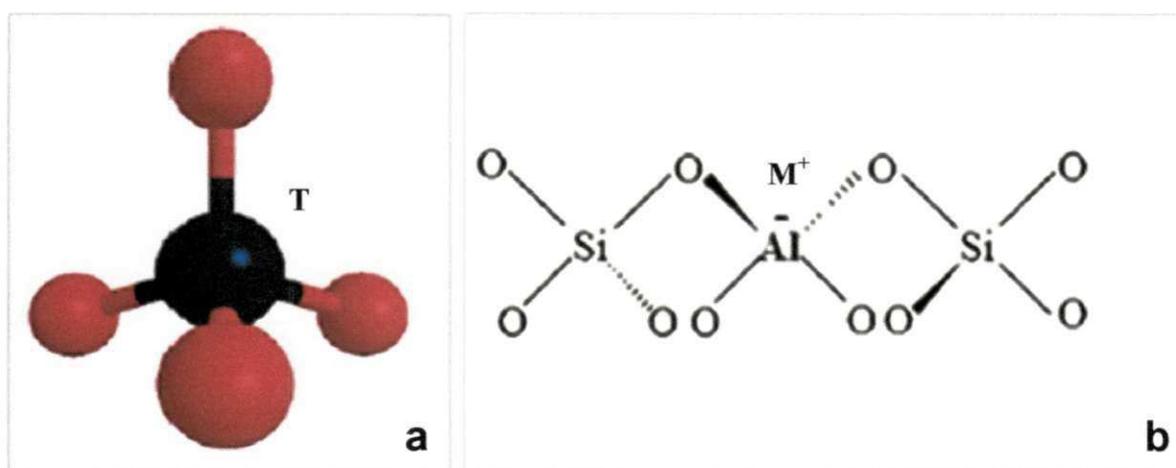


Figura 2.3: a) esquema da unidade básica da zeólita; b) esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion M^+ compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.

Fonte: adaptado de Martins e Cardoso, 2006.

As zeólitas apresentam características peculiares que se traduzem em excelentes propriedades. A elevada capacidade de troca iônica que permite obter sítios adequados para aplicação na catálise, uma grande área superficial distribuída através de poros com estruturas regulares permitindo a capacidade de adsorção intracristalina, elevada estabilidade térmica e acidez intrínseca, fazem das zeólitas materiais de notável versatilidade em inúmeras aplicações como na purificação de gases, trocadores iônicos em detergentes, no refino do petróleo, na petroquímica e em aplicações biotecnológicas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; PAYRA e DUTTA, 2003).

Como consequência da importância e destaque das zeólitas relatados acima, vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados para sua obtenção em escala laboratorial, por exemplo, síntese envolvendo ultra-som, microondas e com grande destaque a síntese hidrotérmica (SCHMACHTL et al.; CALSAVARA et al., 2000; SUNDARAMURTHY e LINGAPPAN, 2003; SERRANO et al.; MOHAMED et al., 2005; TAN et al.; WANG et al., 2007; FENG et al., 2009; MIGNONI et al., 2010).

A síntese hidrotérmica é um tipo de processo para obtenção de zeólitas que envolve reagentes dissolvidos e/ou precipitados em meio aquoso e temperatura, podendo ser em pressão atmosférica ou sob pressão autógena. Em geral o processo hidrotérmico é composto por reagentes que atuam como fonte de sílica,

fonte de alumínio, mineralizante (como OH^- e F^-) e agentes direcionadores de estrutura que podem ser cátions inorgânicos e/ou orgânicos. O processo é complexo envolve várias áreas de estudo como a química da sílica, fenômenos de transporte em meio heterogêneo, termodinâmica de superfície e metaestabilidade das fases (SINGH e DUTTA, 2003).

A síntese de zeólitas é um processo de reação cristalização de multifases, geralmente envolvendo pelo menos uma fase líquida, e fases sólidas tanto cristalinas quanto amorfas. A temperatura de síntese na qual a mistura reacional será submetida, no caso de zeólitas, varia de 80 a 200 °C em reator, geralmente autoclave selada. A maioria das fases cristalinas obtidas é metaestável e se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de maior estabilidade relativa e pequenas variações nas condições de síntese poderiam fazer com que o produto desejado seja impuro por meio de co-cristalização de outras fases com uma composição similar, mas com propriedades completamente diferentes (por exemplo, a zeólita A e a zeólita X). A este fenômeno dar-se o nome de polimorfismo (YANG e NAVROTSKY; BEBON, 2002)

De uma forma geral os passos fundamentais que descrevem a síntese hidrotérmica são: período de indução, nucleação e crescimento (CUDY e COX, 2005).

O período de indução compreende o início da síntese com a mistura dos reagentes amorfos e a ocorrência de uma pré-ordenação das espécies formadas no meio. É o tempo necessário para que seja observado o primeiro produto cristalino, em geral faz-se uso da técnica de difração de raios X (DRX). A etapa é representada de forma clássica na Equação 2.3:

$$\tau = t_r + t_n + t_c \quad 2.3$$

Onde:

t_r – é o tempo necessário, também denominado de tempo de relaxamento, onde as espécies se misturam distribuindo os íons em grupos moleculares;

t_n – é o tempo necessário para a formação de um núcleo estável;

t_c – é o tempo de crescimento dentro do núcleo estável até um tamanho no qual possa ser detectado. Esta última etapa (t_c) é denominada de fase amorfa primária. Fatores como o pH e a concentração de sais interferem diretamente nas características desta mistura reacional. Com o tempo e o aumento da temperatura a mistura atinge a fase amorfa secundária, ou seja, um estado intermediário pseudo-estacionário, onde nota-se um pré-ordenamento das espécies como monômeros (CUDY e COX, 2005).

O período de nucleação é definido como sendo uma fase de transição, onde uma rede semi-organizada é transformada numa estrutura suficientemente organizada aonde os núcleos vão ganhando estabilidade para formar um centro viável de crescimento para o desenvolvimento da rede cristalina (CUDY e COX, 2005). A nucleação poderá ocorrer por meio de mecanismos homogêneos ou heterogêneos por via primária e/ou secundária. No mecanismo homogêneo primário os núcleos são gerados a partir da solução. Já a nucleação heterogênea, ou fase secundária, consiste em adicionar semente de cristais da mesma fase com o objetivo de reduzir o tempo de síntese, a formação de fases indesejáveis (impuras) e controlar a distribuição de tamanho de partículas com um crescimento uniforme, uma vez que a adição desses cristais serve como núcleo, pois consiste de uma superfície sólida estável pronta para o crescimento (COSTA et al., 2002).

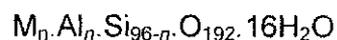
O período de crescimento, de uma forma geral, pode ser entendido como o aumento linear das dimensões dos cristais com o tempo. Este crescimento pode ocorrer a partir de unidades simples como os monômeros, por exemplo, $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$ e AlO_4^- que vão sendo adicionadas por polimerização promovendo o crescimento do cristal. Na etapa de nucleação a partir de um determinado momento, ocorrem mudanças na composição e nas espécies do meio reacional ocasionada pela própria formação dos núcleos e como consequência disso, há uma predominância de crescimento das partículas, ou seja, dos núcleos estáveis já existentes do que a geração de novos núcleos (CUDY e COX, 2005).

2.7 Zeólita ZSM-5

ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-Five*, onde "5" refere-se à abertura média dos poros em unidade de Angstroms) é uma zeólita sintética da família pentasil, correspondente ao tipo estrutural MFI, de acordo com a classificação da IZA (*International Zeolite Association*). Na estrutura há ciclos de 5 tetraedros com cadeias que se combinam gerando um sistema com 2 tipos de canais elípticos com anéis de 10 membros, sendo eles retilíneos e sinuosos. Na zeólita ZSM-5 não há cavidades e o volume poroso é formado pelos canais (GIANNETO, 1990; CARDOSO, 1995).

Segundo Gianneto (1990), o nome genérico da zeólita pentasil se atribui a uma família de zeólitas caracterizada por um alto percentual de silício, cuja razão Si/Al varia de 15 a infinito, porém Payra e Dutta (2003) afirmam que esta razão está compreendida entre aproximadamente 10 e infinito, já Szostak (1989) define a mesma como sendo de 7 a infinito.

Em geral, a fórmula empírica que representa a cela unitária desta zeólita é:



A zeólita ZSM-5 cristaliza normalmente a temperaturas superiores a 100 °C na presença de um precursor de base orgânica especialmente cátions de tetrapropilamônio. O modelo orgânico funciona como um agente direcionador de estrutura (*template*) e também como cátion balanceador de carga. Porém, no final da síntese este é liberado via calcinação, com o objetivo de desobstruir os canais da zeólita (JUNKES, 2007).

A estrutura porosa da ZSM-5 é caracterizada por dois sistemas de canais interconectados, tal como mostrado na Figura 2.4. Um deles estende-se reto e paralelo à direção [010], enquanto o segundo avança na direção [100] em ziguezague, perpendicularmente ao primeiro. Esta interconexão define a estrutura tridimensional de canais, acessíveis através de janelas de 10 membros (5,4 × 5,6 Å e 5,1 × 5,5 Å, respectivamente (QUEIPO, 2008)).

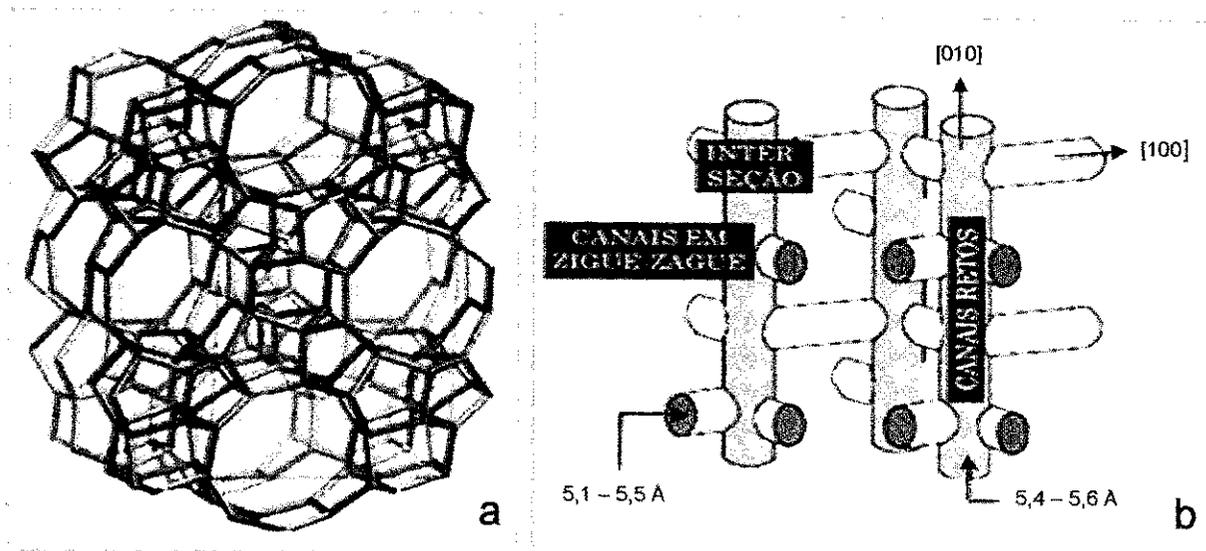


Figura 2.4: a) estrutura da zeólita ZSM-5; b) representação simplificada, mostrando os dois sistemas de canais.

Fonte: adaptado de Baerlocher et al., 2001; Krishna e Baur, 2003.

Segundo Gianneto (1990), propriedades como alto grau de uniformidade da estrutura microporosa, o tamanho de poro, a resistência térmica e hidrotérmica e a elevada acidez intrínseca da zeólita ZSM-5 possibilitam a este material, importantes aplicações na indústria petrolífera como também na petroquímica (como catalisador na reação de isomerização do p-xileno) e na química fina.

2.8 Fontes de Silício e Alumínio Utilizados na Síntese de Zeólitas

Dentre os principais fatores a serem controlados na síntese de zeólitas a pureza da fase, a morfologia do cristal e o tempo de cristalização são muito dependentes do tipo de reagentes usados, em particular das fontes de silício (Si) e alumínio (Al). Uma grande variedade de fontes de Si com diferentes características, como tamanho de partícula, impurezas e solubilidade em misturas alcalinas, têm sido utilizadas na síntese de zeólitas.

Existe uma grande variedade dessas fontes que podem ser usadas como reagentes na síntese hidrotérmica das zeólitas. No Quadro 2.2, são mostradas

algumas das fontes de Si, Al e cátions mais comumente usados como matérias-primas para a síntese de zeólitas.

Fontes de Silício	Fontes de Alumínio	Fontes de Cátions
Silicatos	Aluminatos de Metais Alcalinos	Hidróxidos de Metais Alcalinos
Vidros Solúveis	Óxidos Alcalinos de Alumínio	Hidróxidos e Óxidos de Metais Alcalinos-Terrosos
Vidros Sintéticos e de Sílica	Sais de Alumínio	Sais (Fluorídricos, clorídricos, carbonatos entre outros)
Minerais (feldspatos e outros)	Minerais (argilominerais, feldspatos entre outros)	Bases Orgânicas e Hidróxidos de Amônio (bases quaternárias)

Quadro 2.2: Exemplo de fontes de silício, alumínio e cátions utilizados como matéria-prima para a síntese de zeólitas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na busca por matérias-primas mais econômicas, vários pesquisadores têm buscado e encontrado fontes naturais que podem ser utilizadas como fonte de Si e/ou Al na síntese de zeólitas, tais como: o caulim, casca de arroz dentre outras. O Quadro 2.3 mostra alguns exemplos (CHANG e SHIH, 2000; MORAES et al., 2003; TANAKA et al., 2004; ALKAN et al., 2005; HUI et al., 2006; YOUSSEF et al.; MIGNONI et al., 2008; PANPA e JINAWATH; RIOS et al., 2009).

Fonte de Si e/ou Al	Tipo de Zeólita
Caulim	ZSM-5, A, MOR
Cinza da Casca de Arroz	A, Y, X, ZSM-5 e ZSM-48

Quadro 2.3: Exemplos de fontes naturais de silício e/ou alumínio e respectivas zeólitas sintetizadas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como descrito anteriormente, a fonte de Si e Al têm grande influência nas características químicas e morfológicas da zeólita sintetizada. Em contrapartida, quando usamos fontes naturais estamos adicionando ao sistema, junto com Si ou Al, alguns contaminantes que permanecem insolúveis durante a cristalização, e poderão ocasionar formação de espécies indesejáveis durante a síntese. Portanto, dependendo da zeólita que se deseja sintetizar e de sua aplicação, é aconselhável usar substâncias químicas puras como materiais de partida com o objetivo de reduzir custos, o que torna o produto viável do ponto de vista econômico.

A seguir será feita uma breve revisão sobre o caulim o qual foi utilizado neste trabalho como fonte de silício e alumínio na síntese da zeólita ZSM-5.

2.8.1 Caulim

O termo caulim ou "china clay" deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da china, onde utilizavam uma argila caulínica na tecnologia cerâmica a milhares de anos atrás. É formado essencialmente pela caulinita. É um dos mais importantes e provavelmente um dos seis argilominerais mais abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade até 10 metros).

Entende-se por caulim, o nome comercial dado a um tipo de argila, cujo material é formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Apresenta várias formas de partículas pequenas hexagonais ou tubulares, queima com cores branca ou clara a 1250 °C, devido ao baixo teor de

ferro e apresenta ponto de fusão que variam de 1650 a 1770 °C. Sua composição química aproxima-se de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, o que corresponde aproximadamente de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O . Além disso, o caulim contém outras substâncias denominadas de impurezas, tais como: quartzo, mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, que se apresentam desde traços até a faixa de 40-50% em volume (SANTOS, 1992; MOTTA et al., 2004).

Embora o argilomineral caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) se apresente como o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio também estão presentes. A composição química do caulim é usualmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos, que se apresentam de forma mais complexa e às vezes desconhecida. Sua estrutura é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada uma dessas consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $Al_2(OH)_6$, também chamada folha de gibsite, ligadas entre si em uma única camada, através de um oxigênio em comum (Figura 2.5), resultando em uma estrutura fortemente polar (SANTOS, 1992).

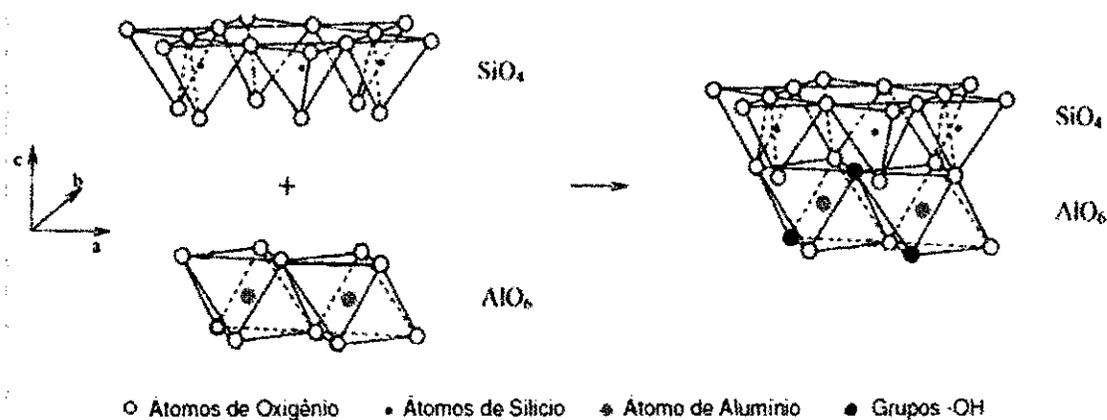


Figura 2.5: Organização lamelar do caulim

Fonte: adaptado Hu e Liu, 2003

O Brasil tornou-se nos últimos anos um dos maiores produtores mundiais de caulim processado. O tamanho do Brasil e a diversidade de geologia estão refletidos

nos diversos ambientes em que as associações de argilominerais cauliniticos se formaram em muitos lugares do país (SANTOS et al., 2009).

O caulim se destina a inúmeras aplicações industriais e novos usos estão sendo constantemente pesquisados e desenvolvidos. É um argilomineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, tem cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixa condutividade de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes. Suas principais aplicações são como agentes de enchimento (*filler*) no preparo de papel, na composição das pastas cerâmicas, na fabricação de materiais refratários, cimentos, catalisadores de craqueamento, absorventes, fertilizantes, gesso, produtos químicos, detergentes e abrasivos e recentemente na preparação de zeólitas (CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 1999; HELLER-KALLAI e LAPIDE, 2007; MIGNONI et al., 2008; FENG et al.; KOVO et al., 2009).

Nos últimos anos, devido à natureza e composição mineralógica, caulins de origens diversas, têm sido utilizados na preparação de zeólitas sintéticas de baixa sílica, uma vez que o caulim é um material que naturalmente possui uma relação Si/Al próxima da requerida para síntese de zeólitas (por exemplo, tipo A) e com propriedades adequadas ao uso ambiental. Esses fatores despertaram o interesse em estudar e desenvolver processos de síntese de zeólitas a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área tecnológica ambiental, somando-se ao fato de que o país não possui depósitos significativos de zeólitas naturais de valor comercial e um empenho no sentido da utilização de matéria prima natural é importante para o desenvolvimento do país nesta área, além disso, o Brasil possui extensas reservas minerais de caulim (MORAES et al., 2003; MELO e RIELLA, 2010).

O caulim apresenta em sua estrutura impurezas à base de compostos ferruginosos, por exemplo, o que pode causar um efeito altamente negativo na síntese de zeólitas, ou seja, outras fases indesejadas podem se formar. Neste sentido, se faz necessário antes de utilizá-lo na síntese, submeter o caulim a um tratamento térmico utilizando elevadas temperaturas e tempos pré-determinados obtendo-se o metacaulim, este por sua vez é mais reativo que o material de origem.

Moraes et al., (2003) avaliaram a síntese da zeólita A a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. A cristalização desta zeólita foi feita em banho termostático com agitação a 373K por 5 horas. O caulim foi utilizado como fonte de Si e Al, uma vez que possui quantidades suficientes desses elementos para a síntese de zeólitas, neste caso a zeólita A. Antes de serem utilizadas na síntese, as amostras de caulim foram calcinadas a 673, 873 e 1073K por 2 horas, onde por meio das análises de DRX, BET e infravermelho, os autores observaram que o tratamento térmico a 1073K mostrou-se o mais eficiente, pois nesta temperatura ocorreu o colapso da estrutura do caulim passando para metacaulim, fato este constatado pelo desaparecimento de picos característicos no padrão de difração de raios X, comprovado pela perda de área superficial. Através do infravermelho foi detectado o desaparecimento das bandas de absorção entre 800 e 600 cm^{-1} e o surgimento de bandas entre 1200 e 1000 cm^{-1} evidenciando a transformação do caulim para metacaulim. Segundo os autores, isto é importante, pois a destruição da estrutura do caulim deixa o Si e Al mais livres e assim mais adequados para a síntese de zeólitas. Após este procedimento o caulim ativado foi utilizado para sintetizar a zeólita A, a qual apresentou uma cristalinidade de 66%. Estes resultados corroboram com os estudos de Akolekar et al., (1997) quando sintetizaram a zeólita X a partir do caulim. Os autores observaram que tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 973K transformam o caulim em metacaulim, por um processo de desidratação, onde o metacaulim é amorfo na análise por difração de raios X e é muito mais reativo do que o material de origem.

Em 2007 Wang e colaboradores avaliaram a síntese da zeólita ZSM-5 modificada com perlita (ZSM-5(P)) e caulim (ZSM-5 (K)) e seu desempenho catalítico na reação de aromatização da nafta do FCC. O método adotado para a obtenção da zeólita ZSM-5(P) e ZSM-5(K) foi à síntese hidrotérmica a 180 °C e tempos de síntese de 14 e 24 horas, respectivamente. O caulim antes de ser usado foi calcinado a 800 °C por 3 horas. Tanto o caulim quanto a perlita foram usados apenas como fonte de alumínio. Os autores observaram por meio dos patamares de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho que ambas as amostras, apresentaram os picos característicos da zeólita ZSM-5, sem evidências de outras fases. Os resultados de área superficial específica foram similares para ambas as amostras, com a zeólita HZSM-5(P) apresentando uma área superficial de meso e macroporos quando comparada com a zeólita ZSM-5(K). Através das

imagens de microscopias eletrônicas de varredura, os autores afirmaram que os cristais apresentaram dimensões de 3 a 4 μm e são característicos da zeólita ZSM-5. Para medida de acidez e testes de atividade catalítica os autores incorporaram Zn em ambas às amostras. De acordo com os testes, os autores constataram que a zeólita ZSM-5(P) e ZSM-5(K) são bons catalisadores na reação de aromatização da nafta do FCC.

Mignoni e colaboradores (2008) investigaram através da síntese hidrotérmica a influência do tempo de cristalização (12, 24 e 36 horas) e adição de sementes na síntese da mordenita usando caulim como fonte de Si e Al. A temperatura de cristalização foi de 170 °C. Os autores observaram que os materiais preparados com caulim bruto formaram em todos os casos mordenita com elevada área superficial específica e cristalinidades superiores a 70% com razão Si/Al em torno de 20. Eles observaram ainda que os materiais sintetizados com adição de sementes apresentaram fases cristalinas mais elevadas. Quando os autores utilizaram o caulim calcinado diferentes resultados foram obtidos. Com adição de sementes e 12 horas de síntese traços de ZSM-5 e mordenita foram detectados, após 24 horas de síntese, ambas as fases foram observadas com mais intensidade. Sem a adição de sementes um material amorfo foi obtido, e depois de 12 horas de síntese foi observada uma mistura de ZSM-5, sendo que a fase mordenita só apareceu após 24 horas de síntese. Quando prolongaram o tempo de síntese para 36 horas obtiveram a fase mordenita com elevada cristalinidade. Os autores concluíram que quando prolongaram o tempo de reação favoreceu a formação da mordenita e a fase ZSM-5 só apareceu com baixos períodos de cristalização.

Maia et al., (2008) avaliaram a estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia sob condições hidrotérmicas a 200 °C por 2 horas. O resíduo de caulim antes da síntese foi submetido a uma ativação térmica a 700 °C por 2 horas com o objetivo de transformar toda caulinita em metacaulinita. A zeólita foi calcinada nas temperaturas de 200, 400, 600, 800 e 1000 °C por 2 horas. Os autores observaram que a zeólita A não sofreu transformação de fase na faixa de temperatura de 200 a 800 °C permanecendo assim como constituinte principal. Nessas temperaturas ocorreram apenas variações nas intensidades dos picos característicos, sendo que a 800 °C, além dessa observação, verificou-se ainda o desaparecimento de alguns picos, provavelmente devido à desordem de sua estrutura cristalina, mas a forma cúbica dos cristais, característicos

da zeólita A, permaneceu inalterada como observado através das micrografias. Já a 1000 °C os autores observaram a formação de nefelina e indícios de sodalita e mulita a partir da metacaulinita pré-existente. Nas temperaturas de 900 e 950 °C observaram que o produto de síntese constituído principalmente por zeólita A passa por uma transformação de fases apresentando nefelina, sodalita e mulita. Esta transformação de fase começou a 900 °C, mas a 1000 °C o produto final apresentou a mesma composição, observaram apenas que houve um aumento na ordem estrutural para nefelina, mulita e provavelmente sodalita as quais apresentaram picos menos intensos em relação aos outros minerais presentes. Como nas demais temperaturas, a morfologia dos cristais (forma cúbica) característicos da zeólita A também não foi alterada.

Em 2009 Feng e colaboradores investigaram a síntese "*in-situ*" da zeólita ZSM-5 e sua acidez catalítica. Esta zeólita foi sintetizada pelo método de síntese hidrotérmica utilizando caulim calcinado a 700 °C por 2 horas. Por meio da difração de raios X do caulim bruto, os autores observaram principalmente a fase da caulinita, uma vez que esta foi calcinada a 700 °C uma ampla e fraca reflexão foi observada em vez dos picos da caulinita, indicativo de que a estrutura da caulinita foi destruída a esta temperatura. Após 10 horas de reação foram observados pelos pesquisadores picos referentes à fase da zeólita ZSM-5. Aumentando o tempo de cristalização a intensidade desses picos aumentou gradualmente, sendo que após 36 horas de reação picos característicos da estrutura da zeólita MOR e GIS apareceram. Segundo os autores, este fato se explica, porque as condições de cristalização da zeólita MOR e ZSM-5 são semelhantes, portanto não era de se estranhar a formação de cristais mistos. Foi observado ainda pelos autores a fase da zeólita NaP. Os mesmos afirmam que esta fase apareceu porque ela é mais termodinamicamente estável e apresenta amplo campo de cristalização, que também aparece com frequência no processo da zeólita "*in-situ*". Neste estudo os autores conseguiram obter a fase zeolítica ZSM-5 pura com uma cristalinidade relativa de 70% num período de até 24 horas, com uma razão Si/Al de 18,8, pH inicial do gel de 10,5 e temperatura de cristalização de 180 °C.

Em 2010 Melo e Riella estudaram a síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. O caulim passou pela etapa de metacaulinização para se transformar em metacaulim e, em seguida, pela etapa de zeolitização para a obtenção da zeólita NaA. A metacaulinização envolveu

a calcinação do caulim comercial a 925 °C por 2 horas, onde a desidroxilação forneceu um produto amorfo como observado pela difração de raios X (DRX), perdendo totalmente a natureza cristalina. As calcinações do caulim foram feitas em uma mufla. Os autores conseguiram obter zeólita NaA com características adequadas para obtenção de zeólita 5A por meio de troca iônica. Onde, dentre as diversas aplicações as zeólitas 5A obtidas, apresentaram características favoráveis para serem usadas como trocadores catiônicos para tratamento de efluentes industriais, uma vez que apresentaram quantidades de Porcentagem de Sódio Trocada (PST) suficientes para serem utilizados como adsorventes e metais pesados. A porcentagem de sódio trocado na zeólita final foi de 61,4%.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, com a colaboração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Minas Gérias.

O mesmo foi dividido em cinco etapas:

- ✓ Ativação térmica do caulim.
- ✓ Caracterizações estrutural e morfológica do caulim e do caulim calcinado a 700 °C por 2 horas.
- ✓ Síntese, caracterizações estrutural e morfológica da zeólita ZSM-5 utilizando caulim calcinado (CC) como fonte de silício e alumínio e diferentes teores de direcionador de estrutura (brometo de tetrapropilamônio – TPABr).
- ✓ Preparação e caracterização dos catalisadores Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5.
- ✓ Avaliação dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch (FT).

3.1 Matéria-Prima

3.1.1 Ativação Térmica do Caulim.

O caulim utilizado na síntese da zeólita ZSM-5 como fonte de silício e alumínio, foi proveniente da região de Caiçara no Rio Grande do Norte – RN. Antes de ser utilizado, o mesmo foi passado em peneira de malha 200 *mesh* e submetido a

um tratamento térmico. Este procedimento se deu da seguinte maneira: pó de caulim foi disperso numa solução de sílica aerosil 200, onde a razão molar do caulim para a sílica foi de 1:2. Após agitação por 1 hora a temperatura ambiente a solução final foi seca em estufa a 100 °C e submetida à calcinação na mufla a 700 °C por 2 horas, cujo produto final foi denominado de caulim calcinado (CC) e submetido posteriormente as caracterizações por Difração de Raios X, Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva, Microscopia Eletrônica de Varredura, Adsorção Física de N₂ e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 3.1 apresenta o diagrama simplificado da ativação térmica do caulim a 700 °C por 2 horas antes de ser utilizado na síntese da zeólita ZSM-5.

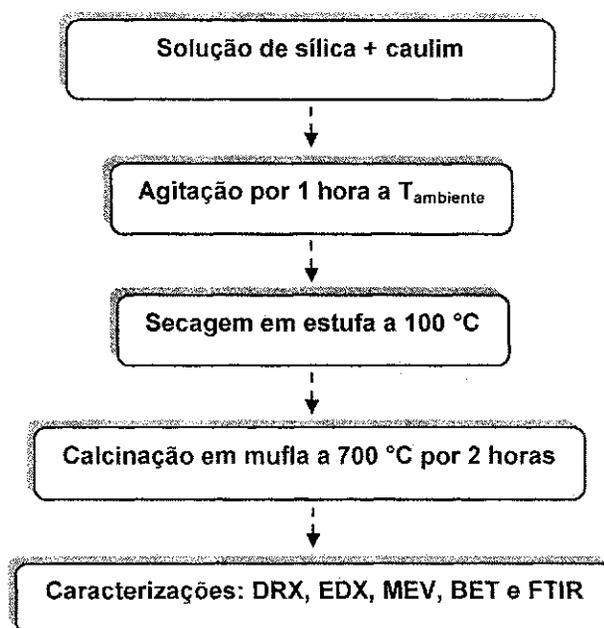


Figura 3.1: Diagrama simplificado da ativação térmica do caulim.

3.2 Síntese da Zeólita ZSM-5CC Utilizando TPABr

A metodologia descrita, síntese hidrotérmica, para obtenção da zeólita ZSM-5 utilizando caulim calcinado (CC) como fonte de silício e alumínio foi baseada nos

resultados obtidos por Feng et al. (2009) e no método da Mobil®, onde uma etapa essencial durante a síntese é o uso de cátions de tetrapropilâmonio (TPA^+), utilizados como agentes direcionadores de estrutura durante a formação dos cristais da zeólita ZSM-5 (RODRIGUES, 1992).

3.2.1 Reagentes Utilizados

O processo envolveu uma mistura contendo os seguintes reagentes:

- ✓ Silica (aerosil 200, Degussa).
- ✓ Fonte de silício e alumínio: caulim calcinado (CC).
- ✓ Agente mineralizante: hidróxido de sódio (NaOH, Vetec 97%).
- ✓ Semente de ZSM-5.
- ✓ Direcionador de estrutura: brometo de tetrapropilamônio – TPABr ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBr}$, Aldrich).
- ✓ Co-direcionador de estrutura: etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Vetec 99,8%).
- ✓ Solvente: água destilada.
- ✓ Corretor de pH: ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Vetec 98%).

3.2.2 Método

Uma solução aquosa contendo TPABr foi mantida sob agitação constante a temperatura ambiente e em seguida foi adicionada a esta solução semente de zeólita ZSM-5 previamente sintetizada e dissolvida em água destilada. A mistura resultante denominada de *MR1* foi mantida sob agitação constante por aproximadamente 10 minutos.

Caulim calcinado foi dissolvido em uma solução contendo hidróxido de sódio previamente dissolvido em água destilada, os quais permaneceram sob agitação

constante até completa homogeneização, esta mistura foi denominada de *MR2*. Em seguida *MR1* foi adicionada lentamente a *MR2* sob agitação constante até completa homogeneização, esta mistura foi chamada de *MR3*. A partir desta etapa adicionou-se na *MR3* etanol gota a gota, o qual atuou como co-direcionador. Verificou-se o pH que estava em torno de 14, adicionou-se ácido sulfúrico gota a gota até pH aproximadamente 11. A mistura resultante foi denominada de *MR4*, a qual permaneceu sob agitação constante a temperatura ambiente por um período de 1 hora. Após esse tempo *MR4* foi colocada em cadinhos de teflon com tampa devidamente fechados, inseridos em autoclaves de aço inox (reator) e submetidos ao tratamento térmico, iniciando assim, a síntese hidrotérmica.

3.2.3 Cristalização da Mistura Reacional

As autoclaves contendo a mistura resultante *MR4* foram levadas à estufa, a uma temperatura de 170 °C, dando início ao processo de cristalização da zeólita ZSM-5 sem agitação, por um período de 48 horas. O produto final foi denominado de zeólita ZSM-5CC.

3.2.4 Centrifugação, Lavagem, Secagem e Definição Granulométrica

Após a etapa de cristalização, as autoclaves contendo os cristais de zeólita ZSM-5CC foram resfriadas em água corrente. O material obtido contido no recipiente de teflon foi centrifugado e lavado com água destilada até pH neutro. O precipitado resultante foi transferido para um vidro de relógio, levado à estufa a uma temperatura de 70 °C por 24 horas e em seguida passado em peneira de malha 200 *mesh* com o objetivo de desaglomerar o material. Após estes procedimentos foi retirada uma porção da amostra para análise de DRX.

3.2.5 Tratamento Térmico para Remoção do TPABr

Com o objetivo de desobstruir os sistemas de canais da zeólita ZSM-5CC, uma vez que no final da síntese o TPABr permanece na estrutura da zeólita, o produto final foi submetido à calcinação na mufla a 500 °C por 4 horas.

A Figura 3.2 apresenta o diagrama simplificado do processo de síntese para obtenção das zeólitas ZSM-5CC com 100, 75, 50 e 25% de TPABr.

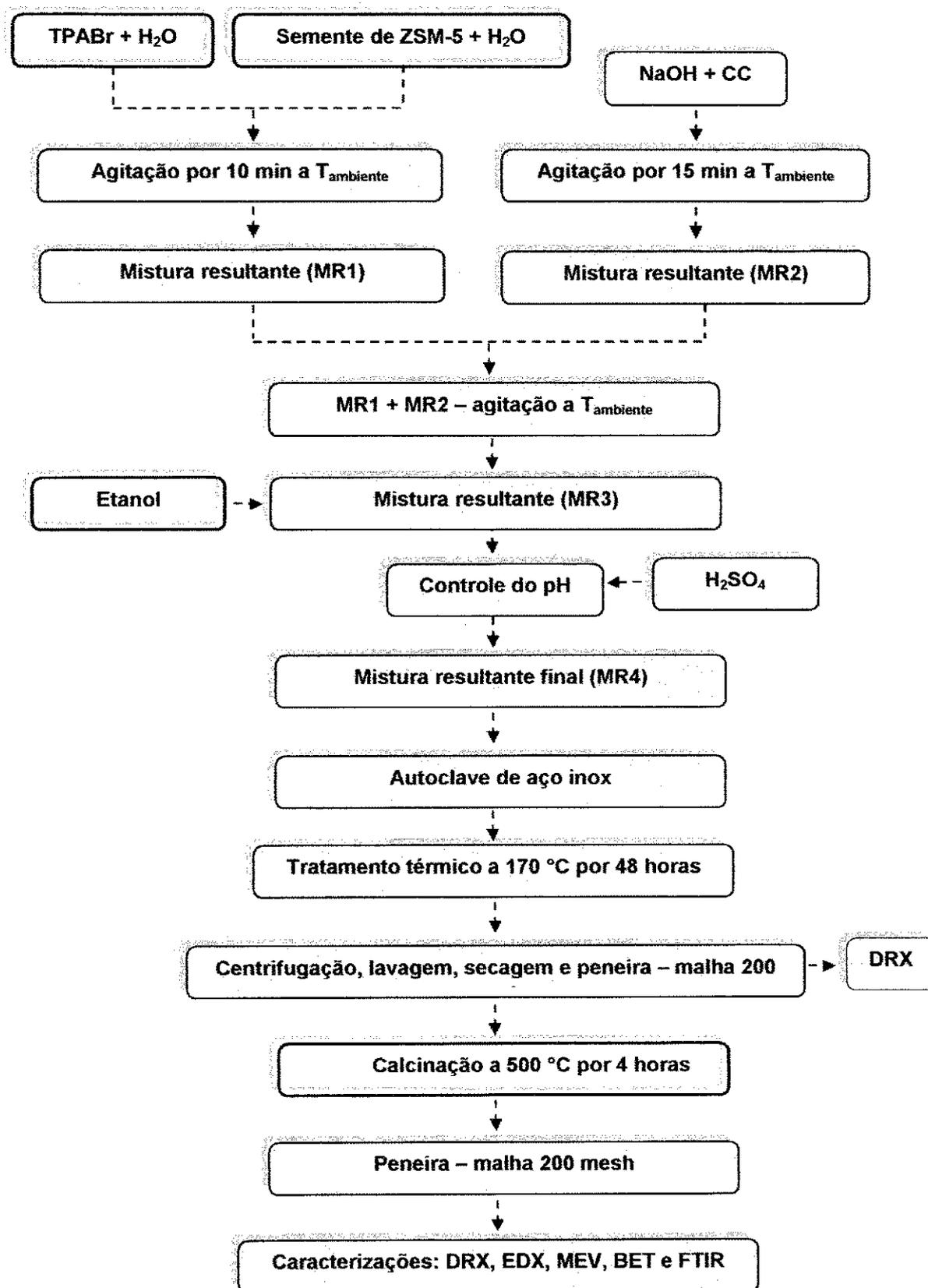


Figura 3.2: Diagrama simplificado do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5CC na presença de TPABr.

3.3 Síntese da Zeólita ZSM-5CC na Ausência do TPABr

A metodologia descrita, síntese hidrotérmica, para obtenção da zeólita ZSM-5CC na ausência de TPABr também foi baseado nos resultados obtidos por Feng et al. (2009) e no método da Mobil®.

Todas as etapas que compõem o processo de síntese foram análogas aos procedimentos descritos nas etapas dos itens: 3.2.1; 3.2.2; 3.2.3 e 3.2.4.

A Figura 3.3 apresenta o diagrama simplificado do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5CC na ausência de TPABr.

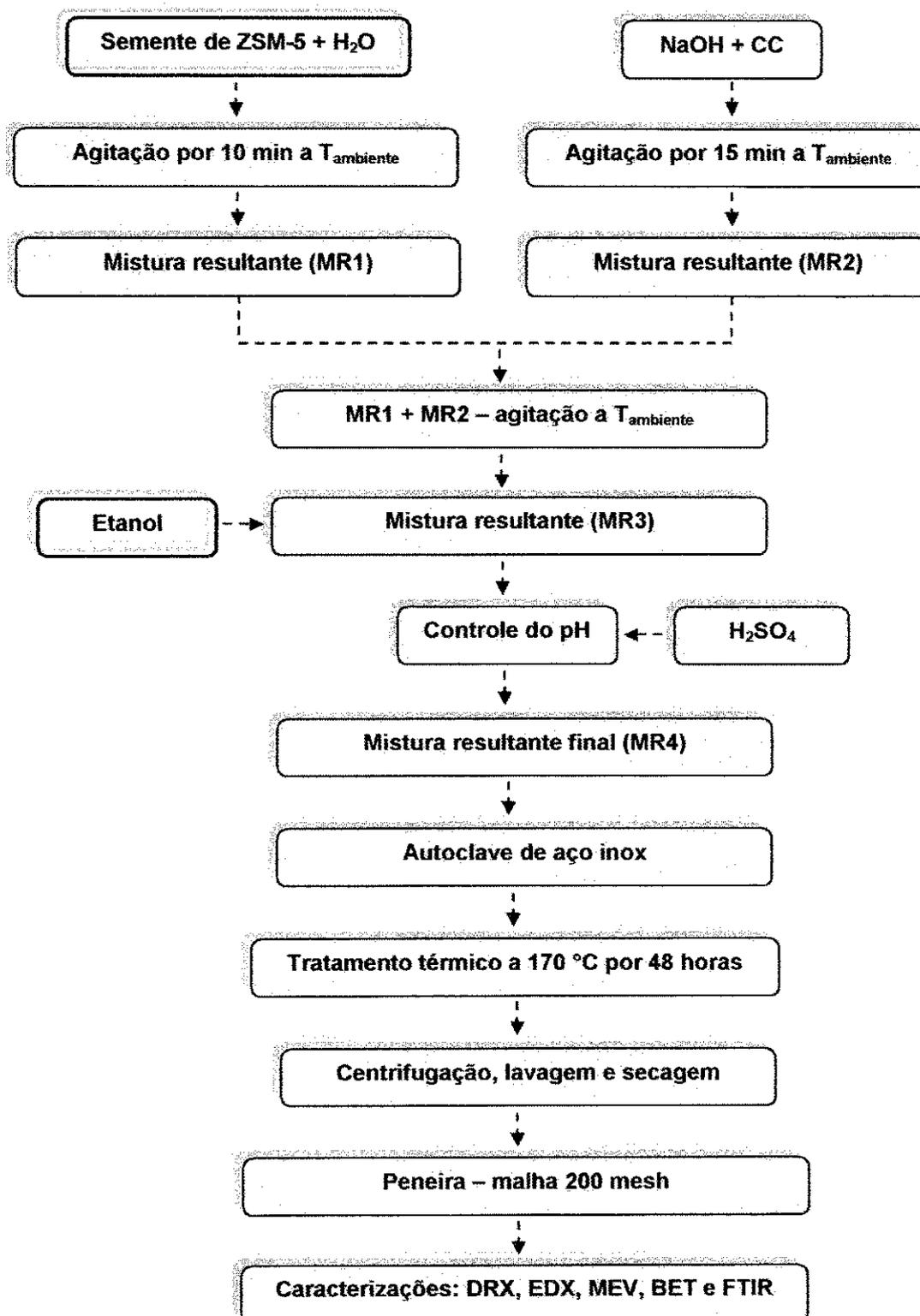


Figura 3.3: Diagrama simplificado do processo de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5CC na ausência de TPABr.

As combinações entre os reagentes foram definidas com base em 1 mol de SiO_2 , ou seja, 60,084 g/mol.

Utilizou-se as seguintes razões:

- ✓ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,04$
- ✓ $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,4$
- ✓ $\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NBr}/\text{SiO}_2$) = 0,4
- ✓ Semente ZSM-5/ $\text{SiO}_2 = 0,03$
- ✓ Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{SiO}_2$) = 4,0
- ✓ $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$

Foram usados diferentes teores de TPABr (100, 75, 50, 25 e 0%). Para definir as quantidades em gramas a serem usadas desse material e dos demais reagentes foi feita uma relação considerando 100% do gel e 1g de caulim calcinado.

Para melhor definir a nomenclatura das amostras com seus respectivos teores de TPABr, foram atribuídas as seguintes codificações para a zeólita ZSM-5CC:

- ✓ Para 100% de TPABr → ZSM-5CC/100%TPABr
- ✓ Para 75% de TPABr → ZSM-5CC/75%TPABr
- ✓ Para 50% de TPABr → ZSM-5CC/50%TPABr
- ✓ Para 25% de TPABr → ZSM-5CC/25%TPABr
- ✓ Para 0% de TPABr → ZSM-5CC/0%TPABr

OBS: A zeólita ZSM-5 comercial, foi adotada como amostra de referência. Os padrões de cela unitária da mesma foram calculados com base no padrão IZA (*International Zeolite Association*) da zeólita ZSM-5 calcinada (ANEXO B).

3.4 Preparação dos Catalisadores por Meio de Impregnação Úmida

3.4.1 Reagentes Utilizados

O procedimento envolveu uma mistura contendo os seguintes reagentes:

- ✓ Zeólitas ZSM-5 e ZSM-5CC/25%TPABr
- ✓ Fonte de cobalto: nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Vetec 98%)
- ✓ Fonte de rutênio: solução de cloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Solvente: água destilada

OBS: A zeólita ZSM-5CC/25%TPABr foi adotada como suporte zeolítico para preparar os catalisadores, uma vez que esta apresentou as melhores características estrutural e morfológica.

3.4.2 Método

3.4.2.1 Preparação dos Catalisadores Co/ZSM-5CC e Co/ZSM-5

A deposição do metal com percentuais de 15 e 20% de cobalto (Co) sobre os suportes ZSM-5CC e ZSM-5 foi realizada por meio de impregnação úmida, utilizando uma solução aquosa de 0,1M de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como fonte de Co. A mistura resultante permaneceu sob agitação constante a temperatura ambiente até completa dissolução, aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, esta mistura foi submetida a secagem em estufa a temperatura de 80 °C por um período de 24 horas.

3.4.2.1.1 Tratamento Térmico

Com o objetivo de decompor os íons nitrato, convertendo o sal precursor (Nitrato de Cobalto) em óxidos de cobalto sobre a superfície do catalisador, foi realizado um processo de calcinação. Este processo envolveu duas etapas.

A primeira etapa consistiu em aquecer a amostra sob fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g_{cat.} min, da temperatura ambiente até 200 °C com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto permanecendo nesta temperatura por um período de 60 minutos. Após este período, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético (segunda etapa). Nesta etapa, o aquecimento sob fluxo contínuo de ar sintético se deu a 2 °C por minutos da temperatura de 200 até 500 °C, permanecendo nestas condições por 120 minutos.

A Figura 3.4 apresenta o diagrama simplificado do processo de calcinação dos catalisadores em duas etapas.

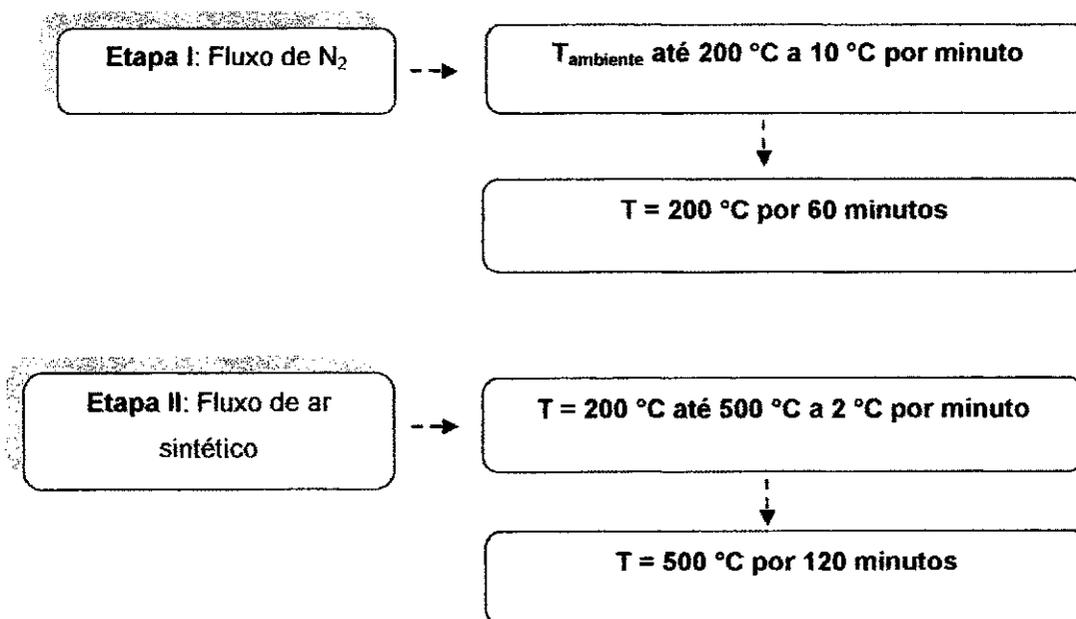


Figura 3.4: Diagrama simplificado do processo de calcinação dos catalisadores.

Os catalisadores foram nomeados como sendo:

- ✓ 15%Co/ZSM-5
- ✓ 15%Co/ZSM-5CC
- ✓ 20%Co/ZSM-5
- ✓ 20%Co/ZSM-5CC

3.4.2.2 Preparação dos Catalisadores Co/ZSM-5CC e Co/ZSM-5 e Co-Impregnação Úmida do Rutênio

A deposição do rutênio com percentual de 0,5% sobre os catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/ZSM-5CC foi realizada por meio de co-impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de cloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sob agitação contínua a temperatura ambiente até completa dissolução, aproximadamente 30 minutos. A mistura resultante seguiu para secagem em estufa a 80 °C por um período de 24 horas.

A Figura 3.5 apresenta o diagrama simplificado do processo de co-impregnação úmida do rutênio.

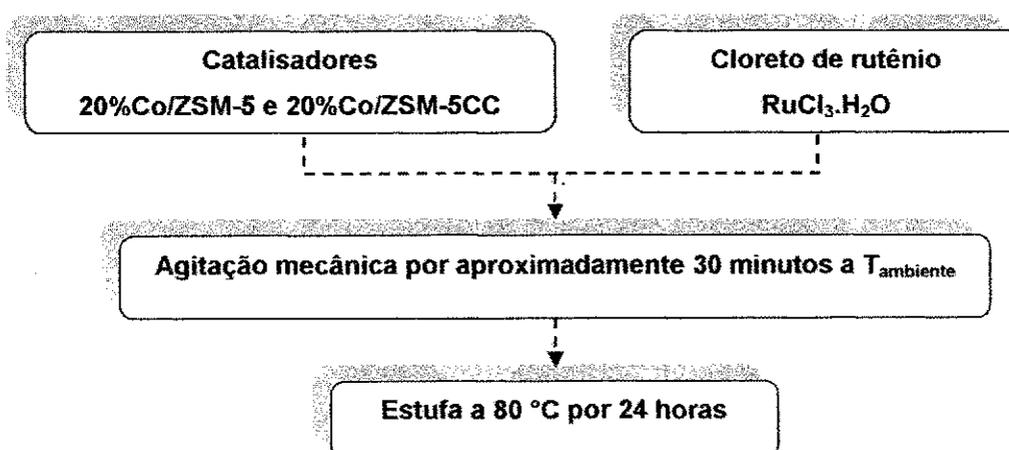


Figura 3.5: Diagrama simplificado da co-impregnação úmida do rutênio.

3.4.2.2.1 Tratamento Térmico

Após a co-impregnação dos catalisadores com o promotor Cloreto de Rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), estes foram submetidos ao processo de calcinação em duas etapas, idêntico ao apresentado na Figura 3.4.

Os catalisadores foram nomeados como sendo:

- ✓ 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5
- ✓ 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC

3.5 Procedimentos para Análise de Redução a Temperatura Programada

Antes da análise de RTP propriamente dita, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento com gás hélio numa vazão de 30 mL por minuto em uma rampa de aquecimento que foi da temperatura ambiente até 150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto permanecendo nesta temperatura por um período de 30 minutos, e de 150 a 500 °C na mesma taxa de aquecimento. Após 15 minutos o forno foi resfriado até temperatura ambiente. A finalidade deste pré-tratamento foi remover a água adsorvida nos canais da zeólita ZSM-5. Para esta finalidade utilizou-se um reator tubular de quartzo em forma de U.

No reator foi inserida uma pequena quantidade de lã de quartzo com o objetivo de formar um leito de sustentação, onde em cima deste foi depositada 50 mg da amostra de catalisador. Todo este procedimento foi realizado a temperatura ambiente. Depois que o sistema (reator + forno) foi montado, deu-se início ao pré-tratamento e posteriormente a análise de RTP. O pré-tratamento foi realizado sob fluxo de gás hélio numa vazão de 30 mL por minuto, cujo aquecimento iniciou-se da temperatura ambiente até 150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, e de 150 °C até 500 °C na mesma taxa de aquecimento. Após 15 minutos a amostra foi resfriada até temperatura

ambiente. O aquecimento do forno para análise de RTP começou a temperatura ambiente até 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto permanecendo nesta temperatura por um período de 30 minutos, sob fluxo de 30 mL por minuto de uma mistura padrão de 2% H₂/Ar.

3.6 Catalisadores Reduzidos

3.6.1 Procedimento

Com o objetivo de identificar a fase metálica do Co e do Ru nos catalisadores os mesmos foram submetidos a um processo de redução sob temperatura e fluxo de H₂. Adotou-se o seguinte procedimento: Em um reator de quartzo foram colocados quatro porta-amostras contendo as amostras de catalisadores. A parte superior e inferior do reator foi fechada, porém, com aberturas para entrada e saída de H₂ com fluxo de 50 mL por minuto, numa rampa de aquecimento que variou da temperatura ambiente até 150 °C a 10 °C por minuto, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, e de 150 a 400 °C em 4 horas. Após permanecer por 8 horas nesta temperatura o reator foi resfriado em 30 minutos até temperatura ambiente. Em seguida o mesmo foi inserido dentro de um balão com o objetivo de promover um ambiente de atmosfera inerte. Todo ar foi retirado deste meio com o auxílio de uma bomba a vácuo, e em seguida gás hélio foi introduzido para garantir uma atmosfera inerte. Após esse procedimento o reator foi aberto e os porta-amostras foram retirados e revestidos com uma fita (tipo fita adesiva) com o objetivo de garantir que as amostras não estivessem em contato direto com a atmosfera ambiente.

3.7 Avaliação Catalítica

A performance dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch (FT) foi avaliada em um reator de leito fixo a temperatura de 220 °C e pressão de 20 bar. As

análises foram realizadas no laboratório da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Minas Gerais.

3.7.1 Montagem do Sistema para Avaliação dos Catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch

A Figura 3.6 mostra o esquema da unidade de leito fixo utilizado na síntese de FT.

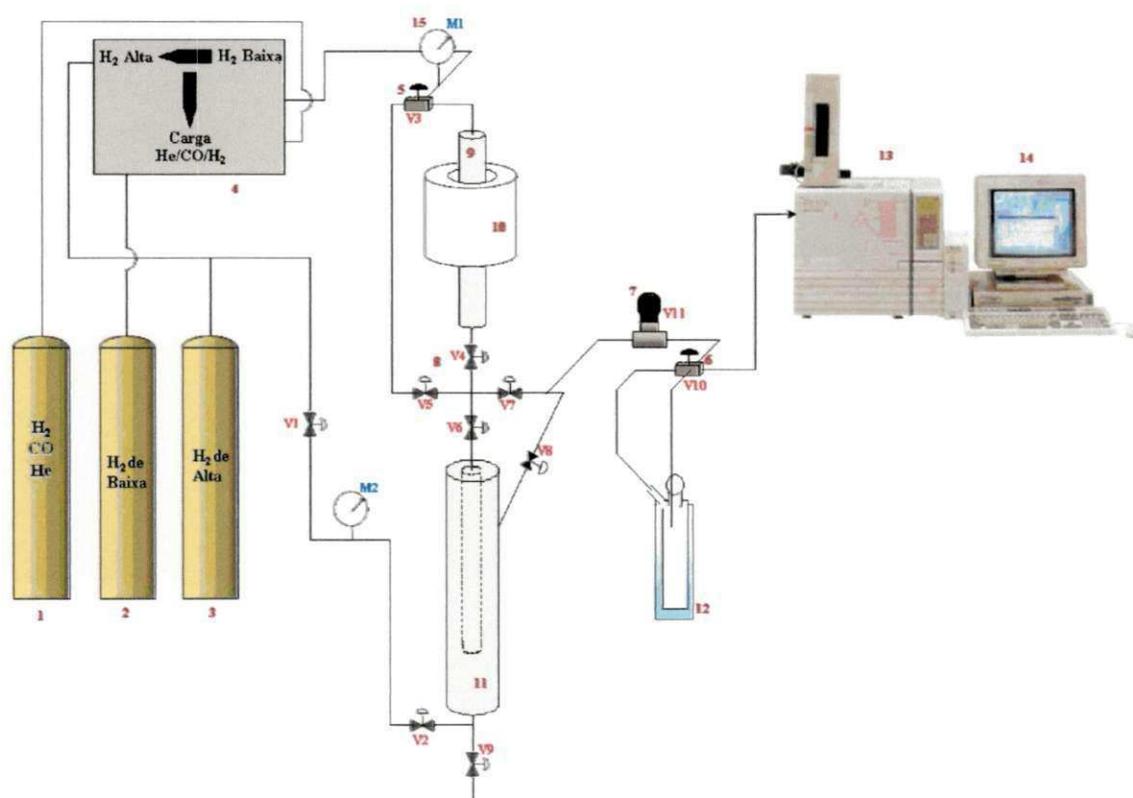


Figura 3.6: Unidade de leito fixo para a síntese de Fischer-Tropsch

Fonte: FEQ/UFU

3.7.1.1 Componentes da Unidade Leito Fixo

1. Cilindro da carga reacional de gás de síntese (razão $H_2/CO = 2$).
2. Cilindro de H_2 de baixa pressão para redução *in-situ*.
3. Cilindro de H_2 de alta pressão para pressurização da unidade.
4. Painel de controle de gases.
5. Válvula de três vias (V3) para direcionar o fluxo p/ o reator ou p/ "by-passar" este.
6. Válvula de quatro vias (V10).
7. Back pressure valve (V11).
8. Válvulas abre-fecha (V1, V2, V4 a V9).
9. Reator de leito fixo (redução e reação).
10. Forno.
11. Condensador (ou trap de alta pressão).
12. Condensador (em torno de 0 °C) (ou trap de baixa pressão).
13. Cromatógrafo gasoso.
14. Computador.
15. Manômetros (M1 e M2).

3.7.2 Procedimento da Síntese de Fischer-Tropsch

Antes do início da síntese de FT, foi realizada a ativação *in-situ* dos catalisadores, utilizando o próprio reator de leito fixo (item 9 da Figura 3.6). Uma massa de 500 mg do catalisador juntamente com 1000 mg de quartzo em pó foram misturados de forma que a massa total foi de 1:2 em volume, medidos em uma proveta graduada de 20 mL. A utilização do quartzo se fez necessária, devido à reação ser altamente exotérmica. A síntese de FT foi realizada a temperatura de 220 °C e uma pressão de 20 bar, vazão de 30 mL por minuto e razão $H_2/CO = 2$.

Inicialmente, com o objetivo de verificar se havia vazamento no reator, o mesmo foi pressurizado com H_2 de alta pressão até uma pressão superior a que foi utilizada na reação, ou seja, 20 bar. O sistema permaneceu por um período de 15

minutos a uma pressão de aproximadamente 25 bar. Após verificar que não havia vazamento, o sistema foi despressurizado e deu-se início a ativação térmica do catalisador. Este procedimento se deu da seguinte maneira: a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 150 °C com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto sob fluxo de H₂ a 50 mL por minuto, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Após esse período a amostra foi aquecida até 400 °C numa rampa de aquecimento de 4 horas, permanecendo nesta temperatura por um período de 8 horas. Em seguida a amostra foi resfriada até 220 °C em 30 minutos. Após atingir esta temperatura iniciou-se os procedimentos para a síntese de FT, em duas etapas. A primeira etapa consistiu em pressurizar apenas o reator com H₂ de alta pressão até 20 bar. Atingida esta pressão foi feito o *by-pass* do reator para realizar a injeção da carga reacional (H₂/CO/He) no cromatógrafo, com uma vazão de 30 mL por minuto. Depois desse procedimento, desfez o *by-pass* do reator para começar a reação de FT propriamente dita, com as injeções da carga reacional passando pelo reator onde encontrava-se o catalisador.

Os resultados de performance catalítica foram acompanhados por meio de um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-17A. Para a fase gasosa foi utilizada coluna "Haysep D 80/100 6m-1/8 in" e detectores TCD – condutividade térmica e FID – ionização de chama. Através dos cromatogramas e com as injeções da carga reacional, os dados de conversão e seletividades a CO₂, CH₄, C₂-C₄ e a C₅⁺ foram calculados.

A metodologia descrita para os cálculos de balanços de massa e a calibração cromatográfica encontra-se no ANEXO D.

3.8 Caracterizações

3.8.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX do caulim, caulim calcinado, das zeólitas (ZSM-5 e ZSM-5CC) e dos catalisadores foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do

passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ variando de acordo com a amostra. O tamanho médio de cristalito das zeólitas e dos catalisadores foi calculado a partir das linhas principais de alargamento dos picos de difração utilizando a equação de Scherrer (KLUNG, 1962). A cristalinidade das zeólitas ZSM-5CC com teores de TPABr variando de 100 a 25% e dos catalisadores foi calculada com base na área total sobre a curva de todos os picos de difração. As dimensões de cela unitária foram calculadas utilizando o banco de dados do programa da Shimadzu XRD-6000/7000 Ver. 5.21: main – XRD: Lattice Constants. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Para os catalisadores reduzidos foi utilizado um difratômetro de raios X com as mesmas especificações acima citadas, porém as condições de operação foram diferentes. Adotou-se o tamanho do passo 0,01 e tempo por passo 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 0,2° por minuto com ângulo 2θ variando de 5 a 80° e de 42 a 52°. Esta última faixa de varredura teve como objetivo observar o pico principal do cobalto metálico. Os ensaios foram realizados no laboratório da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Minas Gerais.

3.8.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As análises de EDX do caulim, caulim calcinado, das zeólitas (ZSM-5 e ZSM-5CC) e dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de caulim, caulim calcinado, das zeólitas (ZSM-5 e ZSM-5CC) e dos catalisadores foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 acoplado a um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS). O procedimento de análise consistiu na preparação de 5 mg de amostra dispersa em 5 ml de acetona e homogeneizada manualmente. Com o auxílio de um conta-gotas, uma gota da amostra foi depositada sobre a superfície de um porta-amostra. Em seguida, o porta-amostra contendo a amostra a ser analisada foi submetido a uma metalização em um metalizador modelo SC -701 e marca Sanyu Electron para ser recoberto por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para a análise. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3.8.4 Adsorção Física de Nitrogênio

As características texturais do caulim, caulim calcinado, das zeólitas (ZSM-5 e ZSM-5CC) e dos catalisadores foram avaliadas pelas isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando um equipamento da marca Micromeritics ASAP 2020 numa faixa de pressão relativa (p/p_0) variando entre 0,02 a 1,0. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3.8.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de caulim, caulim calcinado, das zeólitas (ZSM-5 e ZSM-5CC) e dos catalisadores foram analisadas no Laboratório da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Minas Gerais. Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro FTIR Brucker modelo Equinox 55S. Foram feitas 64 varreduras na resolução de 4 cm^{-1} de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.8.6 Redução a Temperatura Programada (RTP)

As análises de RTP dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 foram realizadas utilizando um sistema adaptado de tubulações para diferentes gases (H_2 , He, Ar e CO) acoplado a um computador que dispunha de um programa denominado de massas que detectava a curva de consumo de hidrogênio que era medida por um detector em forma de sinal elétrico registrando o consumo de hidrogênio. Esse consumo foi obtido em temperatura *versus* ciclos e posteriormente convertido em consumo de hidrogênio *versus* temperatura. Cada ponto obtido nesse registro está associado a um processo de redução caracterizando uma temperatura de máximo consumo de hidrogênio, onde a área obtida sob o pico é proporcional a quantidade total de hidrogênio consumido na redução da amostra analisada.

As análises foram realizadas no laboratório da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Minas Gerais.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à(s): i) caracterizações estrutural e morfológica do caulim e do caulim calcinado (CC) a 700 °C por 2 horas; ii) síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5 utilizando o caulim calcinado (CC) como fonte de Si e Al e diferentes teores de TPABr, e iii) caracterizações e avaliação catalítica dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.

4.1 Caracterizações: Estrutural e Morfológica

4.1.1 Caulim

4.1.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X do caulim e do caulim calcinado a 700 °C.

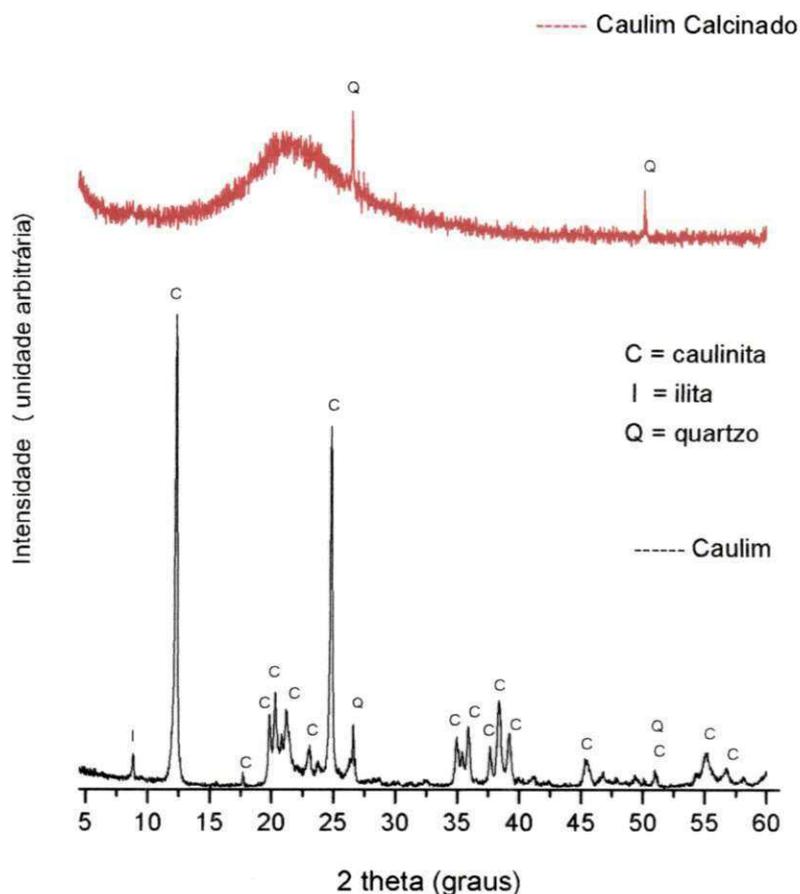


Figura 4.1: Difratogramas de raios X do caulim e caulim calcinado.

Por meio dos espectros de difração de raios X, é possível observar que o caulim é constituído essencialmente pelo argilomineral caulinite. Apresenta dois picos principais, intensos e bem definidos em 12,2 Å e 25 Å. Outros argilominerais como o quartzo (SiO_2 – JCPDS 87-2096) e a illite ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ – JCPDS 2-0056) também são observados, porém, com picos menos intensos quando comparados com os picos da caulinite (MELO e RIELLA, 2010). A fase cristalina desses argilominerais foi identificada com o auxílio da biblioteca ICDD – JCPDS (*International Centre of Powder Diffraction Standards*) pelas fichas cristalográficas que encontram-se no ANEXO A. Após o tratamento térmico a 700 °C por 2 horas verifica-se que houve um colapso parcial da estrutura cristalina do caulim, devido ao processo de desidroxilação. Picos remanescentes após a calcinação ainda são observados, os quais correspondem ao quartzo fato comum, uma vez que para

destruir a estrutura deste argilomineral seriam necessárias temperaturas superiores a 700 °C (MAIA et al., 2007; MELO e RIELLA, 2010).

4.1.1.2 Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 4.1 apresenta a composição química na forma de óxidos do caulim e do caulim calcinado a 700 °C.

Tabela 4.1
Composição química na forma de óxidos do caulim e do caulim calcinado

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (%)	Impurezas (%)
Caulim	52,10	46,00	1,13	0,71	2
Caulim calcinado	85,54	13,17	6,50	0,22	1

De acordo com a análise de EDX, observa-se que o caulim apresenta um percentual de SiO₂ superior ao do Al₂O₃, cuja razão SiO₂/Al₂O₃ está próxima de 1, corroborando com a literatura (MIGNONI et al., 2008; MELO e RIELLA). Após o processo de calcinação a 700 °C por 2 horas, nota-se claramente que o percentual de SiO₂ aumentou em 61%, fato este atribuído a adição da sílica na solução (caulim + sílica) para complementar o baixo teor da mesma no caulim, e conseqüentemente aumentando a razão SiO₂/Al₂O₃ para um valor próximo ao ideal requerido para a síntese da zeólita ZSM-5. Por outro lado, a quantidade de Al₂O₃, do óxido de ferro (Fe₂O₃) e o do teor de impurezas, diminuíram em 28, 31 e 50%, respectivamente, quando compara-se o caulim antes e depois do tratamento térmico. Segundo a literatura, o baixo percentual de Fe₂O₃ na composição do caulim é ideal para a síntese de zeólitas (MELO e RIELLA, 2010).

4.1.1.3 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)

A Figura 4.2 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura das amostras de caulim e caulim calcinado a 700 °C.

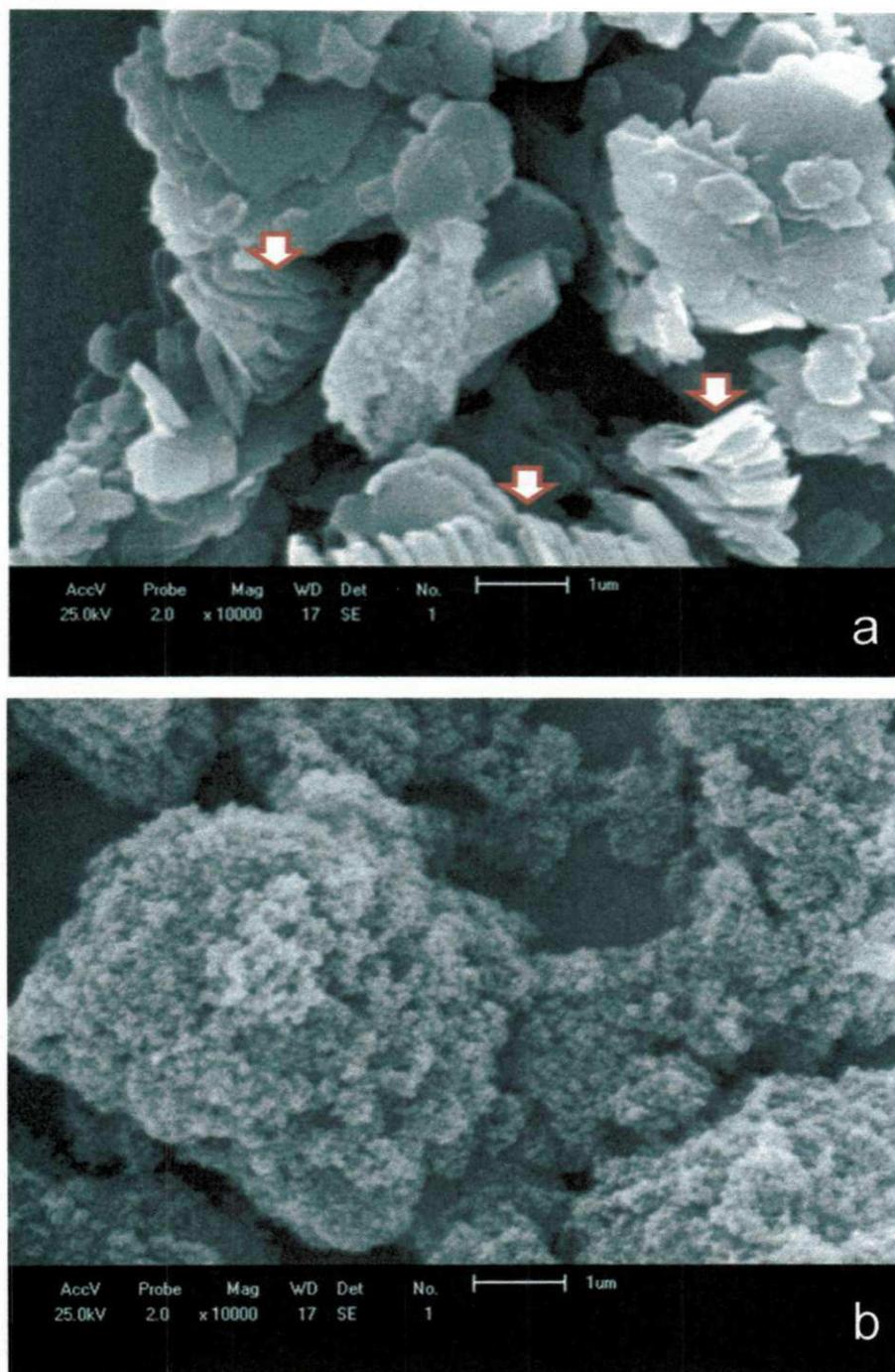


Figura 4.2: Micrografias: a) caulim e b) caulim calcinado, ambas na magnitude de 10000x.

Por meio da micrografia do caulim (Figura 4.2a), é possível observar aglomerados de partículas micrométricas formadas pelo empilhamento de cristais que se apresentam na forma laminar de tamanhos variáveis com bordas irregulares semelhantes a hexágonos, ou seja, placas de morfologia pseudo-hexagonal, com destaque para os que se apresentam na forma de livros (*booklets* – indicados pelas setas), característica típica dos cristais da caulinita (MAIA et al., 2008; SAN CRISTÓBAL, et al., 2010). Depois de submetida ao tratamento térmico a 700 °C por 2 horas, a estrutura cristalina do caulim é parcialmente destruída (Figura 4.2b), cujo aspecto morfológico, neste caso específico, se apresenta na forma de blocos constituídos de partículas heterogêneas (FENG et al., 2009). Esta modificação na estrutura do caulim é comprovada pela análise de DRX, cujos espectros de difração estão apresentados na Figura 4.1. O caulim, cujo principal constituinte é a caulinita, possui grandes variações de morfologia e tamanho de grão. Essas variações podem estar associadas à origem do depósito e ao grau de cristalinidade do mineral.

4.1.1.4 Adsorção Física de Nitrogênio

Figura 4.3 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção física de N₂ a -196 °C do caulim e do caulim calcinado a 700 °C.

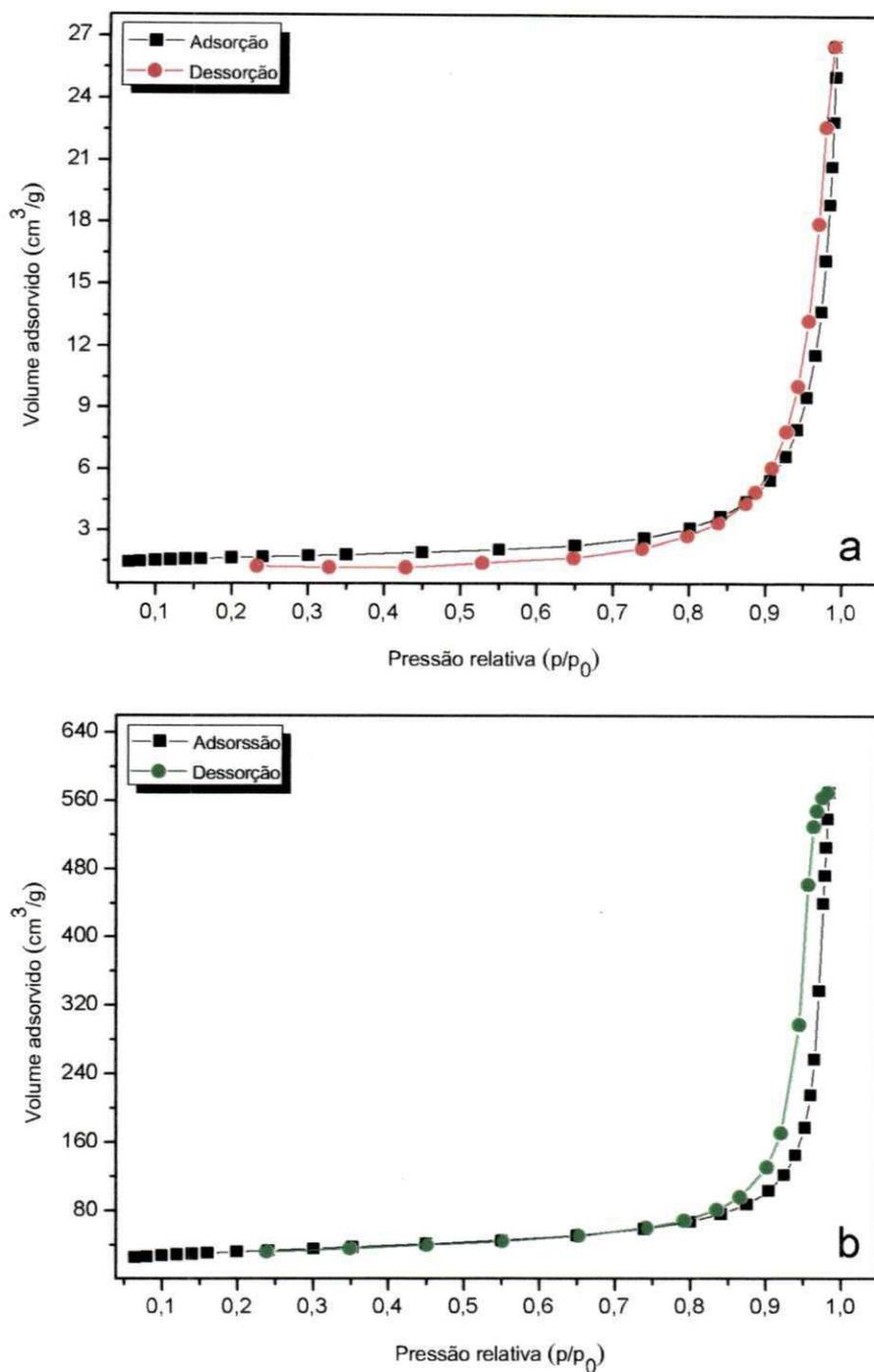


Figura 4.3: Isothermas de adsorção-dessorção física de N_2 a $-196^\circ C$: a) caulim e b) caulim calcinado.

As isothermas de adsorção-dessorção física de N_2 do caulim (Figura 4.3a) e do caulim calcinado a $700^\circ C$ por 2 horas (Figura 4.3b) apresentam um perfil de histerese do tipo III. São caracterizadas principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada

adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. Observa-se no perfil da isoterma do caulim calcinado (Figura 4.3b) que existe uma definição mais pronunciada no comportamento da histerese quando comparada com a do caulim (Figura 4.3a). Verifica-se ainda que o caminho percorrido na adsorção é similar para a dessorção, gerando um laço (*loop*) mais bem definido, região esta onde se concentra o maior volume de poros (micro e mesoporos).

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de análise textural do caulim e do caulim calcinado a 700 °C obtidas por adsorção física de N₂ a -196 °C referentes à área superficial específica (S_{BET}), volume de microporos (V_p^{micro}), mesoporos (V_p^{meso}) e volume total de poros (V_p^{total}).

Tabela 4.2

Dados da análise textural do caulim e do caulim calcinado obtidos por adsorção física de N₂

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	Volume de microporos	Volume de mesoporos	Volume total de poros
		V_p^{micro*} (cm ³ /g)	V_p^{meso**} (cm ³ /g)	V_p^{total} (cm ³ /g)
Caulim	5	0,001	0,031	0,032
Caulim calcinado	115	0,003	0,728	0,731

V_p^{micro*} - método do *t*-plot

V_p^{meso**} - método do BJH

Depois de submetido ao tratamento térmico a 700 °C por 2 horas, a estrutura cristalina do caulim foi parcialmente destruída, fase esta mais reativa. Este fato foi comprovado pelo DRX (Figura 4.1) e MEV (Figura 4.2a e b). Este procedimento causou alterações significativas nas características texturais deste material, onde por meio dos dados da Tabela 4.2 pode-se constatar que o caulim calcinado apresenta uma área superficial específica (S_{BET}) e um volume de microporos maior em 96 e 67%, respectivamente. Já o volume de mesoporos e o volume total de poros se expandiram em 95%, quando compara-se com o caulim antes do tratamento térmico.

Estas alterações causaram uma considerável modificação no perfil de histerese deste material (Figura 4.3a e b).

4.1.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.4 apresenta os espectros na região do infravermelho das amostras do caulim e do caulim calcinado a 700 °C.

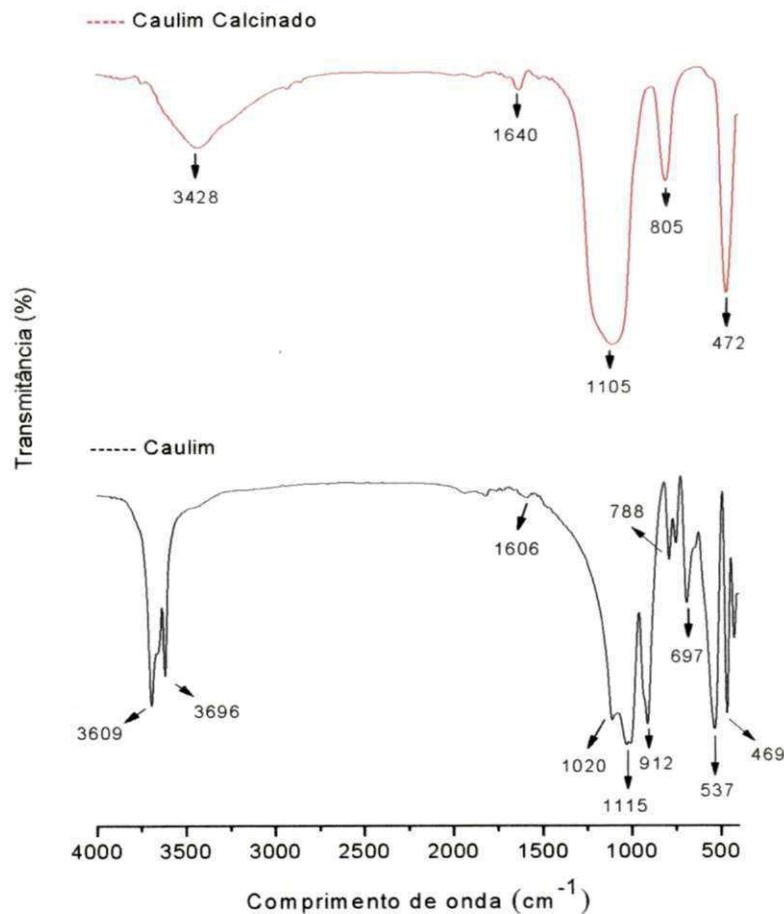


Figura 4.4: Espectro na região do infravermelho do caulim e caulim calcinado.

Analisando os espectros de absorção na região do infravermelho do caulim é possível observar bandas nas regiões 3609 a 3696 cm^{-1} e 912 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos estiramentos vibracionais dos grupos hidroxila da caulinita (SAIKIA et al., 2003; ALKAN et al., 2005). O estiramento vibracional octaédrico $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ na caulinita é observado em 537 cm^{-1} , e é substituído pelo pico 805 cm^{-1} correspondendo a banda de vibração tetraédrica do AlO_4 no caulim calcinado (Figura 4.4). As bandas em aproximadamente 1606 , 1020 e 788 cm^{-1} correspondem aos estiramentos Si-O, como também a banda em 788 cm^{-1} é característica do tetraedro de AlO_4 . A presença característica de água na estrutura origina uma banda de absorção na região de 1600 a 1650 cm^{-1} . Após submeter o caulim ao tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas é possível observar um espectro que se apresenta com ausência de todas essas bandas. O desaparecimento da banda 912 cm^{-1} indica a perda das unidades Al-OH, enquanto que as mudanças nas bandas de estiramento Si-O em 1606 , 1020 e 788 cm^{-1} estão de acordo com as distorções das camadas tetraédricas e octaédricas, restando apenas uma intensa e larga banda assimétrica em torno de 1105 cm^{-1} e outra em 3428 cm^{-1} como característica principal. A destruição parcial da estrutura do caulim foi importante para obtenção de uma matéria-prima mais adequada para a síntese, uma vez que o Si e Al pela destruição da estrutura cristalina do material de origem, tornaram-se mais livres e conseqüentemente mais reativos e mais acessíveis na síntese da zeólita ZSM-5 (AKOLEKAR et al., 1997; CARNEIRO et al., 2003). Estes aspectos estão em concordância com a análise de DRX (Figura 4.1) e comprovado na análise de MEV (Figura 4.2b).

4.1.2 Zeólita ZSM-5CC

4.1.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5CC após a síntese hidrotérmica, considerando 2θ variando de 5 a 50° .

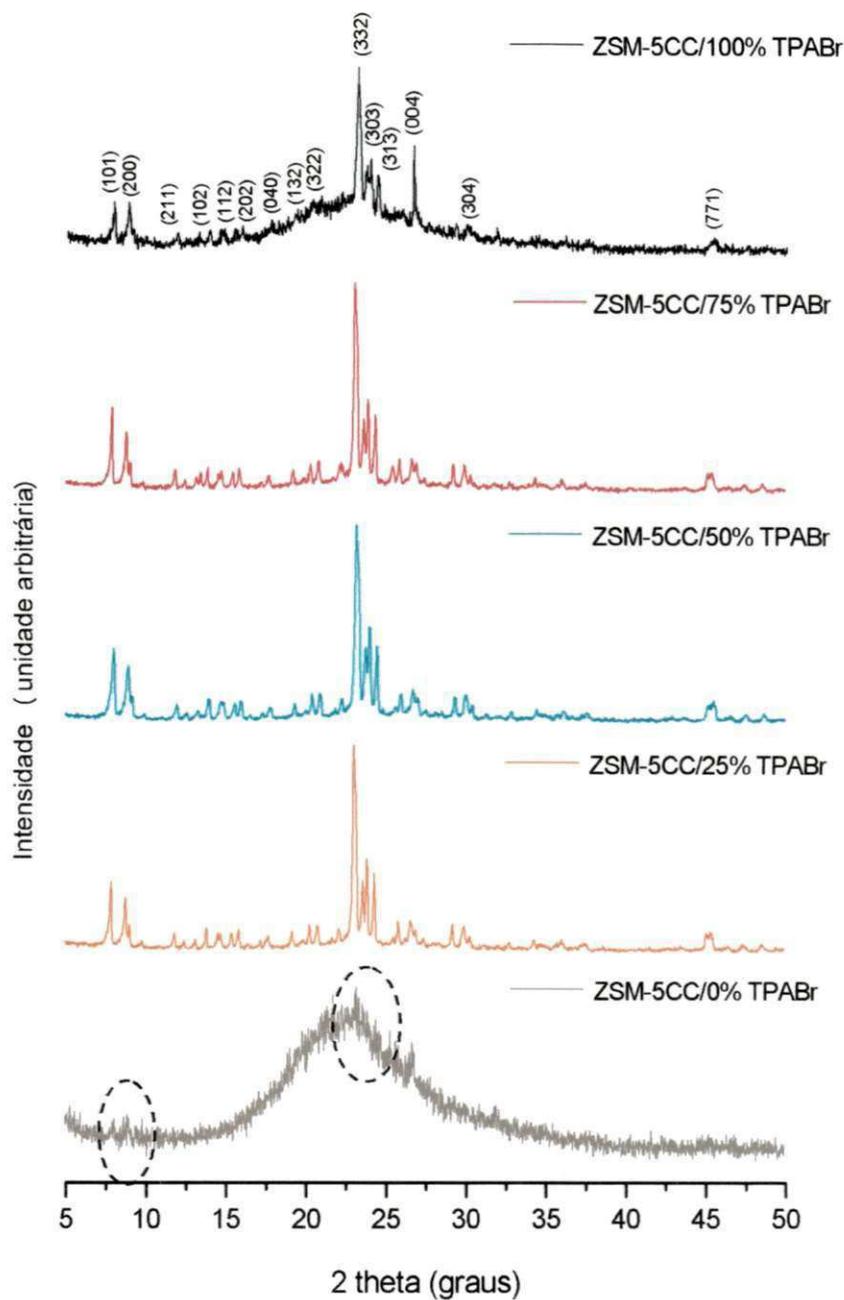


Figura 4.5: Difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5CC após a síntese hidrotérmica.

Por meio dos difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5CC, verifica-se que a utilização do caulim calcinado como fonte de Si e Al foi eficaz para a formação da fase majoritária ZSM-5 com espectros característicos de material cristalino, onde todos os picos identificados com seus respectivos índices de Müller referem-se apenas a estrutura zeolítica ZSM-5 considerando 2θ variando de 5 a 50° .

Analisando os DRX das amostras com teor de TPABr variando de 100 a 25% percebe-se que os picos localizados em $2\theta = 7-9^\circ$ são menos intenso do que os localizados em $2\theta = 23-25^\circ$, isto pode ser atribuído a presença do TPABr na estrutura da zeólita ZSM-5. Contudo, não se observa a presença de outras fazes denominadas de impurezas. Já a amostra com 0% de TPABr não apresentou espectros característicos de material cristalino, ou seja, é amorfo.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados das características estruturais (tamanho médio de cristalito, cristalinidade e dimensão de cela unitária) das zeólitas ZSM-5CC antes da calcinação a 500°C .

Tabela 4.3
Características estruturais das zeólitas ZSM-5CC antes da calcinação

Amostras	Tamanho médio de cristalito (nm)	Cristalinidade (%) ^a	Dimensão de cela unitária (Å)		
			a	b	c
ZSM-5 não calcinada (padrão IZA)	-	-	20,022	19,899	13,383
ZSM-5CC/100% TPABr	46	34	18,814	19,989	13,248
ZSM-5CC/75% TPABr	41	76	20,089	19,818	13,407
ZSM-5CC/50% TPABr	36	79	20,022	19,899	13,383
ZSM-5CC/25% TPABr	42	80	20,138	19,766	13,394
ZSM-5CC/0% TPABr	-	Amorfo	-	-	-

De acordo com os dados da Tabela 4.3 é possível observar que o tamanho médio de cristalito diminuiu e a cristalinidade aumentou à medida que o teor de TPABr variou de 100 para 25%. Os parâmetros de cela unitária não sofreram mudanças significativas quando comparados com o padrão IZA da zeólita ZSM-5 não calcinada (ANEXO B).

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5CC após o processo de calcinação a 500 °C comparados com a zeólita ZSM-5, considerando 2θ variando de 5 a 50°.

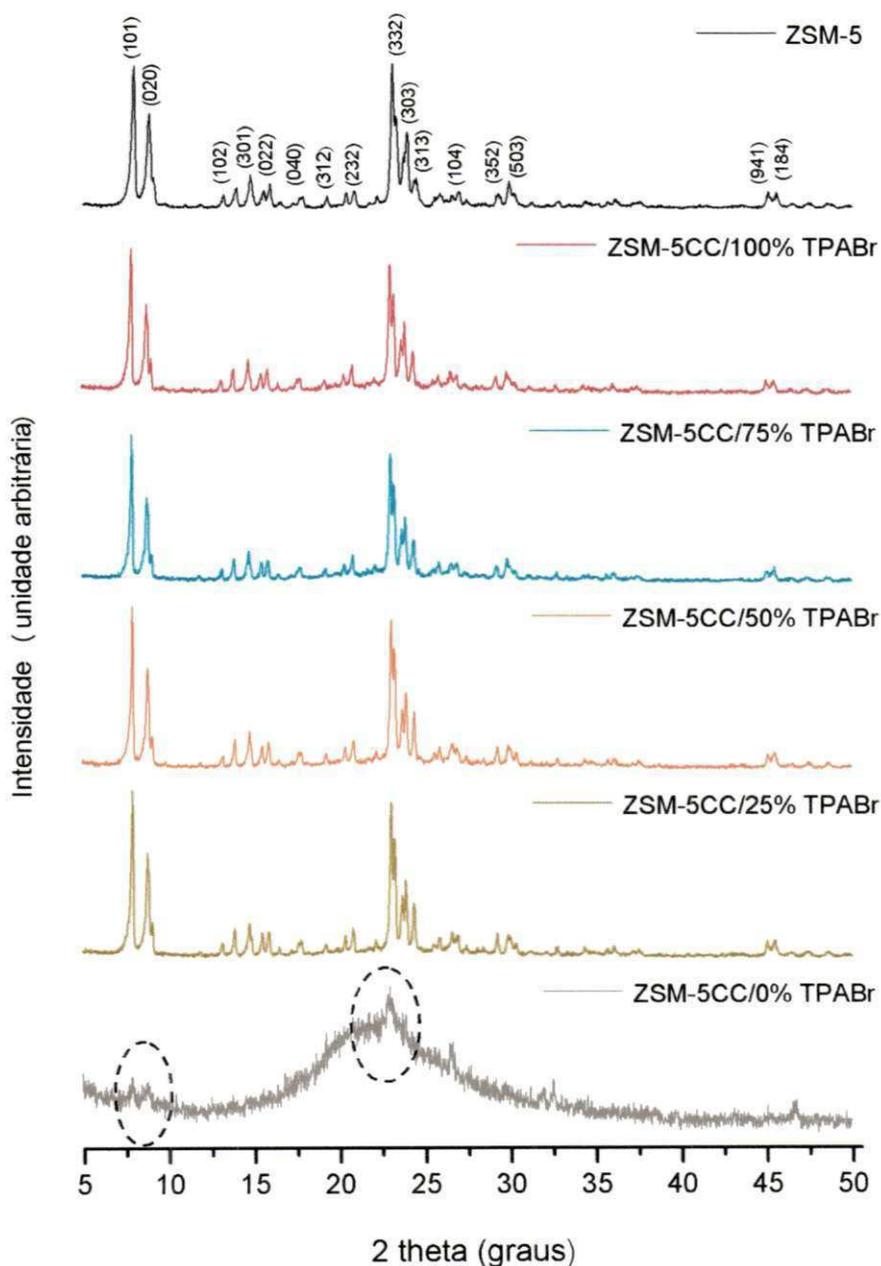


Figura 4.6: Difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5CC após calcinação.

O difratograma de raios X da zeólita ZSM-5 apresenta picos intensos e bem definidos característicos de material cristalino, com ênfase para os localizados nos

intervalos de $2\theta = 7-9^\circ$ e $2\theta = 23-25^\circ$. Todos os picos identificados com seus respectivos índices de Müller em $2\theta = 5-50^\circ$, correspondem apenas a fase zeolítica ZSM-5 sem que se observe a presença de outras fases (impurezas). A estrutura deste material é do tipo MFI do grupo espacial Pnma e cela unitária de simetria ortorrômbica, cujos parâmetros $a = 19,965$, $b = 20,096$ e $c = 14,354\text{Å}$ foram calculados com base no padrão IZA (*International Zeolite Association*) da zeólita ZSM-5 calcinada, bem como a identificação dos índices de Müller (ANEXO B). Além disso, pode-se verificar um considerável alargamento basal dos picos de difração caracterizando a natureza nanométrica das partículas deste material.

Analisando os espectros de difração de raios X da zeólita ZSM-5CC, verifica-se que a síntese hidrotérmica e a utilização do caulim calcinado como fonte de Si e Al foram eficazes para a formação da fase majoritária ZSM-5 com picos intensos e bem definidos característicos de material cristalino, com destaque para os localizados em $2\theta = 7-9^\circ$ e $2\theta = 23-25^\circ$, considerando os percentuais de TPABr variando de 100 a 25%, corroborando com a zeólita ZSM-5. Já a amostra com 0% de TPABr não formou fase cristalina. É possível observar ainda, que os difratogramas correspondentes às amostras com teor de TPABr variando de 100 a 25% apresentam espectros de difração compatível com a zeólita ZSM-5, como também não se observa a presença de fases secundárias, apenas picos característicos da fase zeolítica ZSM-5.

É possível observar nas zeólitas ZSM-5CC com teor de TPABr variando de 100 a 25% que os picos localizados em $2\theta = 7-9^\circ$ tornaram-se mais definidos e intensos após o processo de calcinação a 500°C por 4 horas. O objetivo deste processo era desobstruir os canais da zeólita ZSM-5CC ocupados pelo TPABr após a síntese hidrotérmica. Comparando-se esses mesmos picos na zeólita ZSM-5CC antes do processo de calcinação (Figura 4.5) verifica-se que há uma mudança significativa nas suas intensidades. Isto é atribuído a desobstrução dos canais da zeólita ZSM-5CC pela ausência do TPABr, de onde conclui-se que o processo de calcinação foi eficiente para a remoção do TPABr, sem afetar a estrutura da zeólita ZSM-5.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados das características estruturais (tamanho médio de cristalito, cristalinidade e dimensão de cela unitária) das zeólitas ZSM-5CC após o processo de calcinação a 500°C , comparados com a zeólita ZSM-5.

Tabela 4.4
Características estruturais da zeólita ZSM-5CC após calcinação

Amostras	Tamanho médio de cristalito (nm)	Cristalinidade (%) *	Dimensão de cela unitária (Å)		
			a	b	c
ZSM-5 calcinada (padrão IZA)	-	-	19,879	20,107	13,369
ZSM-5	28	72	19,965	20,096	14,354
ZSM-5CC/100% TPABr	60	85	19,927	20,111	15,146
ZSM-5CC/75% TPABr	56	85	19,965	20,096	14,354
ZSM-5CC/50% TPABr	58	90	19,965	20,096	13,354
ZSM-5CC/25% TPABr	55	89	19,915	20,109	13,017
ZSM-5 CC/0% TPABr	-	Amorfo	-	-	-

* Cristalinidade calculada com base na área total sobre a curva de todos os picos de difração com $2\theta = 5-50^\circ$.

De acordo com os dados da Tabela 4.4 observa-se na zeólita ZSM-5CC que a cristalinidade variou de 85 para 89% e o tamanho médio de cristalito de 60 para 55 à medida que o teor de TPABr diminuiu de 100 para 25%. Comparando-se estes parâmetros com a zeólita ZSM-5 e ZSM-5CC antes do processo de calcinação, verifica-se que os mesmos são maiores para todas as amostras.

As dimensões de cela unitária para todas as zeólitas ZSM-5CC, também estão em concordância com a zeólita ZSM-5, onde as pequenas variações observadas são consideradas desprezíveis.

É possível observar que as amostras com 25 e 50% de TPABr foram as que apresentaram o maior percentual de cristalinidade. Este fato pode ser explicado com base no mecanismo de reação. É provável que durante o período de transição entre o tempo de relaxamento onde as espécies se misturam distribuindo os íons em

grupos moleculares os quais inicialmente encontram-se amorfos nas primeiras horas de reação (período de indução) e o tempo de formação dos primeiros núcleos estáveis (período de nucleação) como também o período de crescimento onde os cristais começam a se desenvolverem nos núcleos estáveis formados, tenham ocorrido mais rapidamente, assim às quantidades de núcleos foram menores, conseqüentemente mais cristais se formaram gerando assim menos defeitos, cujos cristais tiveram maior tempo de crescimento durante as 48 horas de reação. Ao contrário do que provavelmente ocorreu nas amostras com 100 e 75% de TPABr, onde a resistência para a transição entre o tempo de indução para nucleação foi muito maior, gerando assim muitos núcleos, menos cristais e conseqüentemente mais defeitos.

No caso da amostra com 0% de TPABr não foi observada a formação da fase zeolítica ZSM-5. Um fator que provavelmente influenciou a não formação da fase majoritária ZSM-5 foi a ausência de TPABr, que atuaria como direcionador de estrutura acelerando a formação dos núcleos estáveis, fenômeno este que ocorre entre a transição do período de indução para nucleação, no entanto, este tempo foi suficientemente grande.

Comparando o tamanho médio de cristalito das zeólitas ZSM-5CC calcinadas a 500 °C por 4 horas (Tabela 4.4) com as zeólitas ZSM-5CC não calcinadas (Tabela 4.3) e considerando os teores de 100 e 25% de TPABr, verifica-se que a diferença para ambos os teores é superior em 23 e 25%. Fazendo a mesma analogia em relação à cristalinidade a diferença é de 60 e 10%, respectivamente. Isto pode ser atribuído ao processo de calcinação a qual foi submetido às amostras.

O tempo e a temperatura são parâmetros importantes que controlam a formação da fase cristalina do material. A condição de temperatura/tempo ótimo varia de material para material e é determinada pela transição de fase intrínseca que é característico de cada sistema. Neste sentido, pode-se concluir que o processo de calcinação a 500 °C por 4 horas foi eficaz para remoção do TPABr como também favoreceu o aumento da cristalinidade à medida que o teor de TPABr diminuiu de 100 para 25%. Por outro lado o tamanho de cristalito aumentou o que leva a uma diminuição na área superficial específica, dado que a temperatura de calcinação foi muito maior do que a temperatura de síntese da reação para obtenção da zeólita ZSM-5CC, pois temperaturas mais elevadas fornecem maior força motriz para o crescimento das partículas e o aumento do estado de aglomeração. É evidente que

a fase zeolítica ZSM-5CC permaneceu inalterada, cuja temperatura de síntese (170 °C) foi suficiente para obter a fase cristalina deste material.

4.1.2.2 Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da composição química na forma de óxidos das zeólitas ZSM-5CC, comparados com a zeólita ZSM-5.

Tabela 4.5
Composição química na forma de óxidos da zeólita ZSM-5CC

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (%)	Impurezas (%)
ZSM-5	95,00	4,01	23,61	0,07	1
ZSM-5CC/100% TPABr	85,10	14,00	6,30	0,22	1
ZSM-5CC/75% TPABr	83,45	14,27	6,00	0,21	2
ZSM-5CC/50% TPABr	84,21	14,40	6,00	0,24	1
ZSM-5CC/25% TPABr	84,20	14,00	6,10	0,21	1

Por meio dos dados da Tabela 4.5 pode-se observar que a zeólita ZSM-5 apresenta um elevado percentual de óxido de silício (SiO₂) e baixo teor de óxido de alumínio (Al₂O₃) o que lhes confere uma elevada relação SiO₂/Al₂O₃. Observa-se ainda que esta zeólita apresenta um pequeno teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) e de outros elementos denominados de impurezas.

Analisando as zeolíticas ZSM-5CC, é possível observar que todas as amostras apresentam um elevado percentual de SiO₂ e de Al₂O₃ de 85% e 14%, respectivamente, considerando o teor de TPABr variando de 100 a 25%.

Comparando-se estes dados, tem-se que a diferença das zeólitas ZSM-5CC em relação à zeólita ZSM-5 é de 10% menor para o SiO_2 e 71% maior para o Al_2O_3 .

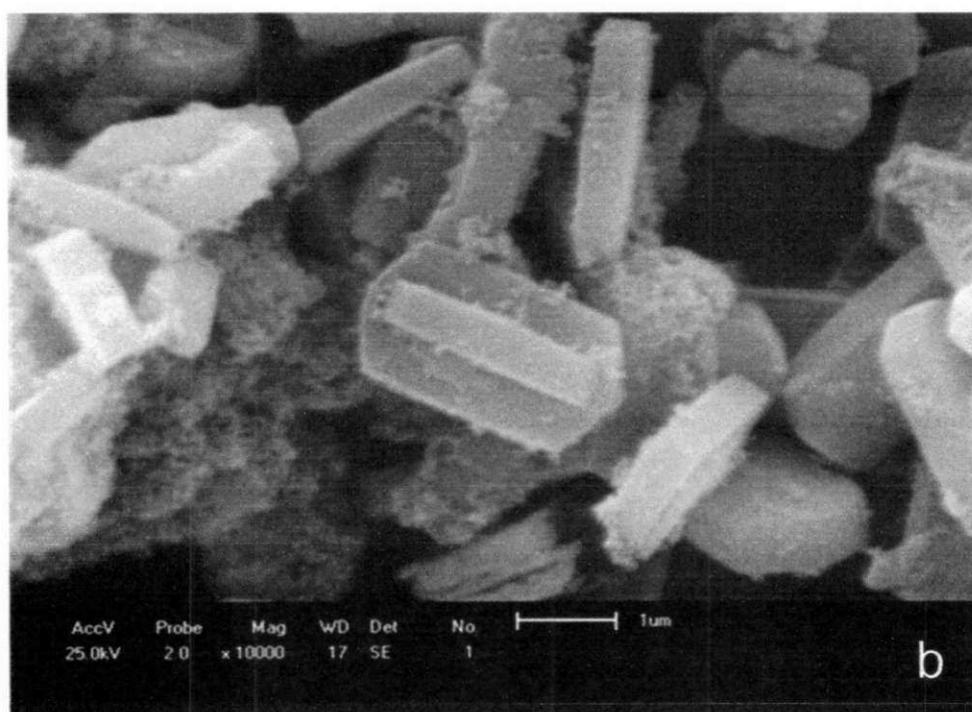
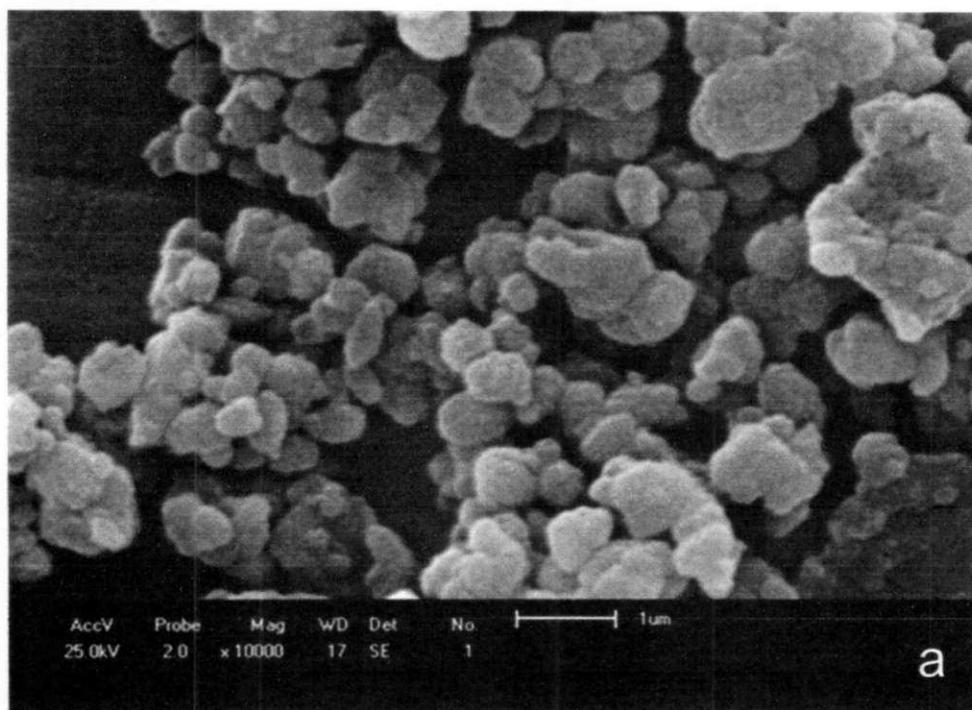
Segundo Gianneto (1990), a razão molar Si/Al para a síntese da zeólita ZSM-5 deve estar compreendida entre 15 e infinito, no entanto, podemos observar que todas as amostras ZSM-5CC apresentam valores abaixo dos teoricamente previstos. Além disso, é possível identificar a presença de pequenos percentuais de óxido de ferro (Fe_2O_3) e de outros elementos denominados de impurezas, os quais não interferiram na obtenção da fase majoritária zeolítica ZSM-5, considerando os percentuais de TPABr variando de 100 para 25%. Porém outros autores afirmam que esta razão pode ser inferior a 15 (SZOSTAK, 1989; PAYRA e DUTTA, 2003).

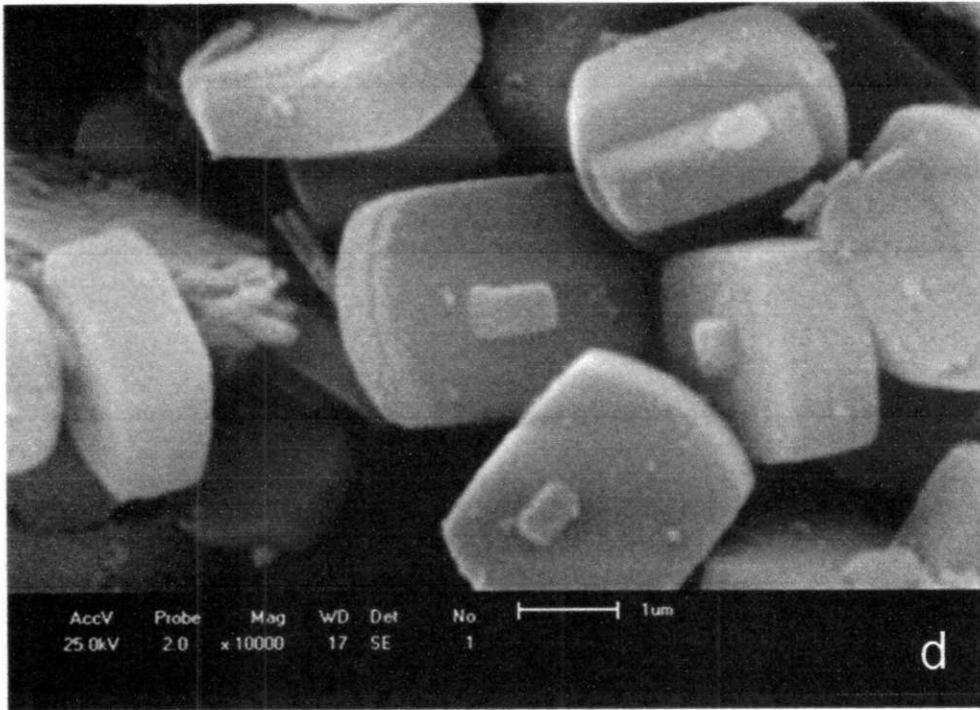
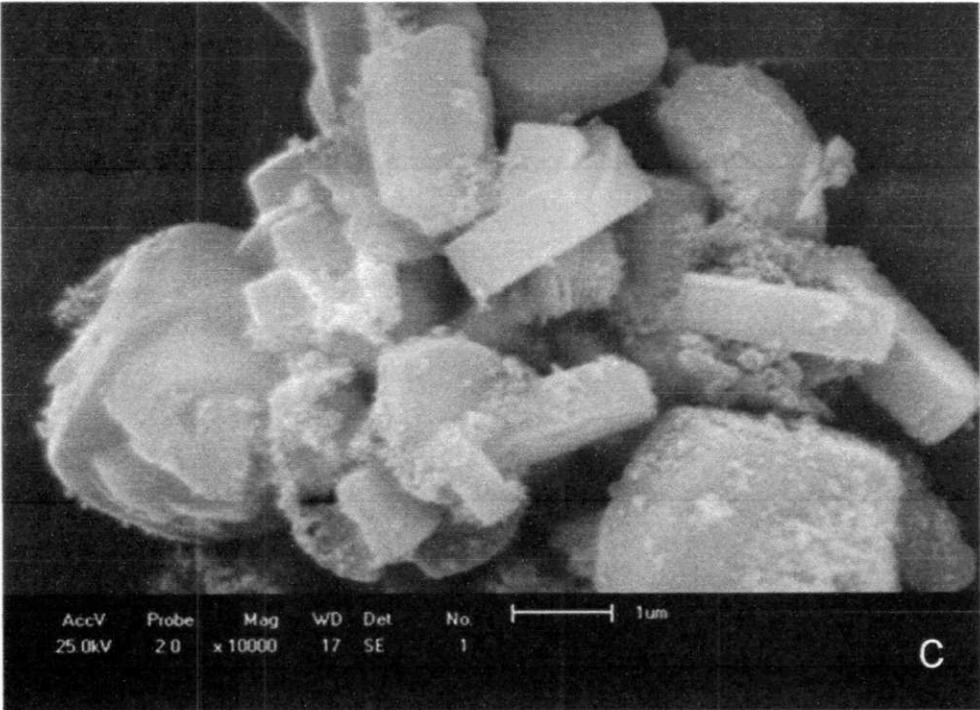
Uma possível explicação para a formação da fase zeolítica ZSM-5 com uma razão inferior a indicada pela literatura está no fato de que, quando se usa caulim calcinado a estrutura laminar deste material está parcialmente destruída, onde a análise de DRX revelou a existência de uma estrutura amorfa, tornando-a mais reativa do que o material de origem. Segundo Akolekar et al. (1997), esta transformação é importante, pois a desordem na estrutura cristalina do caulim deixa os grupos SiO_2 e AlO_4 mais livres e assim mais adequados para a síntese de zeólitas, ou seja, são mais facilmente direcionados a formação desses materiais incorporando mais Si na estrutura do que o Al, gerando assim estruturas do tipo pentasil ZSM-5. A forma como a fonte de silício e alumínio foi utilizada, também pode ter contribuído para a formação da fase zeolítica ZSM-5. Quando o caulim foi submetido ao tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, provavelmente este procedimento induziu a formação preliminar da rede tridimensional da unidade básica da estrutura zeolítica, além disso, a adição de sementes de zeólita ZSM-5 previamente preparada, do etanol que atuou como co-direcionador e do TPABr como o direcionador de estrutura, acelerou a formação dos núcleos estáveis. Assim, mesmo com a razão Si/Al inferior a 15 foi possível obter a fase majoritária da zeólita ZSM-5, com exceção para a amostra com 0% de TPABr.

De acordo com Mignoni et al. (2008), no caso do caulim não calcinado, a formação de uma nova fase zeolítica é dada pela conexão entre o tetraedro de silício e alumínio conduzindo a uma fase mais elevada, onde por exemplo, a incorporação de Al na estrutura conduz a formação da mordenita.

4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.7 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura das zeólitas ZSM-5CC, comparadas com a zeólita ZSM-5.





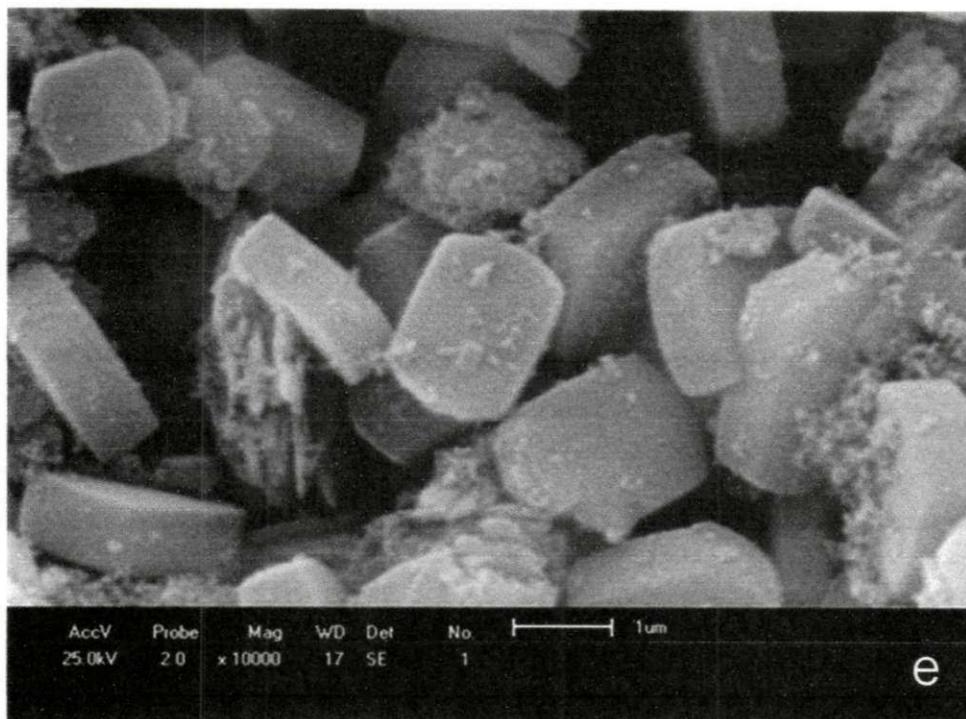


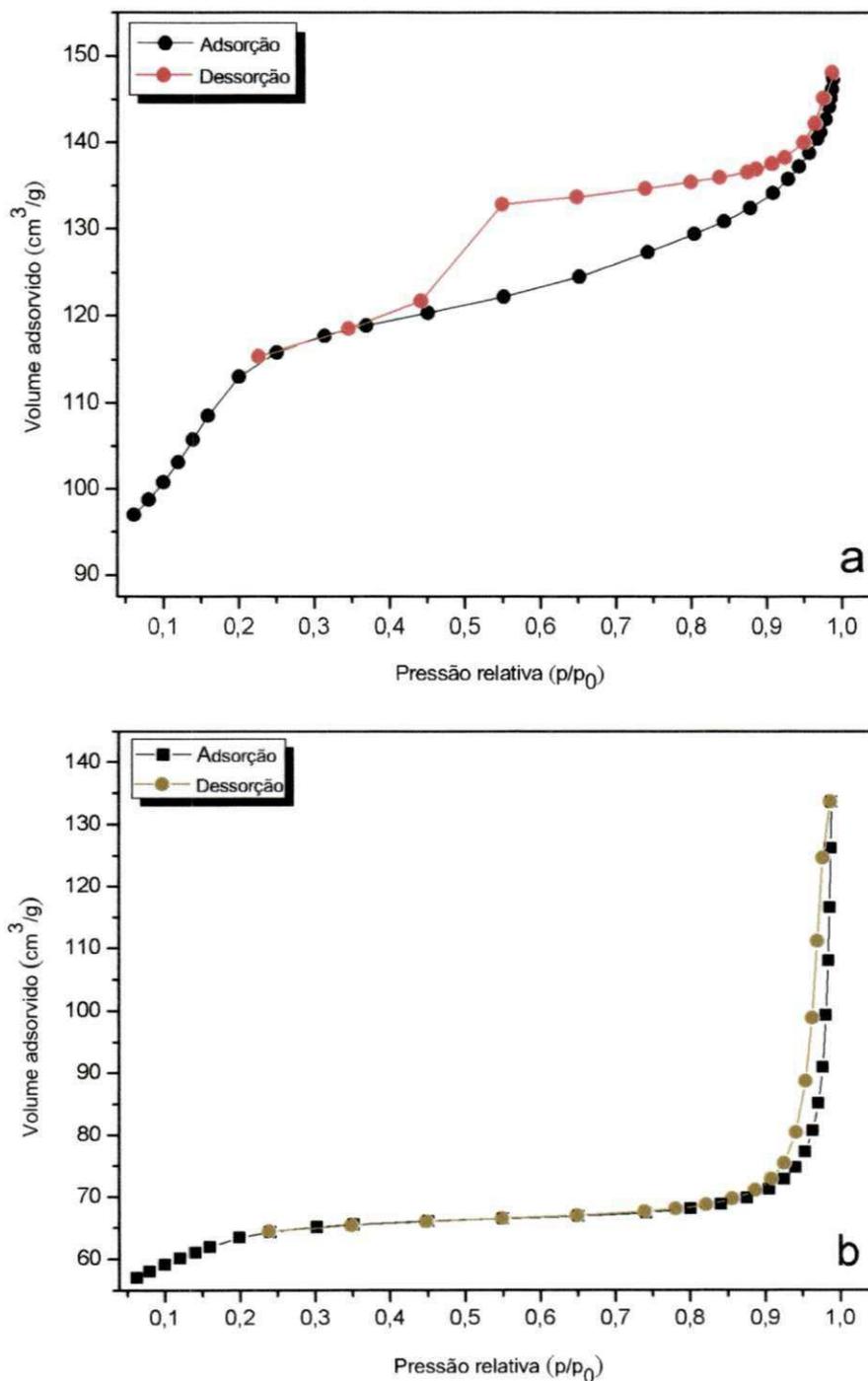
Figura 4.7: Micrografias das zeólitas: a) ZSM-5; b) ZSM-5CC/100%TPABr; c) ZSM-5CC/75%TPABr; d) ZSM-5CC/50%TPABr e e) ZSM-5CC/25%TPABr, considerando a magnitude de 10000x.

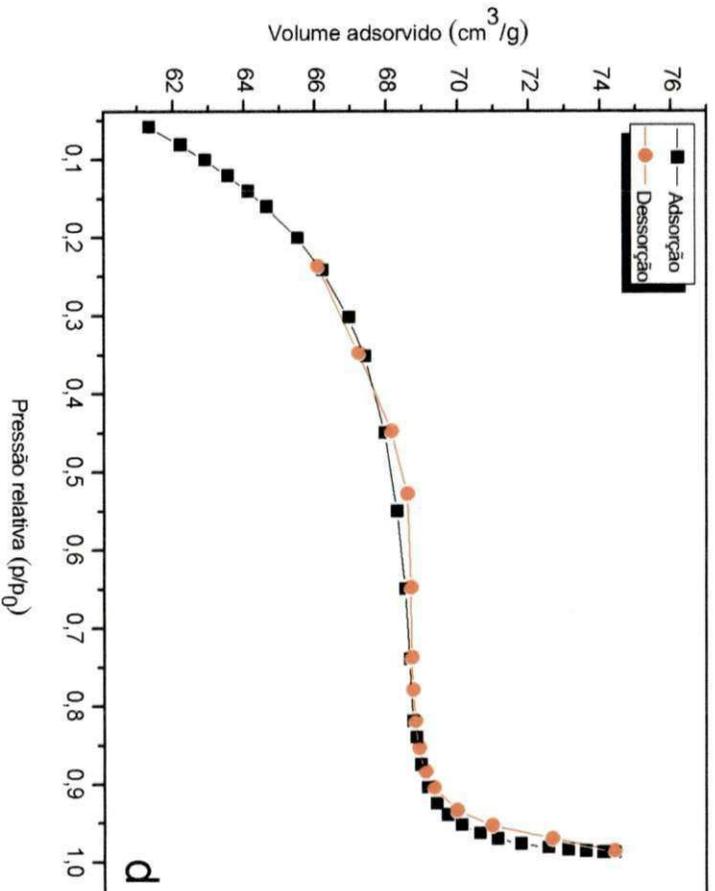
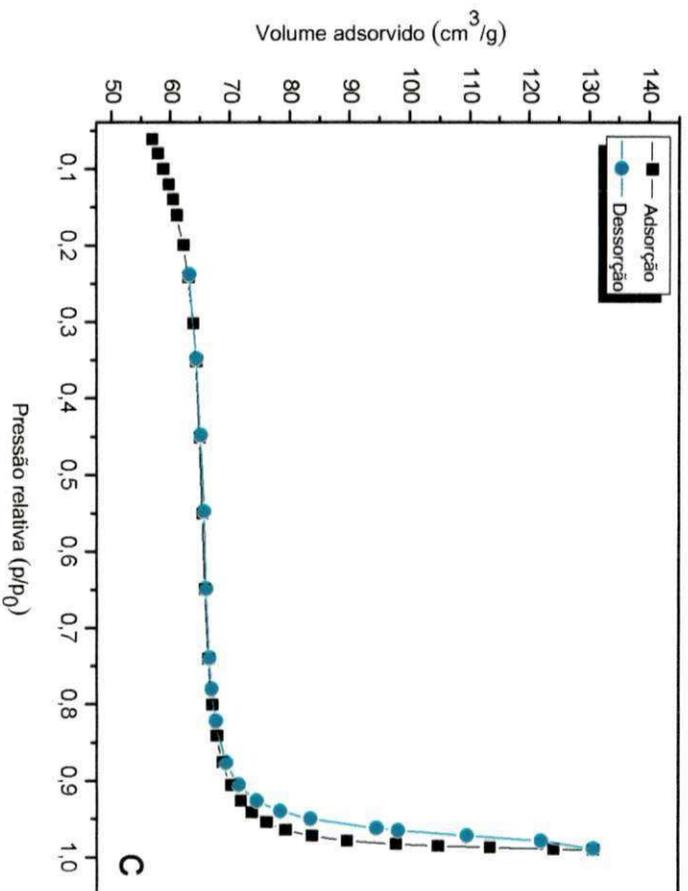
Por meio da micrografia da zeólita ZSM-5 (Figura 4.7a) é possível observar aglomerados de partículas, cujo crescimento e distribuição são relativamente uniformes com aspecto morfológico regular sem fissuras nas superfícies e formato aproximadamente esféricos, considerando uma magnitude de 10000x.

As micrografias das zeólitas ZSM-5CC com teor de TPABr variando de 100 a 25%, mostram a formação de aglomerados de partículas que se apresentam com simetria do tipo ortorrômbica típica da estrutura zeolítica ZSM-5 sem fissuras sobre as camadas, como também não se observa a formação de fases secundárias, considerando uma magnitude de 10000x. No entanto, é possível observar que na superfície e entre os cristais (Figura 4.7b, c, d, e) há deposição de material com aspectos diferentes dos cristais zeolíticos, os quais são atribuídos à sílica livre e a fragmentos lamelares da caulinita, uma vez que, pela análise de DRX (Figura 4.1) ficou evidente que após o tratamento térmico houve apenas uma destruição parcial e não total da estrutura da caulinita.

4.1.2.4 Adsorção Física de Nitrogênio

A Figura 4.8 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ das zeólitas ZSM-5CC comparadas com a zeólita ZSM-5.





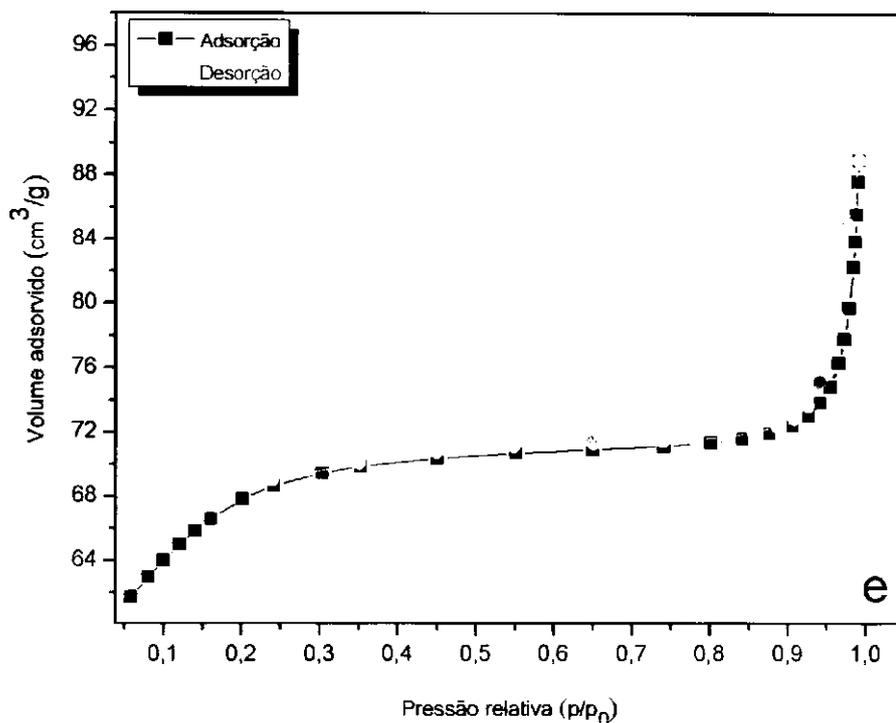


Figura 4.8: Isotermas de adsorção-desorção física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ das zeólitas: a) ZSM-5; b) ZSM-5CC/100%TPABr; c) ZSM-5CC/75%TPABr; d) ZSM-5CC/50%TPABr e e) ZSM-5CC/25%TPABr.

De acordo com a isoterma de adsorção-desorção física de N_2 da zeólita ZSM-5, é possível observar que a mesma apresenta histerese do tipo II, típica de materiais com sistemas de poros cilíndricos tamanhos uniformes ou não, ou formados a partir de aglomerados ou agregados de partículas aproximadamente esféricas. Esse tipo de histerese é atribuído geralmente, aos diferentes tamanhos de poros da entrada e no interior dos tubos ou a um diferente comportamento de adsorção e de desorção nos poros cilíndricos. Essa característica de material, que apresenta um largo laço (*loop*) é típica de uma classe de materiais onde a pressão relativa p/p_0 varia de 0,15 a 1, indicando a presença de mesoporos confinados na estrutura do material para uma relação de pressão p/p_0 abaixo de 0,45 e uma larga estrutura de meso e macroporos para uma pressão p/p_0 acima de 0,45 (WANG et al., 2007). Por meio da micrografia (Figura 4.6a) percebe-se que esta zeólita apresenta um aspecto morfológico constituído de aglomerados de partículas esféricas.

Analisando as isotermas de adsorção-desorção física de N_2 das zeólitas ZSM-5CC, observa-se que todas as amostras apresentam um perfil de histerese do

tipo I, típico de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixas pressões devido à forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. Além disso, a superfície exposta encontra-se no interior dos microporos, os quais, uma vez preenchidos com o adsorbato, ocupam praticamente toda a superfície, não possibilitando uma adsorção adicional. Este comportamento está compatível com a literatura quando se utiliza caulim calcinado para obtenção de zeólitas (WANG et al., 2007; SAN CRISTÓBAL et al., 2010).

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de análise textural obtidos por adsorção física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ referente à área superficial específica (S_{BET}) das zeólitas ZSM-5CC, comparados com a zeólita ZSM-5. Também são mostrados os dados de volume de microporos (V_p^{micro}), mesoporos (V_p^{meso}) e do volume total de poros (V_p^{total}).

Tabela 4.6

Dados da análise textural da zeólita ZMS-5CC obtidos por adsorção física de N_2

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	Volume de microporos	Volume de mesoporos	Volume total de poros
		V_p^{micro*} (cm^3/g)	V_p^{meso**} (cm^3/g)	V_p^{total} (cm^3/g)
ZSM-5	394	0,10	0,20	0,22
ZSM-5CC/100%TPABr	218	0,05	0,12	0,20
ZSM-5CC/75%TPABr	212	0,06	0,10	0,16
ZSM-5CC/50%TPABr	222	0,07	0,04	0,11
ZSM-5CC/25%TPABr	232	0,06	0,06	0,13

V_p^{micro*} - método do *t*-plot

V_p^{meso**} - método do BJH

Com base nos dados fornecidos na Tabela 4.6 verifica-se que a zeólita ZSM-5 apresenta uma área superficial específica e um volume total de poros de $394\text{ }m^2/g$ e $0,22\text{ }cm^3/g$, respectivamente. O volume de microporos é inferior ao volume de mesoporos em 50%.

Analisando os dados das zeólitas ZSM-5CC é possível observar que a área superficial específica aumentou à medida que o teor de TPABr diminuiu e é menor quando compara-se com a zeólita ZSM-5, uma diferença que variou de 45 a 41%, quando o teor de TPABr diminuiu de 100 para 25%. Com relação ao volume de microporos, verifica-se que a amostra com 100% de TPABr apresenta um percentual de 50% menor, e as amostras com 75 e 25% de TPABr valores superiores em 40% e a amostra com 50% de TPABr foi maior em 30%. Por outro lado, nota-se que os volumes de mesoporos das zeólitas ZSM-5CC com teores de TPABr variando de 100, 75, 50 e 25%, são menores em 40, 50, 80 e 70%, respectivamente, quando comparados com a amostra ZSM-5. Fazendo a mesma analogia para o volume total de poros, percebe-se que os mesmos são inferiores em 9, 27, 50 e 4%.

As consideráveis mudanças em algumas das características texturais das zeólitas ZSM-5CC, tais como a diminuição da área superficial específica e do volume total de poros, podem estar atribuídas à obstrução dos poros das mesmas com o material que não reagiu totalmente durante a síntese, cuja presença está evidenciada nas micrografias da Figura 4.6b, c, d, e.

4.1.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.9 apresenta os espectros na região do infravermelho da zeólita ZSM-5CC comparados com a zeólita ZSM-5.

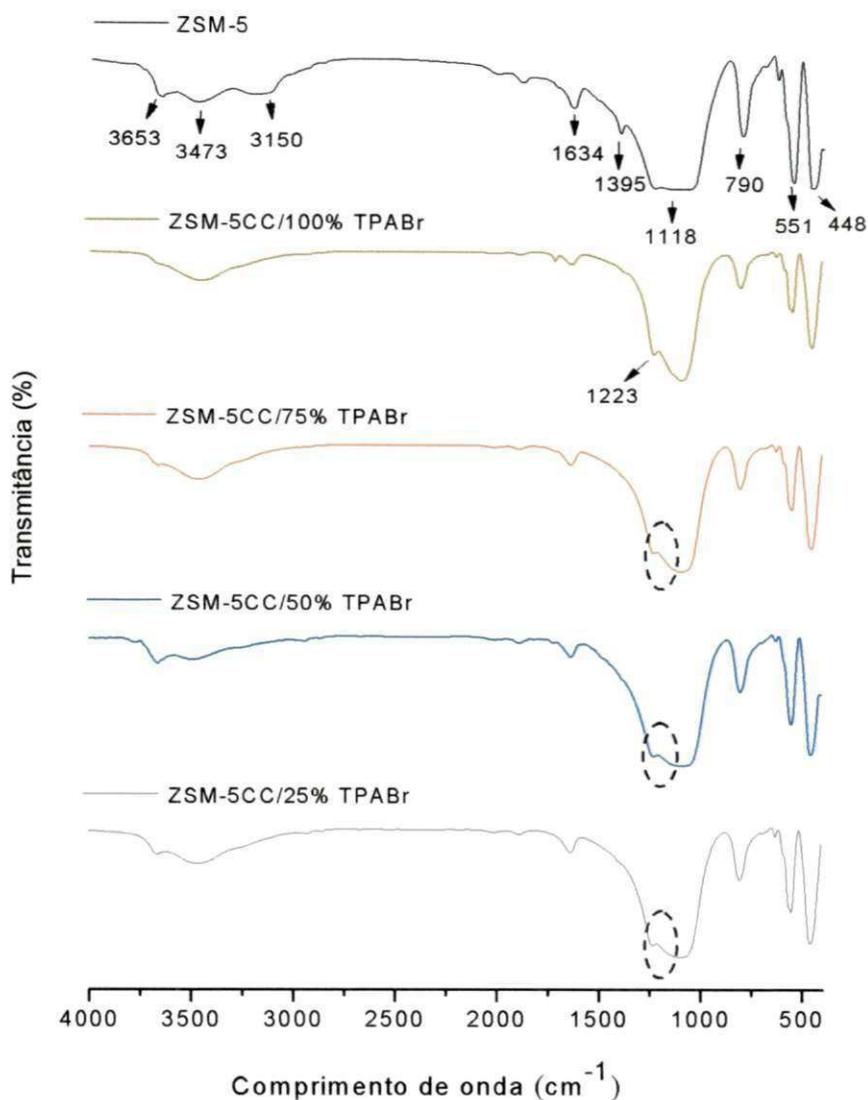


Figura 4.9: Espectros na região do infravermelho das zeólitas ZSM-5CC.

Por meio do espectro na região do infravermelho da zeólita ZSM-5 é possível observar bandas características da zeólita ZSM-5. Uma em 551 cm^{-1} é atribuída ao anel de cinco membros típica da estrutura zeolítica pentasil. Outra em 1395 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional assimétrico Si-O-T, onde T é um átomo de Si ou Al, atribuído às ligações externas (entre grupos tetraédricos TO_4) (FENG et al., 2009).

Segundo Lentys e Lercher (2001) um espectro do infravermelho típico de uma zeólita compreende três zonas características. A primeira entre 500 e 650 cm^{-1} refere-se aos modos vibracionais do anel duplo na estrutura, as quais são características para todas as zeólitas e muitos silicatos. Entre 650 e 1200 cm^{-1}

correspondem as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações T-O-T. As vibrações superiores a 300 cm^{-1} são referentes aos grupos T-OH. A presença de água na estrutura zeolítica é caracterizada por uma banda de absorção do infravermelho na região de 1600 a 1650 cm^{-1} (MOZGAWA, 2000).

Analisando os espectros das zeólitas ZSM-5CC, verifica-se que todas as amostras estão compatíveis com a zeólita ZSM-5, onde a presença da fase zeolítica ZSM-5 é indicada pela vibração assimétrica Si-O-T a 1223 cm^{-1} .

4.2 Catalisadores

4.2.1 Difração de Raios X dos Catalisadores

Os difratogramas de raios X dos catalisadores 15%Co/ZSM-5, 15%Co/ZSM-5CC, 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC, 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC obtidos através dos processos de impregnação e calcinação estão apresentados na Figura 4.10 em $2\theta = 5-80^\circ$. A Figura 4.11 mostra uma ampliação na região do Co_3O_4 em $2\theta = 35-70^\circ$.

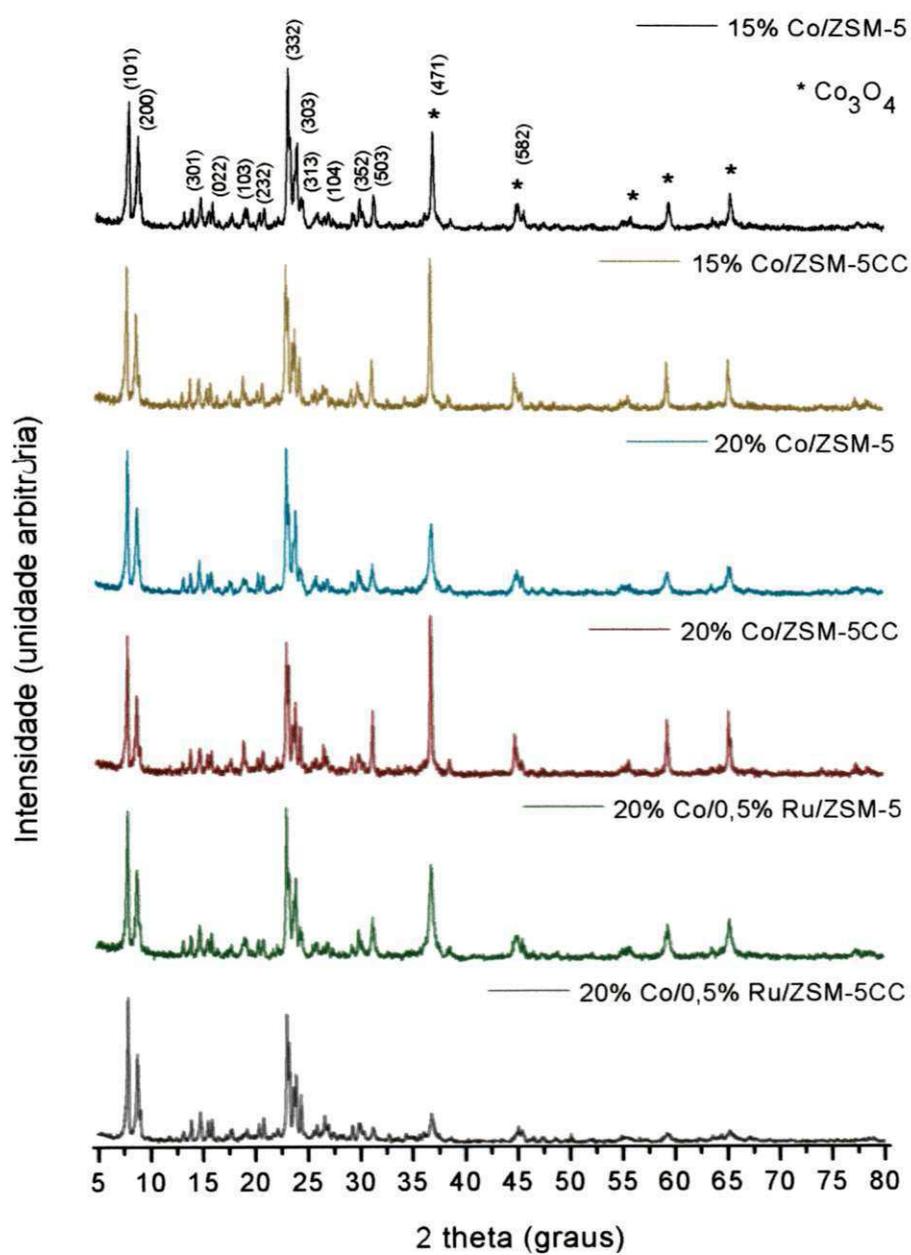


Figura 4.10: Difratogramas de raios X dos catalisadores após os processos de impregnação e calcinação.

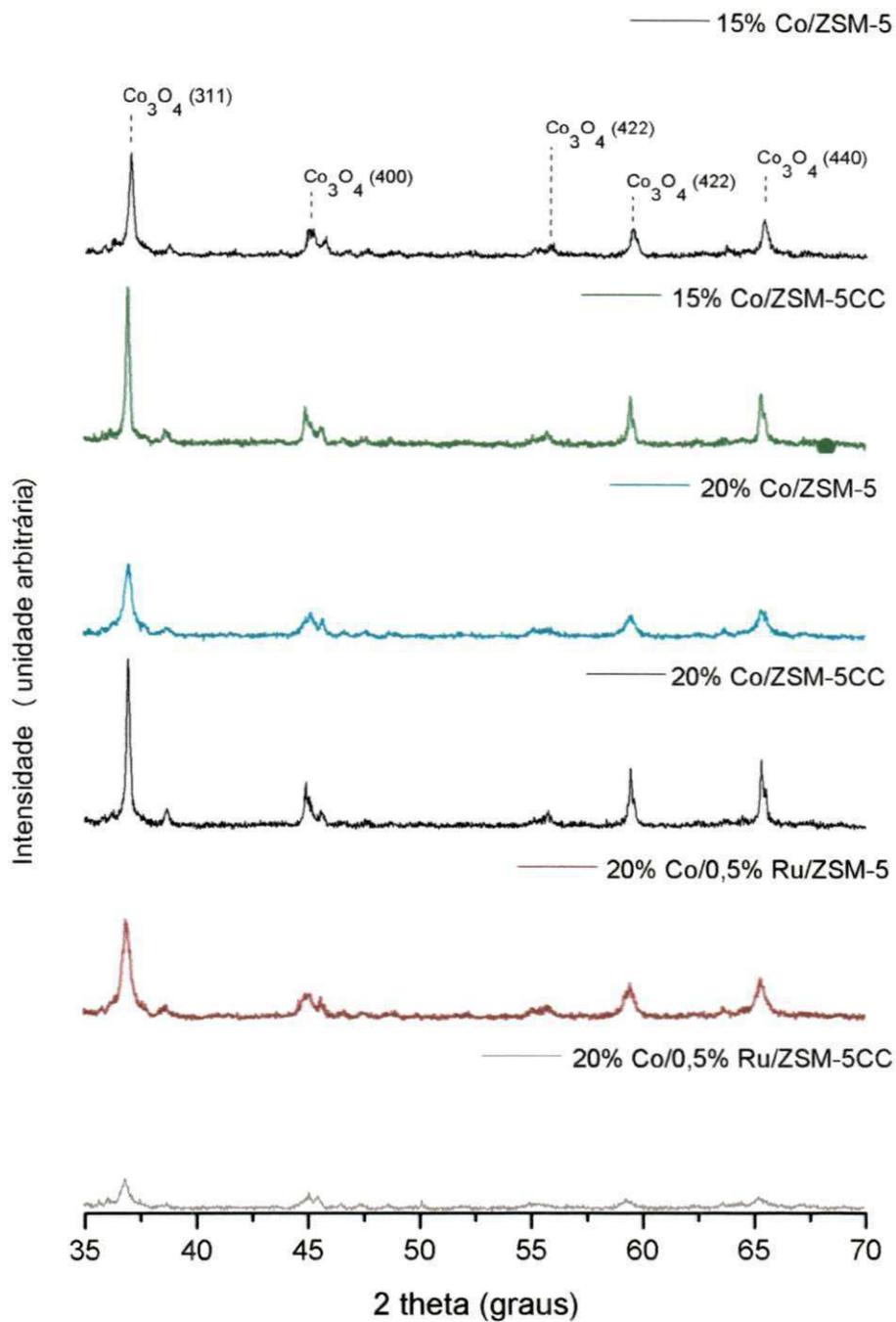


Figura 4.11: Difratogramas de raios X dos catalisadores após os processos de impregnação e calcinação com ampliação na região do Co_3O_4 .

Os difratogramas de raios X dos catalisadores mostram picos característicos da zeólita ZSM-5 e do óxido de cobalto (Co_3O_4) em $2\theta = 5-80^\circ$ (Figura 4.10). Com ampliação dos difratogramas em $2\theta = 35-70^\circ$ como mostra a Figura 4.11 é possível observar com maior nitidez os picos característicos do Co_3O_4 , todos identificados

com seus respectivos índices de Müller, cujos espectros são formados pela decomposição do sal nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), comprovando que os processos de impregnação e calcinação para obtenção dos catalisadores 15%Co/ZSM-5, 15%Co/ZSM-5CC, 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC, 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC foram eficazes e não comprometeram a estrutura cristalina desses materiais. A fase cristalina do Co_3O_4 foi identificada com o auxílio da biblioteca ICDD – JCPDS (*International Centre of Powder Diffracton Standarts*) pela ficha cristalográfica JCPDS: 76-1802 (ANEXO C).

A Tabela 4.7 apresenta os dados de composição química na forma de óxidos e valores dos percentuais de cobalto elementar (Co) dos catalisadores obtidos através dos processos de impregnação e calcinação.

Tabela 4.7

Composição química na forma de óxidos e valores dos percentuais de cobalto elementar dos catalisadores

Catalisadores	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄ (%)	Co (%)	Impurezas (%)
15%Co/ZSM-5	73,25	3,01	24,28	22,43	16,50	1,3
15%Co/ZSM-5CC	65,39	11,52	5,67	21,73	15,90	1,3
20%Co/ZSM-5	69,00	3,00	23,12	27,00	19,80	1,3
20%Co/ZSM-5CC	61,50	10,26	6,00	27,00	19,50	1,7
20%Co/0,5%Ru/ZSM-5	67,08	3,06	22,00	29,05	21,30	0,8
20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC	76,37	14,00	5,62	8,50	6,20	1,5

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.7 verifica-se que todos os catalisadores apresentam elevado percentual de SiO₂ que corresponde a uma razão SiO₂/Al₂O₃ acima de 70% quando compara-se os catalisadores suportados nas zeólitas ZSM-5 com os suportados na zeólita ZSM-5CC.

Após os processos de impregnação do cobalto no suporte ZSM-5CC e ZSM-5 com teores de 15 e 20% foi possível observar a espécie óxido de cobalto (Co_3O_4) na

estrutura dos suportes, porém a presença do óxido de rutênio (RuO_2) nos catalisadores 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC não foi observada, isto pode ser atribuído a limitação do equipamento utilizado na análise, como também ao baixo teor do metal dificultando a impregnação. É possível observar ainda, que o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 apresenta um percentual de Co_3O_4 e Co de 70 e 71% maior, respectivamente, quando comparados com o do catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC, fato este que pode ser atribuído ao material que apresenta características diferentes, ou seja, a utilização do caulim calcinado com fonte de silício e alumínio não favoreceu a competição com o rutênio, com consequente diminuição no teor de metal impregnado. Este fato também pode ser visualizado no DRX deste catalisador, onde a intensidade dos picos de difração de raios X foi inferior ao dos demais catalisadores.

Com relação ao teor de Co nas amostras, verifica-se que os percentuais estão próximos aos teores nominais impregnados, indicando que o processo de impregnação foi eficaz, com exceção para o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC, corroborando com os mesmos aspectos abordados anteriormente para a espécie de Co_3O_4 . A presença de pequenos percentuais de outros constituintes em todas as amostras também é observada, os quais são denominados de impurezas, no entanto não afetaram a estrutura cristalina desses materiais.

As características estruturais obtidas através da difração de raios X dos catalisadores 15%Co/ZSM-5, 15%Co/ZSM-5CC, 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC, 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC estão apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8
Características estruturais dos catalisadores

Catalisadores	Tamanho médio de cristalito (nm)	Cristalinidade (%)	Dimensão de cela unitária (Å)		
			a	b	c
ZSM-5	28	72	19,965	20,096	14,354
15%Co/ZSM-5	31	81	19,780	20,526	9,971
15%Co/ZSM-5CC	59	90	19,965	20,096	14,354
20%Co/ZSM-5	57	81	19,965	20,096	14,354
20%Co/ZSM-5CC	59	92	19,849	20,040	15,033
20%Co/0,5%Ru/ZSM-5	61	83	19,965	20,096	14,354
20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC	55	84	19,965	20,096	14,354

De acordo com os dados da Tabela 4.8 pode-se considerar que o tamanho médio de cristalito aumentou à medida que o teor de cobalto aumentou, onde o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 apresentou o maior valor deste parâmetro, levando em consideração a presença do rutênio na sua composição. O catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC também foi submetido aos mesmos procedimentos de impregnação e calcinação, no entanto, apresentou um tamanho médio de cristalito inferior. Observando-se o valor deste parâmetro na zeólita ZSM-5CC/25%TPABr (Tabela 4.4) a qual foi utilizada como suporte, não há grande diferença após os processos de impregnação e calcinação, com exceção para os catalisadores 15%Co/ZSM-5CC e 20%Co/ZSM-5CC que apresentaram um tamanho médio de cristalito superior em aproximadamente 7%. Com relação à cristalinidade e aos parâmetros de cela unitária para todos os catalisadores não verificou-se grandes alterações.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam as micrografias dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 acompanhadas com as respectivas análises de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).

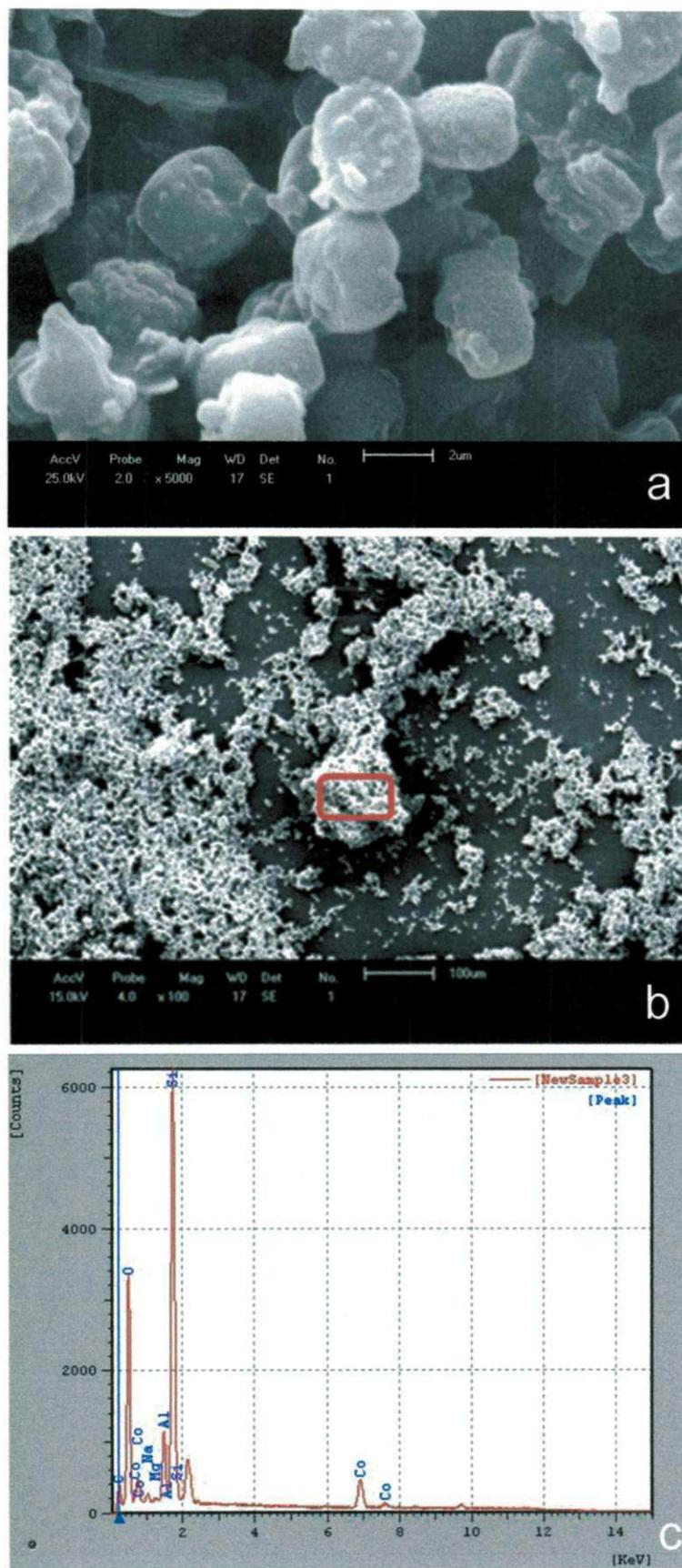


Figura 4.13: Micrografias do catalisador 20%Co/ZSM-5CC: a) magnitude de 5000x; b) região pontual para análise de EDS e c) espectro obtido pela análise de EDS.

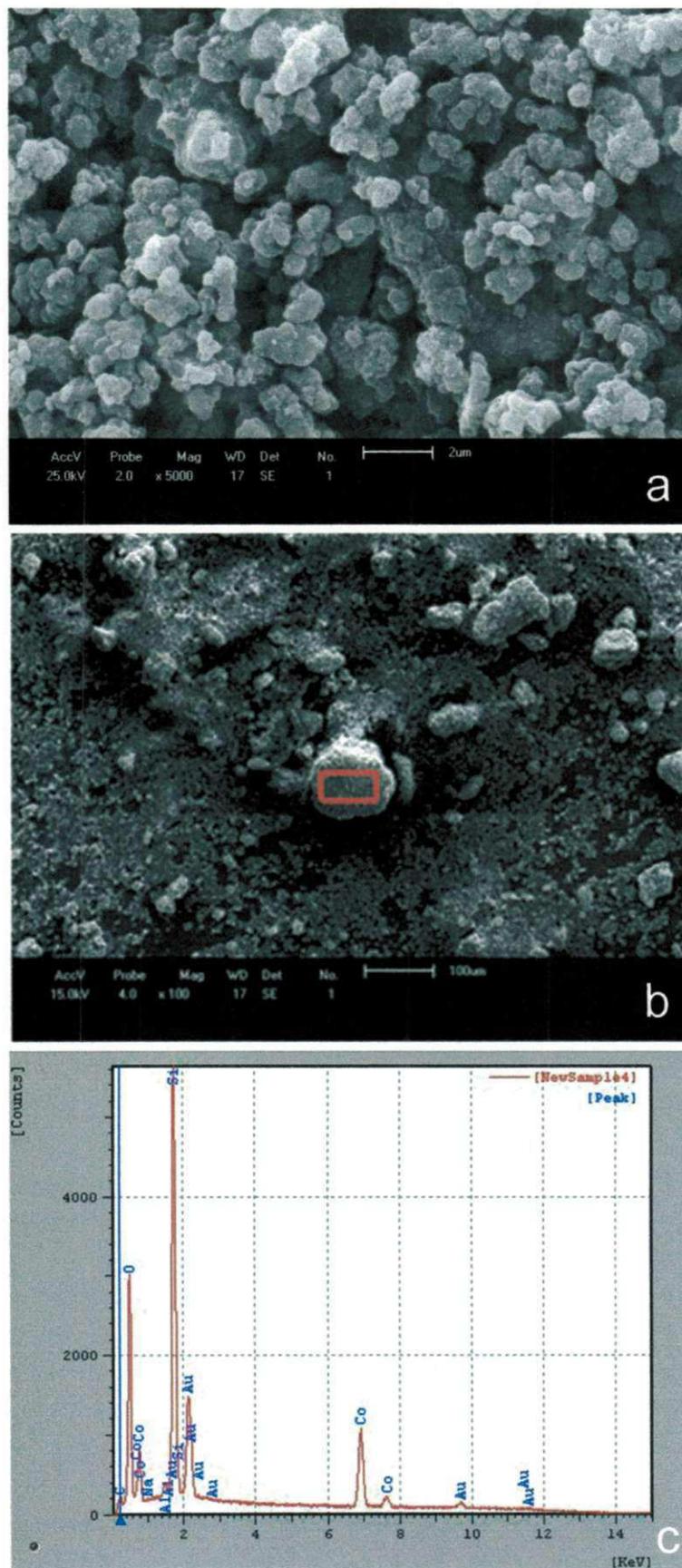


Figura 4.14: Micrografias do catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5: a) magnitude de 5000x; b) região pontual para análise de EDS e c) espectro obtido pela análise de EDS.

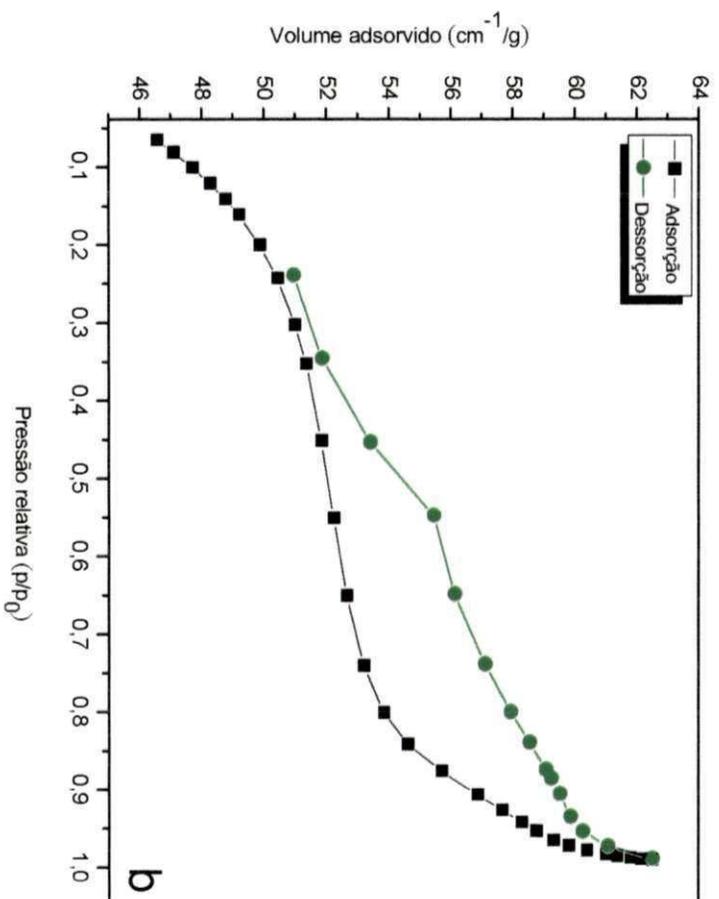
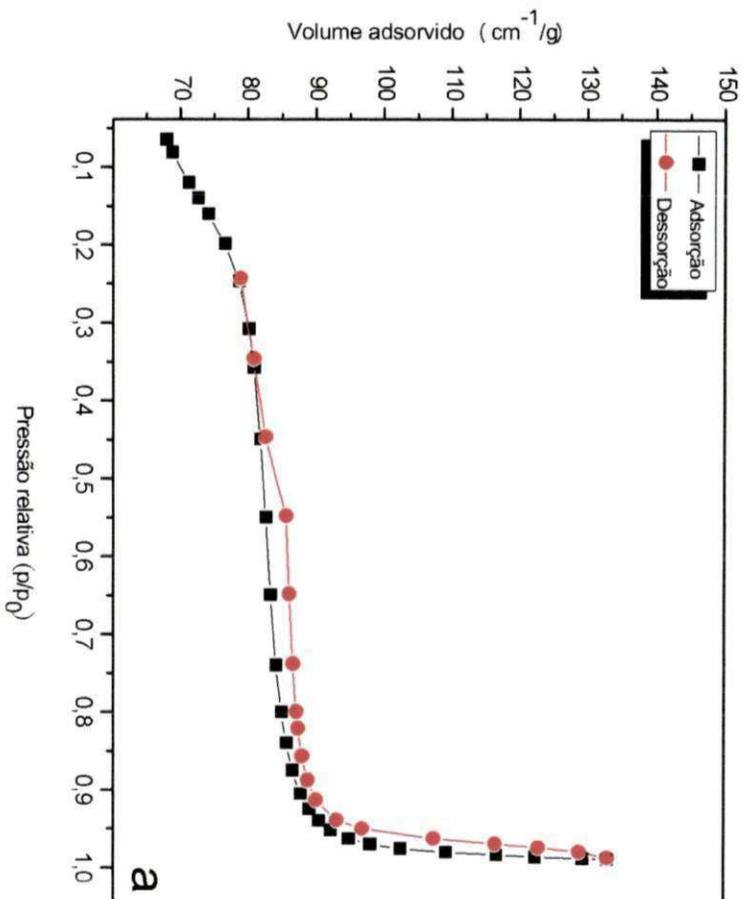
Por meio da micrografia da Figura 4.12a é possível observar que o catalisador 20%Co/ZSM-5 apresenta aglomerados e/ou agregados de partículas distribuídas de forma irregular sem fissuras sobre suas camadas, onde essas partículas apresentam geometria aproximadamente esférica, a qual pode-se atribuir de uma forma geral semelhança com a zeólita ZSM-5 (Figura 4.7a), fato este comprovado na análise de DRX (Figura 4.11), que revelou a integridade da estrutura deste catalisador após submetido aos processos de impregnação e calcinação. Todos esses aspectos corroboram com a micrografia da Figura 4.14a.

A micrografia da Figura 4.13a apresenta a morfologia do catalisador 20%Co/ZSM-5CC. De uma forma geral, este catalisador apresenta uma morfologia constituída de aglomerado de partículas que se apresentam com simetria típica da estrutura zeolítica ZSM-5, sem fissuras sobre suas camadas, aspectos estes compatíveis com as micrografias das Figuras 4.7b, c, d, e. Portanto, conclui-se que os processos de impregnação e calcinação não comprometeram a estrutura deste catalisador, como comprovada pela análise de DRX (Figura 4.10).

Pela análise química pontual utilizando um EDS acoplado ao MEV, pode-se observar através dos espectros (Figuras 4.12c, 4.13c e 4.14c) a presença do cobalto nas amostras. Porém, esta análise não revelou a presença do rutênio no catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5, fato este que pode ser atribuído ao pequeno percentual deste elemento impregnado na amostra, como também a limitação do equipamento.

4.2.3 Adsorção Física de Nitrogênio

A Figura 4.15 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção física de N₂ a -196 °C dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.



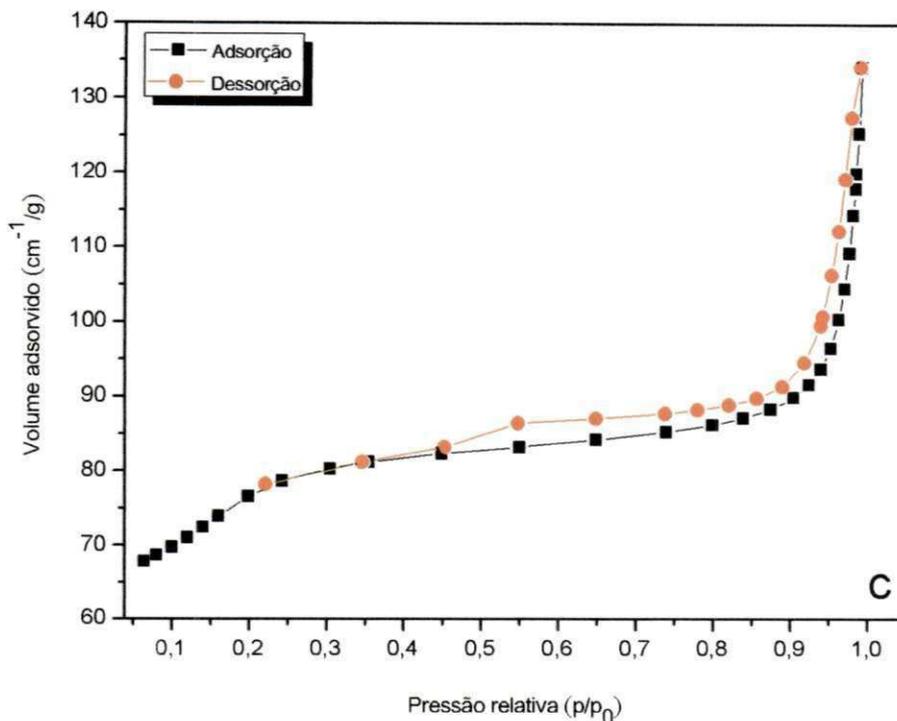


Figura 4.15: Isotermas de adsorção-desorção física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ dos catalisadores a) 20%Co/ZSM-5; b) 20%Co/ZSM-5CC e c) 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.

Analisando os perfis de histerese dos catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5, obtidos pela análise de adsorção física de N_2 , é possível observar que após os processos de impregnação e calcinação os mesmos foram alterados, passando de histerese do tipo II (Figura 4.8a) para histerese do tipo IV (Figuras 4.15a e 4.15c). Este tipo de comportamento é atribuído aos sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, por exemplo, placas ou partículas cúbicas com tamanho e forma uniforme, característica típica de carbonos ativos e zeólitas. Isto é fato, devido à presença do Co_3O_4 na estrutura desses materiais, uma vez que este é um espinélio pertencente ao sistema cristalino cúbico de face centrada (JCPDS: 76-1802, ANEXO C), como também pode-se observar por meio das micrografias destes catalisadores (Figuras 4.12 e 4.14) que estes apresentam um aspecto morfológico formados por aglomerados e/ou agregados de partículas distribuídas relativamente de forma uniforme.

Por outro lado, o perfil da curva de histerese do catalisador 20%Co/ZSM-5CC foi modificado do tipo I (4.8e) para tipo III (Figura 4.15b). Este tipo de histerese

proporciona as mesmas características geométricas de poros e partículas atribuídas aos materiais que apresentam histerese do tipo IV, porém não uniformes.

A Tabela 4.9 apresenta os resultados de análise textural obtidos por adsorção física de N_2 a -196 °C referente à área superficial específica (S_{BET}) dos catalisadores. Também são mostrados os dados de volume de microporos (V_p^{micro}), mesoporos (V_p^{meso}) e do volume total de poros (V_p^{total}).

Tabela 4.9

Dados da análise textural dos catalisadores obtidos por adsorção física de N_2

Catalisadores	S_{BET} (m^2/g)	Volume de microporos	Volume de mesoporos	Volume total de poros
		V_p^{micro*} (cm^3/g)	V_p^{meso**} (cm^3/g)	V_p^{total} (cm^3/g)
20%Co/ZSM-5	265	0,05	0,12	0,18
20%Co/ZSM-5CC	169	0,05	0,04	0,09
20%Co/0,5%Ru/ZSM-5	264	0,05	0,13	0,18

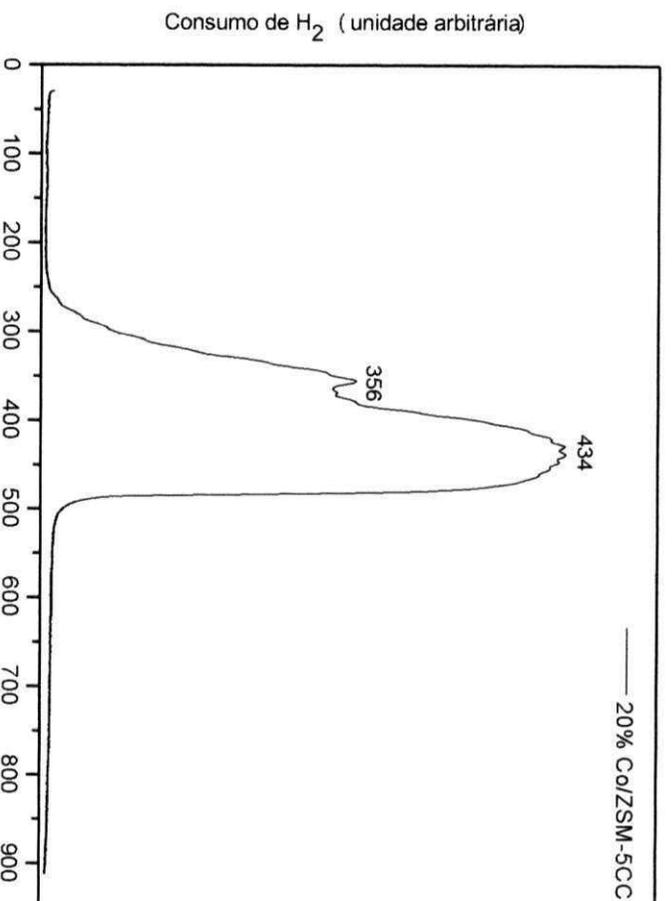
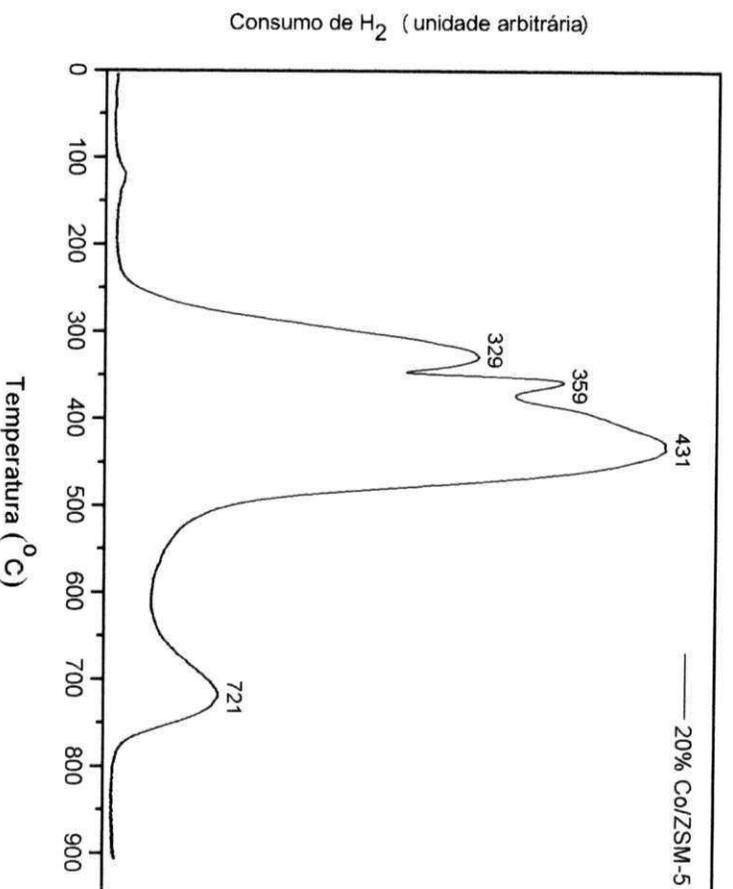
V_p^{micro*} - método do t-plot

V_p^{meso**} - método do BJH

De acordo com os dados da Tabela 4.9 verifica-se que as áreas superficiais específicas para os catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 diminuíram em 33%, quando comparadas com a zeólita ZSM-5 (Tabela 4.6). Observa-se que o catalisador 20%Co/ZSM-5 não apresenta uma variação significativa deste parâmetro em relação ao catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5. Fato que, era de se esperar que o catalisador bimetálico (Co/Ru) apresentasse uma área superficial específica bem menor em relação ao catalisador monometálico (Co). Isto pode ser atribuído também ao pequeno percentual deste metal impregnado.

Com relação ao catalisador 20%Co/ZSM-5CC percebe-se também uma considerável mudança na área superficial específica de 57 e 27%, quando

A Figura 4.18 apresenta os perfis de Redução à Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.



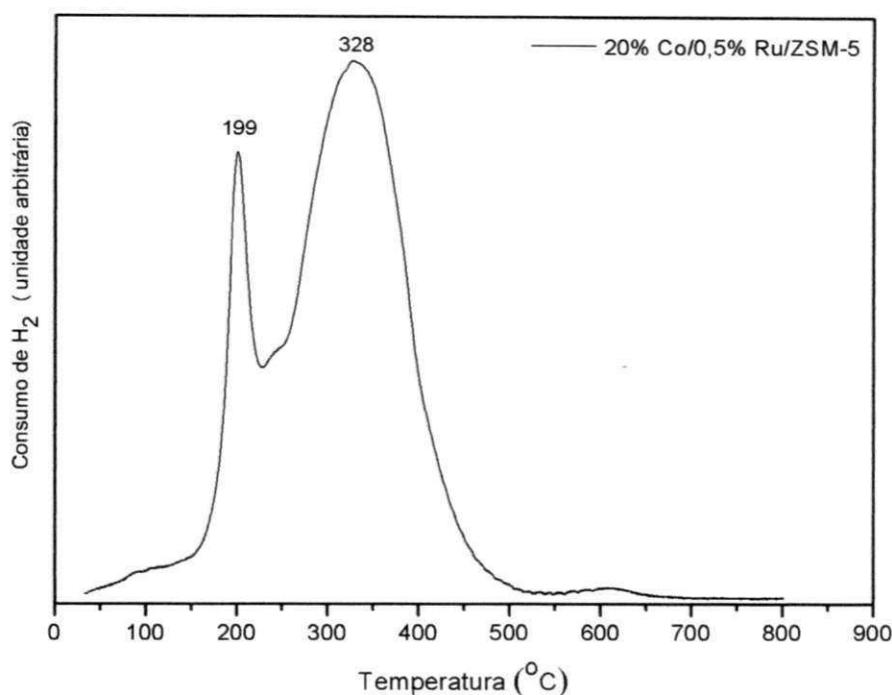


Figura 4.18: Perfis de RTP dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.

Analisando o perfil de RTP do catalisador 20%Co/ZSM-5 pode-se observar picos de redução localizados em aproximadamente 329, 359, 431 e 721 °C, indicando a existência de diferentes espécies de cobalto reduzidos. Os dois primeiros estágios estão relacionados às espécies de Co_3O_4 ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$), o terceiro estágio ao CoO ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$). Já o último sinal em 721 °C é atribuído ao Co^{2+} isolado nas posições de troca na matriz zeolítica que é mais resistente à redução, uma vez que pode estar localizado na superfície e nos canais da zeólita, interagindo fortemente com o suporte tornando-os mais difíceis de serem reduzidos (CHEN et al., 2009; GANZALES et al., 2009). Outra hipótese seria a presença de silicato de cobalto que provavelmente apresenta pequeno tamanho de cristalito, o qual não foi observado pela análise de DRX (STOR/ETER et al., 2005).

Saib et al. (2002), quando estudaram o efeito do diâmetro de poros nos catalisadores com Co suportado em sílica, identificaram as mesmas fases acima citadas de redução do Co_3O_4 . Segundo os autores, o aparecimento de picos em temperaturas mais elevadas do que 450 °C pode ser atribuído à redução de Co que

sofreu algum tipo de interação com o suporte, uma vez que o óxido de Co na estrutura foi completamente reduzido a 450 °C.

O perfil de RTP do catalisador 20%Co/ZSM-5CC apresenta um comportamento similar ao do Co_3O_4 , indicando que há pouca interação do cobalto com a superfície do suporte zeolítico ZSM-5CC.

Com a introdução do rutênio no catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5, verifica-se a presença de dois picos, um localizado em 199 °C e outro em 328 °C. Este último pode ser atribuído a redução de espécies de Co_3O_4 já descritas anteriormente. O padrão de redução desse catalisador bimetálico (Co/Ru) apresentou um comportamento intermediário entre os catalisadores contendo apenas um dos metais, onde é possível observar um deslocamento do pico de redução para uma temperatura de 199 °C, associado ao óxido de rutênio, cujo processo de redução ($\text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru}$) geralmente ocorre em temperaturas inferiores a temperatura de redução do Co_3O_4 (GONZALES et al., 2009), indicando que o cobalto pode atuar como catalisador na redução do rutênio, provavelmente por meio de uma adsorção de moléculas de hidrogênio e subsequente dissociação para a produção de hidrogênio radicalar na superfície do suporte aumentando o grau de redução da amostra. Verifica-se ainda, que a presença do óxido de rutênio neste catalisador favoreceu a eliminação do pico de consumo de hidrogênio localizado em 430 °C, indicativo de que o rutênio contribuiu para a diminuição da interação existente entre espécies de óxido de cobalto ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) e o suporte ZSM-5, favorecendo a redução destas espécies que são difíceis de serem reduzidas, consequentemente aumentando tanto o grau de redução quanto as áreas dos picos.

4.2.6 Difração de Raios X dos Catalisadores Reduzidos

Com o objetivo de indentificar a fase metálica do cobalto e do rutênio na estrutura dos catalisadores utilizadas na síntese de FT e certificando-se de que as condições de temperatura e tempo utilizadas foram eficazes para promover a redução das espécies de óxido de cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) e do óxido de rutênio ($\text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru}$) foi realizada a análise de difração de raios X dos catalisadores reduzidos.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 estão apresentados na Figura 4.19 em $2\theta = 5-80^\circ$. A Figura 4.20 mostra uma ampliação na região do Co metálico em $2\theta = 42-52^\circ$.

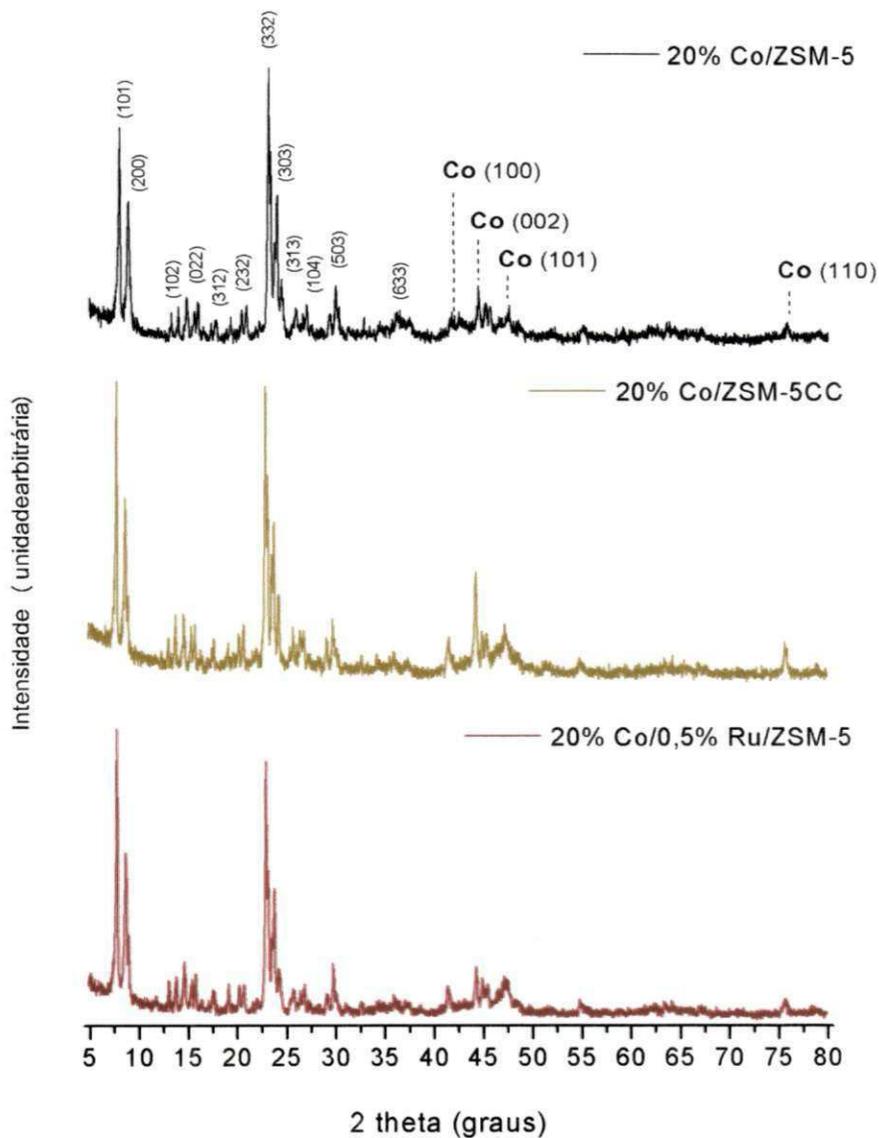


Figura 4.19: Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.

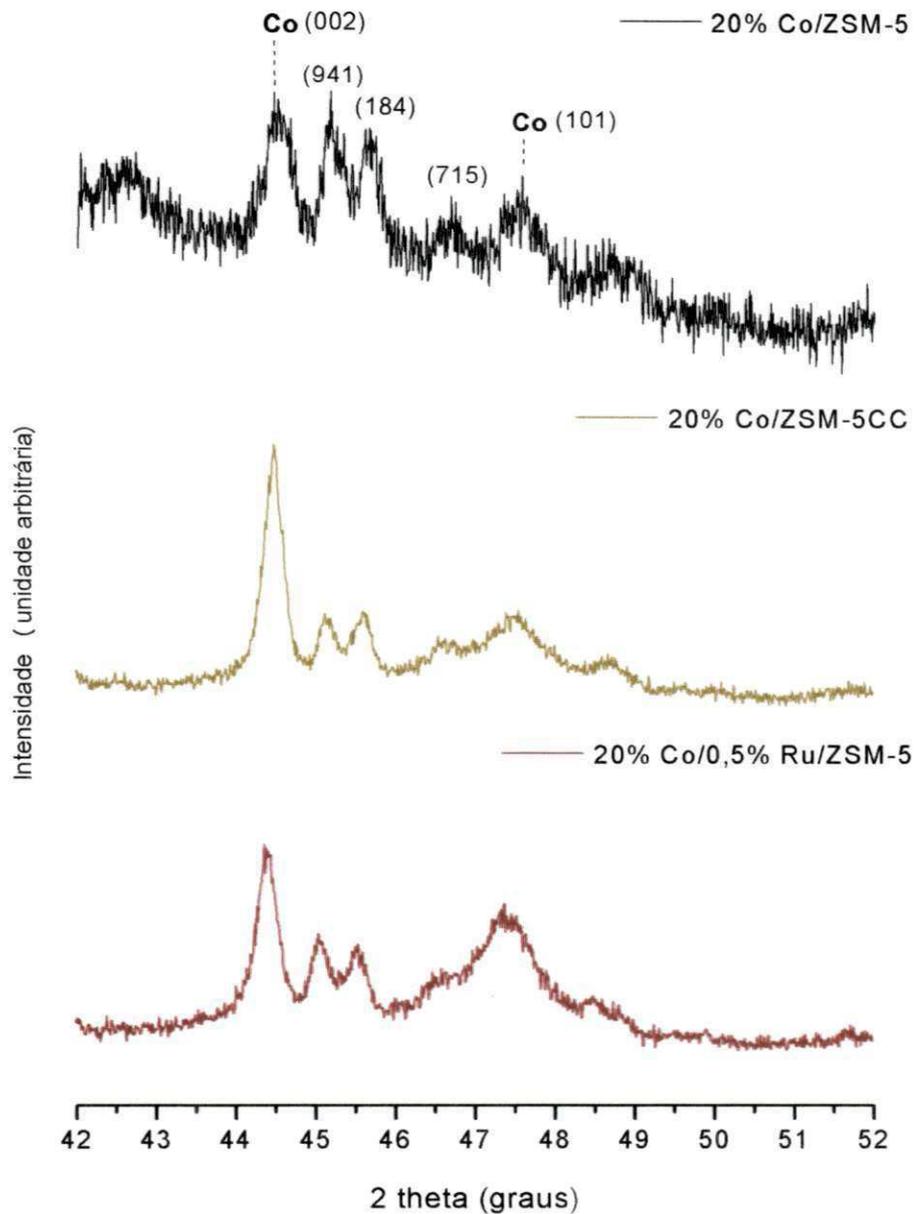


Figura 4.20: Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 com ampliação na região do Co.

Por meio dos espectros de difração de raios X dos catalisadores reduzidos, verifica-se que o processo de redução do óxido de cobalto (Co_3O_4) para cobalto metálico (Co) foi eficaz, uma vez que é possível detectar a fase desejada na estrutura dos catalisadores, cuja fase cristalina foi identificada com seus respectivos índices de Müller através da ficha cristalográfica (JCPDS 89-7094, ANEXO C) encontrada na biblioteca do JCPDS (*International Centre of Powder Diffracton*

Standarts). É possível observar ainda outros picos, os quais correspondem à fase zeolítica ZSM-5.

As características estruturais obtidas através da difração de raios X dos catalisadores reduzidos 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 em $2\theta = 5-80^\circ$ (Figura 4.19) e do Co metálico em $2\theta = 42-52^\circ$ (Figura 4.20) estão apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10
Características estruturais dos catalisadores reduzidos

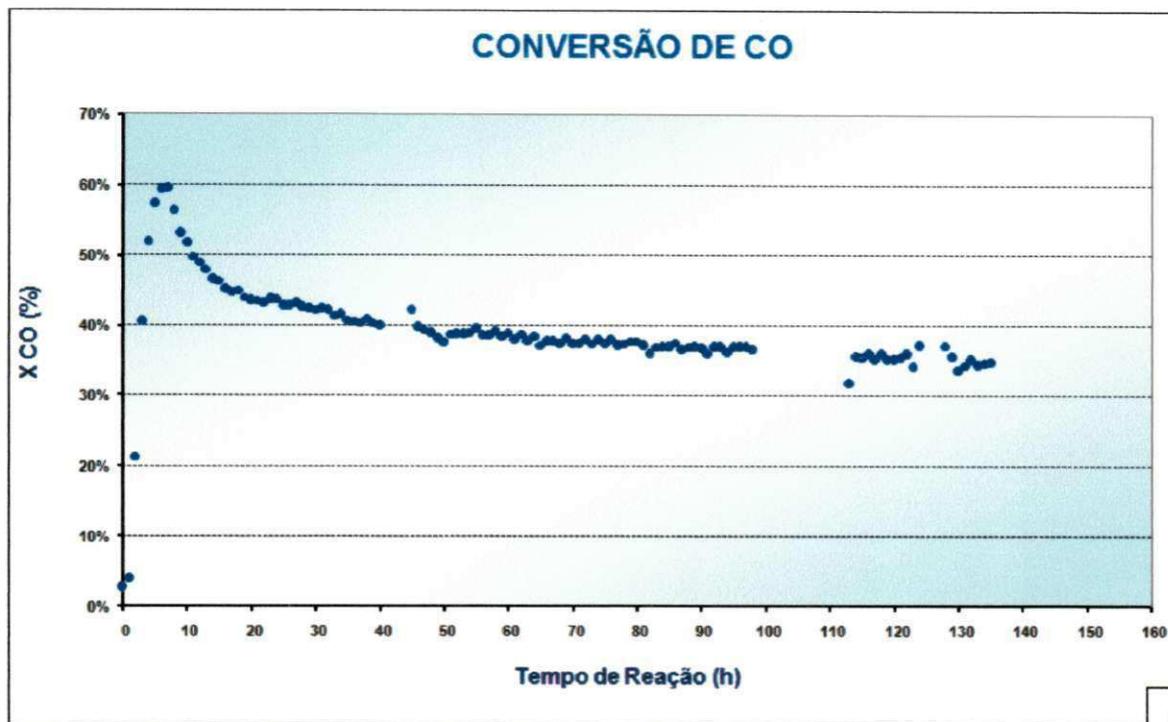
Catalisadores	Tamanho médio de cristalito (nm)		Cristalinidade (%)	Dimensão de cela unitária (Å)		
	$2\theta = 5-80^\circ$	Co		a	b	c
ZSM-5	-	-	-	19,965	20,096	14,354
20%Co/ZSM-5	30	19	88	19,871	20,059	14,610
20%Co/ZSM-5CC	78	33	90	19,965	20,096	14,354
20%Co/0,5%Ru/ZSM-5	65	24	89	19,965	20,096	14,354

De acordo com os dados da Tabela 4.10 verifica-se que o tamanho médio de cristalito do catalisador 20%Co/ZSM-5CC e do Co metálico é maior em aproximadamente 61 e 53% em $2\theta = 5-80^\circ$ e, 42 e 27% em $2\theta = 42-52^\circ$, quando compara-se este parâmetro com o dos catalisadores 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5, respectivamente. Com relação à cristalinidade, e fazendo a mesma análise comparativa, não se observa grandes variações, contudo o catalisador 20%Co/ZSM-5CC apresentou o maior percentual de cristalinidade. Os parâmetros de cela unitária por sua vez, também não sofreram mudanças significativas.

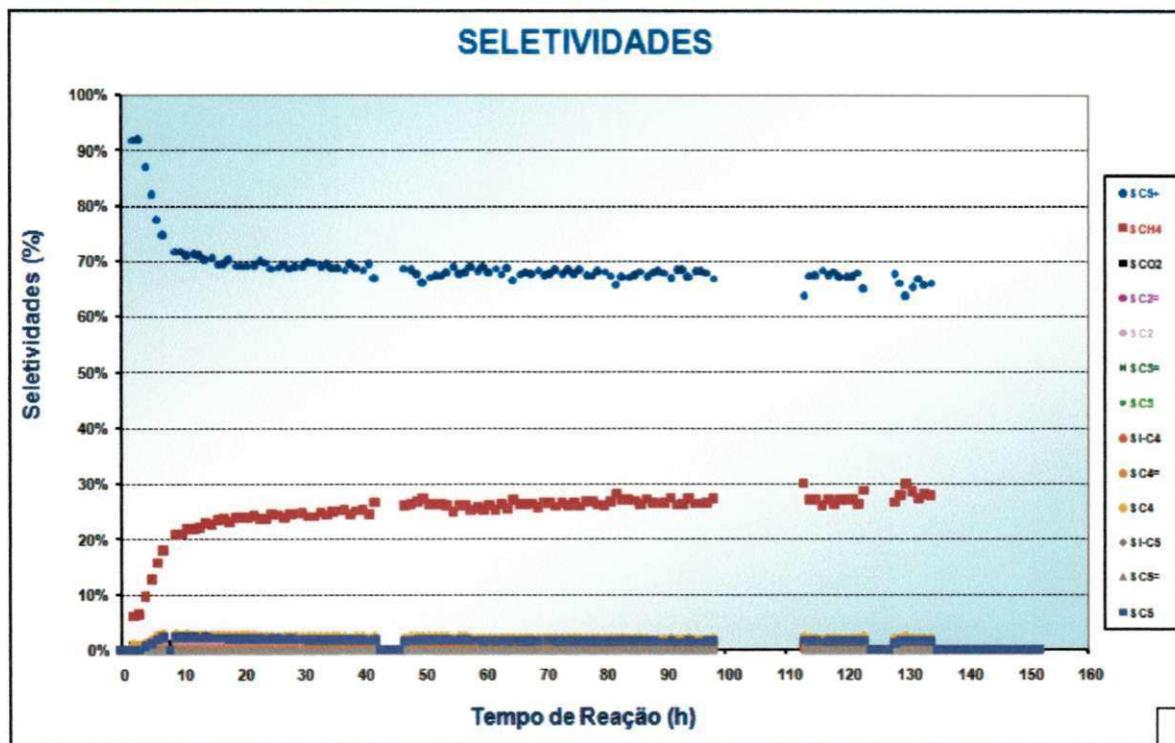
4.3 Avaliação Catalítica

A partir das caracterizações realizadas foram selecionados três catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 e 20%Co/ZSM-5CC para serem avaliados na síntese de Fischer-Tropsch (FT) em reator de leito fixo, nas condições de $T = 220$ °C, $P = 20$ bar, $m_{\text{cat}} = 500$ mg e vazão = 30 mL por min. A atividade do catalisador foi testada por aproximadamente 135 horas. O suporte é a zeólita ZSM-5 que possui poros médios que contém sistemas de canais interconectados (conforme demonstrado na seção da revisão bibliográfica). A literatura (SINS et al., 2008) mostra que as temperaturas empregadas para este tipo de reação variam entre 200 a 350 °C e pressões na faixa de 10 a 45 bar.

A Figura 4.21 apresenta as curvas de conversão do CO e de seletividade dos produtos formados em função do tempo de reação para o catalisador 20%Co/ZSM-5.



a

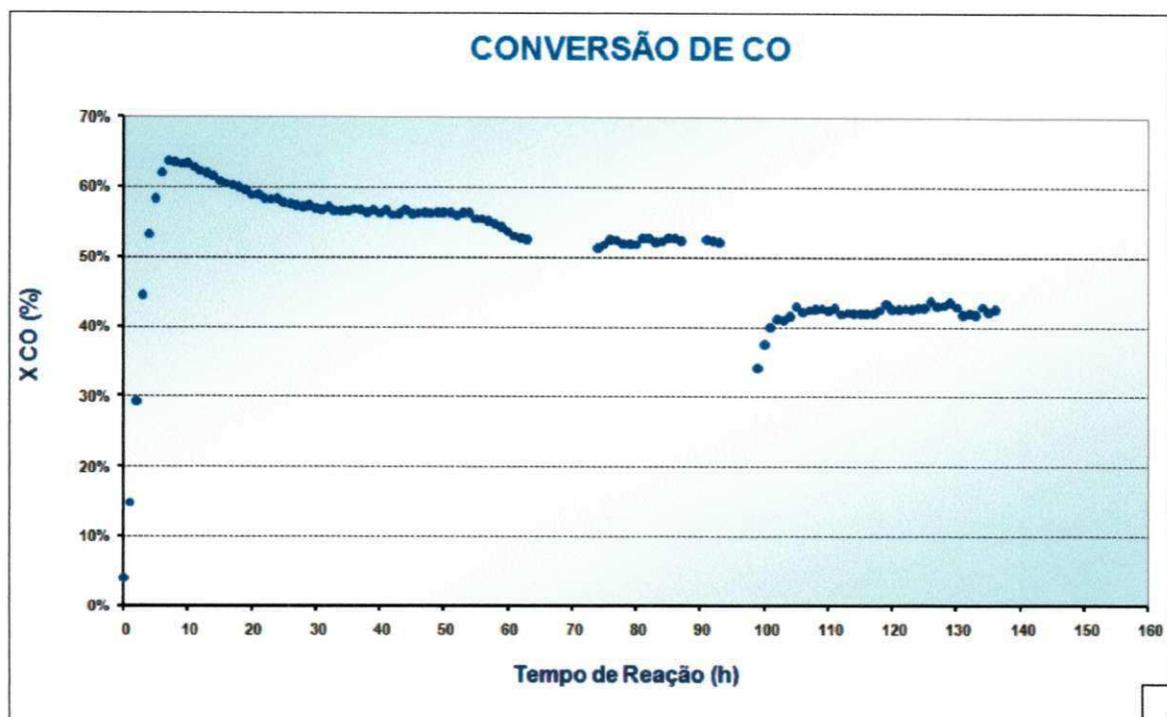


De acordo com a Figura 4.21a que apresenta a variação da conversão de CO com o tempo de reação e a relativa estabilidade, atividade sendo expressa em termos de percentagem de conversão de CO é possível observar que o percentual de conversão de CO está compreendido entre 30 e 40% (em torno de 35%) após 135 horas de reação.

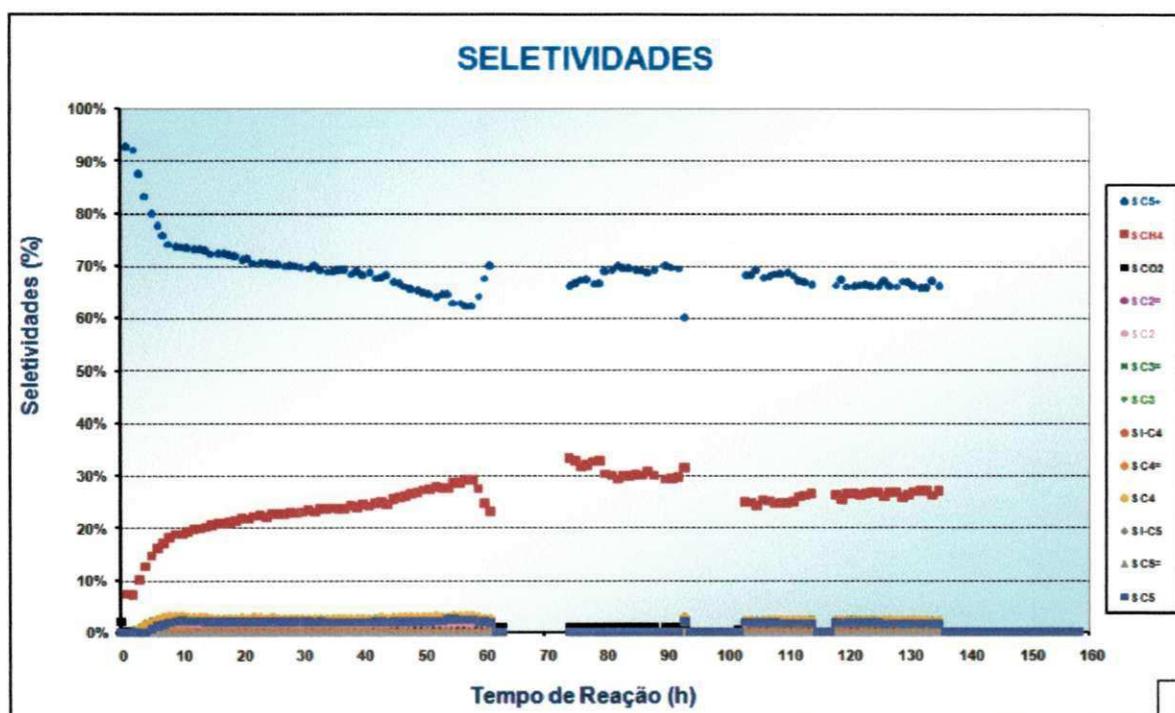
Recentemente Kang et al., 2011, realizaram estudos na reação de Fischer-Tropsch com catalisadores de Co/ZSM-5 e Co/SiO₂ em reator de leito fixo, nas condições de T = 220 e 240 °C, P = 2,0 MPa e vazão de 3000 mL/gcat.h. Basicamente eles encontraram uma conversão de CO de 20,6 e 26,8% (T = 220 °C) para os catalisadores Co/ZSM-5 e Co/SiO₂, respectivamente. Ao aumentar a temperatura para 240 °C, esta conversão aumentou de 56,2 e 91,1% para os catalisadores Co/ZSM-5 e Co/SiO₂, respectivamente.

Com relação à seletividade a produtos formados (C₁, C₂-C₄ e C₅⁺), pode-se observar na Figura 4.21b que o catalisador foi seletivo em torno de 60 a 70% a hidrocarbonetos líquidos C₅⁺. Para os hidrocarbonetos na faixa C₂-C₄ e CO₂ a seletividade ficou abaixo de 5%. Por outro lado, uma considerável produção de CH₄ (seletividade entre 20 e 30%) é observada.

A Figura 4.22 apresenta as curvas de conversão do CO e da seletividade dos produtos formados em função do tempo de reação para o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.



a



b

Figura 4.22: a) Dados de conversão de CO em função do tempo de reação e b) Dados de seletividade dos produtos em função do tempo reação para o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5.

Analisando a Figura 4.22a, pode-se observar que o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 apresentou uma conversão de CO entre 42 e 52% num período de 135 horas de reação. A queda repentina da conversão após 90 horas de reação deve ter sido ocasionada por um problema experimental (perda de alguma massa de catalisador após dreno e retorno da reação), e não por algum tipo de desativação. O aumento da taxa específica de consumo de CO se deve à adição do Ru, que propicia, provavelmente, uma maior redução e dispersão do cobalto.

Metais nobres como o rutênio, por exemplo, são utilizados como promotores a base de cobalto. Kogelbauer et al., 1996 avaliaram o efeito de Ru nos catalisadores Co/Al₂O₃ obtidos por métodos distintos. Os autores observaram que a adição do Ru aumentou a dispersão do cobalto, elevou a seletividade a hidrocarbonetos, diminuiu a deposição de carbono. Verificaram ainda que os catalisadores podem ser regenerados em temperaturas mais baixas.

Estudos mostram que a adição de um metal nobre (Ru, Rh, Pt e Pd) tem forte influência na estrutura e dispersão das partículas de cobalto, nas taxas de reação e na seletividade, podendo influenciar nos seguintes aspectos: (i) fácil redução do cobalto; (ii) aumento da dispersão; (iii) aumento da resistência a desativação (v) alta concentração de sítios ativos e (vi) atividade intrínseca pela modificação dos sítios de superfície (DIEHL e KHODAKOV, 2009).

Khodakov et al. (2002) mostraram que além da composição química, a estrutura porosa do suporte também apresenta um grande efeito na dispersão, na redutibilidade e no comportamento catalítico do cobalto suportado. A literatura apresenta uma série de fatores a serem considerados na escolha de um suporte para esta reação, e que tanto a textura quanto as propriedades de superfície tem grande influência na dispersão e redutibilidade do catalisador e por isso, na seletividade dos produtos formados. Um bom suporte catalítico precisa apresentar uma grande capacidade de carga metálica e uma alta dispersão da fase ativa. Além disso, por se tratar de uma reação extremamente exotérmica, o suporte deve facilitar a dissipação do calor gerado pela reação, evitando assim a formação de pontos quentes prejudiciais a fase ativa. O suporte precisa ainda apresentar uma morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, bem como uma fácil remoção dos produtos formados. Em relação ao tamanho de partículas, a maioria dos catalisadores na reação de FT com partículas de cobalto em torno de 20 nm, apresenta baixa dispersão. Por esta razão, 95% dos átomos deste metal não estão

localizados na superfície e conseqüentemente, são cataliticamente inativos (OUKACI et al., 1999).

A zeólita HZSM-5 possui um grande volume microporoso (devido à presença de cavidades) e uma grande acidez. Após a impregnação, possivelmente, parte dos metais penetram nos poros das zeólitas e ocupam posições próximas aos sítios ácidos (através da troca iônica) causando um pequeno aumento na acidez dos materiais, uma vez que a zeólita HZSM-5 possui grande espaço interno e grande número de sítios ácidos. Após a redução dos catalisadores parte dos átomos localizados dentro dos microporos tornam-se pequenos cristaltos de metais que são facilmente acessíveis através do sistema de canais tridimensionais da HZSM-5 aumentando a conversão de CO sobre estas amostras (SILVA, 2004).

Analisando os resultados de conversão do CO do catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 (Figura 4.22a) observa-se que este possui conversão (em torno de 42-52%) superior ao catalisador 20%Co/ZSM-5 (em torno de 35%) (Figura 4.21a). Isto tem correlação com a área superficial específica e volume de poros, como pode ser visto na Tabela 4.9. A grande área superficial específica e diâmetro de poro são responsáveis pela formação das médias partículas de cobalto sobre o catalisador ZSM-5, que é confirmado pela análise de DRX. Mas a presença de poros relativamente grandes e médias partículas de cobalto são preferíveis para melhor conversão de CO com uma baixa desativação devido ao fácil transporte de produtos de FT a partir de poros grandes do catalisador. Desde que o tamanho de partícula do cobalto, cerca de 8 nm, não altera significativamente a atividade intrínseca sobre a reação de FT como reportado pela literatura (BEZEMER et al., 2006).

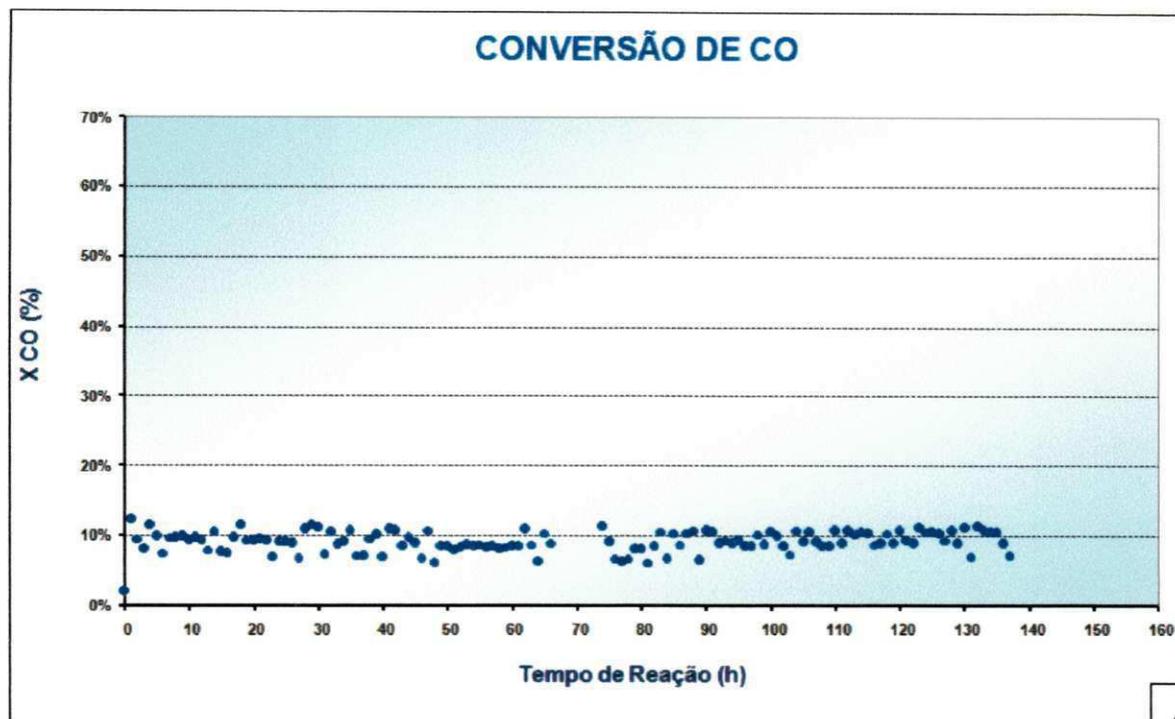
A variação da conversão de CO sobre o catalisador 20%Co/ZSM-5 é possivelmente atribuída a diferentes áreas de superfície metálica do cobalto e a sua redutibilidade por causa da presença de grandes partículas de cobalto (20 nm) sobre a superfície deste catalisador. O catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5, que possui média partícula de cobalto e fácil redutibilidade, é responsável por apresentar uma melhor conversão a CO. A redutibilidade do catalisador com rutênio é mais fácil (fato este verificado através do resultado de RTP – Figura 4.18).

A seletividade dos hidrocarbonetos para o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 é apresentada na Figura 4.22b. É possível observar que este catalisador apresentou os mesmos percentuais de seletividade a hidrocarbonetos C_5^+ , na faixa de C_2 - C_4 , CH_4 e CO_2 , observados no catalisador 20%Co/ZSM-5.

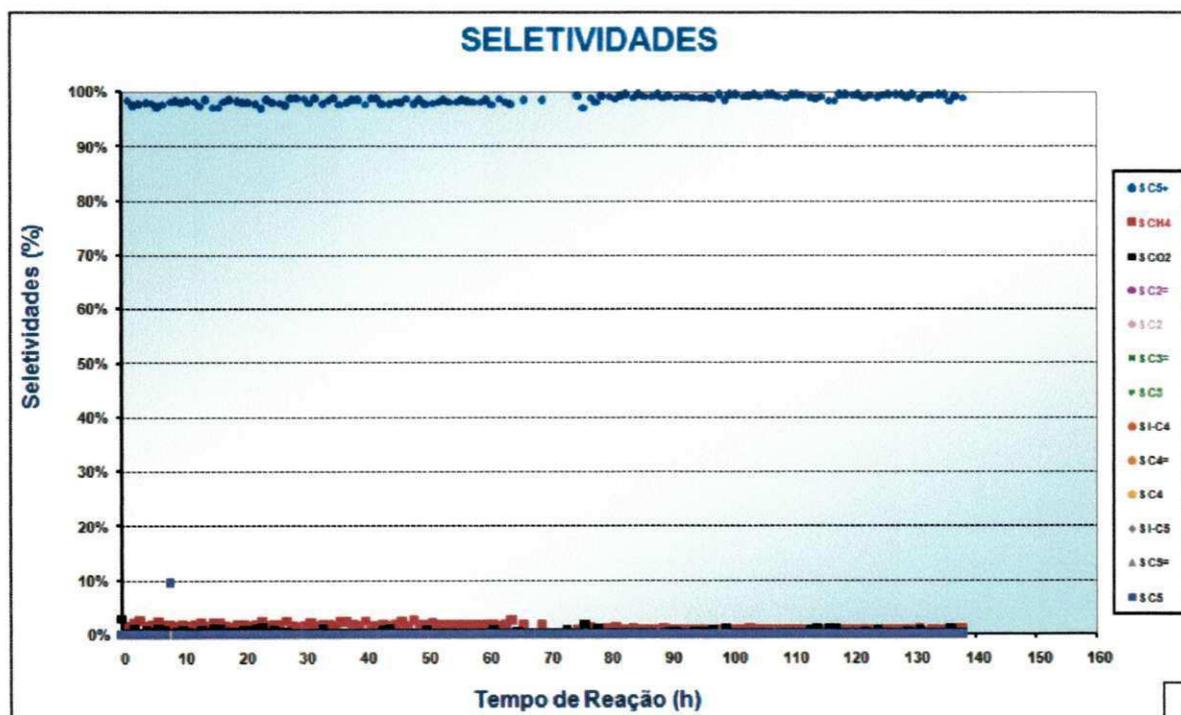
Uma possível explicação para a elevada seletividade dos catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 a hidrocarbonetos líquidos (C_5^+) pode está relacionada com a disposição do catalisador nos sítios ácidos dessa zeólita. Uma vez que estando concentrado dentro dos poros, poderia ocasionar uma diminuição na seletividade a hidrocarbonetos C_5^+ , no entanto, observa-se o contrário, e isto pode ser atribuído a localização destes catalisadores na superfície desses poros, com isso após ocorrer reação dentro do poro as moléculas seriam readsorvidas na superfície destes, e continuaria o crescimento dessas cadeias longas, que são os denominados hidrocarbonetos pesados.

Como é possível observar, os catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 apresentam um percentual de metano em torno de 25%, seletividade esta considerada extremamente interessante quando se trabalho em condições da síntese de FT e em reator de leito fixo, onde a transferência de calor e massa é limitada além de pontos quentes, devido o elevado calor de reação com consequente diminuição do parâmetro de crescimento da cadeia proporcionando reações secundárias e favorecendo a produção de metano (DE LA PEÑA O'SHEA et al., 2007). Segundo a literatura na zeólita mesoporosa ZSM-5 predomina os sítios ácidos de Lewis, os quais diminuem significativamente a seletividade para CH_4 e C_2-C_4 e aumenta para hidrocarbonetos C_5^+ , no entanto, a estrutura porosa deste suporte seria a principal responsável por este desempenho (KANG et al., 2011). Logo, uma possível explicação para alta seletividade a hidrocarbonetos pesados seria o bloqueio dos sítios de Brønsted durante a preparação do catalisador. Em outras palavras, o cobalto estaria "ancorado" nesses sítios.

Figuras 4.23 apresentam as curvas de conversão do CO e de seletividade dos produtos formados em função do tempo de reação para o catalisador 20%Co/ZSM-5CC.



a



b

Figura 4.23: a) Dados de conversão de CO em função do tempo de reação e b) Dados de seletividade dos produtos em função do tempo reação para o catalisador 20%Co/ZSM-5CC.

De acordo com os dados obtidos para o catalisador 20%Co/ZSM-5CC, verifica-se uma alta estabilidade atingindo uma conversão de CO em torno de 10% (Figura 4.23a) a qual permanece inalterada por um período de aproximadamente 135 horas de reação.

Com relação à seletividade a produtos formados, observa-se claramente na Figura 4.23b que o catalisador foi altamente seletivo para hidrocarbonetos C_5^+ , sem que se observe a geração de hidrocarbonetos na faixa de C_2-C_4 . A produção de CH_4 e CO_2 é possível ser detectada, porém em quantidades muito pequenas, inferior a 5%. Apesar desta alta seletividade, deve-se repetir esta reação com maior massa de modo a comparar as seletividades dos catalisadores monometálicos em isoconversões.

A escolha do suporte para os catalisadores desta reação leva em conta vários fatores incluindo acidez, efeitos de dispersão, porosidade, modificações eletrônicas e forte interação metal/suporte (ADESINA, 1996). Um aspecto importante para o desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade na síntese de FT é o aumento do número de sítios ativos estáveis sob certas condições de reação, ou seja, uma elevada dispersão da fase ativa. O suporte exerce forte influência na redutibilidade, na atividade e na seletividade da reação, por exemplo, os catalisadores de ferro suportados em sílica, apresentam uma diminuição da redutibilidade e da atividade do catalisador, devido às variações na estrutura da superfície e interações entre o ferro e a sílica (ZHANG et al., 2006).

Bechara e colaboradores (2001) reportaram que a porosidade do suporte modifica as propriedades catalíticas através de seus efeitos na redutibilidade da fase ativa. Porém, a influência do suporte na atividade e seletividade do catalisador Co/ Al_2O_3 na síntese de FT ainda não foi completamente entendida, devido à complexidade do catalisador nesta reação.

A baixa conversão de CO deste catalisador pode está atribuída diretamente a relação do cobalto com o suporte. Se observarmos o perfil de RTP deste catalisador (Figura 4.18) é possível verificar que o mesmo apresenta estágios idênticos de redução observado para o Co_3O_4 (Figura 4.17), indicativo de que há pouca interação do cobalto com a superfície desse suporte. Outra hipótese pode está relacionada ao caulim calcinado, o qual foi utilizado como fonte de silício e alumínio para a obtenção deste suporte. Este pode ter afetado a dispersão do metal e a acidez levando a uma

menor atividade, porém, propiciando sítios que levaram a um maior crescimento da cadeia.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível chegar às seguintes conclusões.

5.1 Caulim e Caulim Calcinado

A ativação térmica a 700 °C por 2 horas foi eficaz para se obter um material adequado para a síntese da zeólita ZSM-5, onde pelo DRX foi comprovada a destruição parcial da estrutura cristalina da caulinita dando origem a um material amorfo, aspectos estes que corroboram com a análise de infravermelho. Pelo EDX ficou evidente que houve um aumento do teor de SiO₂ e uma diminuição do Al₂O₃. Por meio do MEV foi possível observar placas pseudo-hexagonais característica típica da caulinita e, após o tratamento térmico estas foram destruídas, dando origem a blocos formados por partículas heterogêneas. A área superficial específica deste material após o tratamento térmico aumentou significativamente quando comparada com o material de origem.

5.2 Zeólitas ZSM-5CC

A análise de DRX revelou que a síntese hidrotérmica a 170 °C por 48 horas foi suficiente para se obter um material de elevada cristalinidade considerando o teor de TPABr variando de 100, 75, 50 e 25%. Para todas as amostras não foi observada a presença de fases secundárias apenas picos característicos da estrutura zeolítica ZSM-5. A amostra sem TPABr apresentou apenas espectro característico de

material amorfo. O tamanho médio de cristalito e a cristalinidade após o processo de calcinação a 500 °C por 4 horas aumentaram. O teor de SiO₂ aumentou e Al₂O₃ diminuiu quando comparadas com a zeólita ZSM-5.

As micrografias revelaram a presença de aglomerados de partículas com simetria característica da classe MFI, sem fissuras sobre suas camadas, porém a presença de material que não reagiu durante a síntese foi observado, o qual foi atribuído a sílica livre, como também a presença de fragmentos da estrutura da caulinita.

A análise de adsorção física de N₂ mostrou que houve uma diminuição da área superficial específica em relação à zeólita ZSM-5 e, pelo método BJH ficou evidente que os volumes de micro e mesoporos diminuíram.

Pelos espectros na região do infravermelho foi possível observar a compatibilidade das bandas características da estrutura zeolítica ZSM-5, considerando uma faixa de varredura do espectro de 4000 a 400 cm⁻¹ de comprimento de onda.

5.3 Catalisadores

Por meio do DRX dos catalisadores foi possível observar picos característicos da zeólita ZSM-5 e do óxido de cobalto (Co₃O₄), comprovando que os processos de impregnação e calcinação com teores de 15 e 20% de cobalto sobre os suportes zeolíticos (ZSM-5 e ZSM-5CC) foram eficazes. Por outro lado, não foi observada a presença do óxido de rutênio nos catalisadores 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5CC, fato este atribuído ao pequeno percentual impregnado deste metal. O tamanho médio de cristalito para todos os catalisadores aumentou à medida que se elevou o teor de Co₃O₄, onde o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 apresentou o maior valor deste parâmetro, o qual foi atribuído a presença do óxido

de rutênio. Com relação à cristalinidade e aos parâmetros de cela unitária para todos os catalisadores também não verificou-se alterações significativas.

Através do DRX dos catalisadores reduzidos verificou-se que o processo de redução do óxido de cobalto (Co_3O_4) para cobalto metálico (Co) foi eficaz. O tamanho médio de cristalito do catalisador 20%Co/ZSM-5CC e do Co foi maior quando comparados com o dos catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5, respectivamente. Por outro lado, a cristalinidade não apresentou grandes variações. Os parâmetros de cela unitária também não sofreram mudanças significativas.

As micrografias dos catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 apresentaram aglomerados e/ou agregados de partículas aproximadamente esféricas distribuídas de forma irregular sem fissuras sobre suas camadas, atribuindo-se de uma forma geral, semelhança com amostra de referência. O catalisador 20%Co/ZSM-5CC apresentou uma morfologia constituída de aglomerado de partículas com simetria típica da estrutura zeólita MFI, sem fissuras sobre suas camadas. Pela análise de EDS foi possível observar a fase do cobalto metálico (Co) presente nas amostras. Porém, esta análise não revelou a presença do rutênio no catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 fato este atribuído ao pequeno percentual deste metal impregnado na amostra, como também a limitação do equipamento.

Os perfis de histerese dos catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 obtidos pela análise de adsorção física de N_2 mostraram que após os processos de impregnação e calcinação os mesmos foram alterados, passando de histerese do tipo II para tipo IV. Já para o catalisador 20%Co/ZSM-5CC este perfil foi modificado do tipo I para tipo III. As áreas superficiais específicas dos catalisadores 20%Co/ZSM-5 e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 diminuíram quando comparadas com a da zeólita ZSM-5. Para o catalisador 20%Co/ZSM-5CC também foi observado um decréscimo deste parâmetro em relação à amostra adotada como suporte ZSM-5CC/25%TPABr. Os volumes de microporos dos catalisadores 20%Co/ZSM-5, 20%Co/ZSM-5CC e 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 não apresentaram

nenhuma alteração. Já os de mesoporos foram menores em relação à zeólita ZSM-5.

Os espectros do infravermelho revelaram a existência de todas as bandas características observadas na amostra de referência e nas zeólitas ZSM-5CC.

Pela análise de RTP para todos os catalisadores foi revelada a existência de diferentes espécies de cobalto reduzidos. Foi observado ainda que a redução das espécies de rutênio ocorrem a temperaturas inferiores as das espécies de cobalto.

5.4 Avaliação Catalítica

De acordo com a performance dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch concluiu-se que o catalisador 20%Co/0,5%Ru/ZSM-5 apresentou valores de conversão a CO superior ao catalisador 20%Co/ZSM-5, porém apresentaram comportamento similares, ou seja, elevada seletividade a hidrocarbonetos líquidos C_5^+ e baixa seletividade para C_2-C_4 e CO_2 . A baixa produção de metano também foi considerada significativa do ponto de vista benéfico para as condições da síntese de Fischer-Tropsch e em reator de leito fixo.

Foi possível observar ainda que os catalisadores não apresentaram mudanças bruscas nas suas atividades durante aproximadamente 135 horas de reação, ou seja os mesmos permaneceram ativos durante toda processo.

Com relação ao catalisador 20%Co/ZSM-5 este apresentou valores de conversão a CO muito baixos, porém uma boa estabilidade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Utilizar outras fontes naturais de silício e alumínio na síntese da zeólita ZSM-5 em condições de temperatura/tempo inferiores e superiores aos utilizados neste trabalho avaliando os parâmetros estruturais e morfológicos.
- ✓ Avaliar a estabilidade desta zeólita através da desativação hidrotérmica em mufla a 800 °C por 5 horas em atmosfera rica em vapor.
- ✓ Preparar catalisadores com diferentes teores de rutênio na co-impregnação e avaliar sua influência nas propriedades dos catalisadores.
- ✓ Realizar análise de Infravermelho com Adsorção de Piridina ou Temperatura Programada de Dessorção de Isopropilamina (TPD-NH₃) para quantificar os sítios ácidos da zeólita ZSM-5 como também avaliar a interação entre o suporte e a fase metálica.
- ✓ Fazer um estudo comparativo entre a zeólita ZSM-5 e outros suportes zeolíticos.
- ✓ Avaliar a performance catalítica dos catalisadores Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5 em reator leito de lama fazendo um comparativo com o reator de leito fixo.
- ✓ No final de cada reação, fazer a reativação do catalisador e reutilizá-lo para avaliar quantas corridas poderá ser realizada com o mesmo catalisador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AKOLEKAR, D.; CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. **Zeolites**, v. 19, n° 5.6, p. 359-365, 1997.

ALKAN, M.; HOPA, C.; YILMAZ, Z.; GULER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 176-184, 2005.

ALMEIDA, E. L.; DUNHAM, F.; BOMTEMPO, J. V.; BICALHO, R. O Renascimento de uma Tecnologia Madura: O Processo Fischer-Tropsch de Conversão de Gás em Combustíveis Líquidos. **XXII Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica**. Salvador – Bahia, 2002.

ARMOR, J. N. Catalysis and the hydrogen economy. **Catalysis Letters**, v. 101, n° 3-4, p. 131-135, 2005.

BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D.; MEIER, W. M. Atlas of zeolite framework types. Fifth Revised Edition. Ed. Amsterdam, Elsevier, 2001.

BEBON, C.; COLSON, D.; MARROT, B.; KLEIN, J. P.; RENZO, F. D. Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 53, p. 13-20, 2002.

BECHARA, R.; BALLOY, D.; VANHOVE, D. Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 343-353, 2001.

BEZEMER, L.; BITTER, J. H. H.; KUIPERS, P. C. E.; OOSTERBEEK, H.; HOLEWIJN, J. E. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 3956-64, 2006.

CALLARI, R. **Produção de Óleo Diesel Limpo a Partir do Gás: Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica para uma Instalação de uma Planta GLT (gas to liquid) no Brasil**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2007, 83p.

CALSAVARA, V.; YOSHIDA, C. K. C.; CARDOSO, H. D. P. e MACHADO, N. R. C. F. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum**, v. 22, n° 5, p. 1179-1184, 2000.

CARDOSO, D. **Catálise sobre zeólitas com seletividade de forma**. In: CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, São Carlos: UFSCar, p. 323-342, 1995.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; De CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, n° 312, p. 237-244, 2003.

CARTER, M. K. Amolecular mechanism for Fischer-Tropsch catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 172, n° 1-2, p. 193-206, 2001.

CHANDRASEKHAR, S. e PRAMADA, P. N. Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin. **Journal of Porous Materials**, v. 6, p. 283-297, 1999.

CHANG, H. I. e SHIH, W. H. Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4185-4191, 2000.

CHEN, X. M.; YANG, X. F.; ZHU, A. M.; FAN, H. Y.; WANG, X. K.; XIN, Q.; ZHOU, X. R.; SHI, C. In situ DRIFTS study on the partial oxidation of ethylene over Co-ZSM-5 catalyst. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 428-432, 2009.

CIOBICA, I. M.; KRAMER, G. J.; GE, Q.; NEUROCK, M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanisms for chain growth in Fischer-Tropsch synthesis over Ru (0001). **Journal of Catalysis**, v. 212, n° 2, p. 136-144, 2002.

CLAEYS, M. e STEEN, E. V. Basic studies. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. Basic studies. Surface species, reaction intermediates and reaction pathways in the Fischer-Tropsch synthesis. **Studies in surface science and catalysis**, v. 152, p. 601-680, 2004.

COSTA, A. F.; FERREIRA, J. M. M.; AGUIAR-SOUSA, F. E. "Síntesis de Zeolitas". In: MARTÍNEZ, J. G., PARIENTE, J. P. Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. **Universidad de Alicante**, p. 27-40, 2002.

CUNDY, C. S. e COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolite: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.

DALAI, A. K. e DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 1-15, 2008.

DE LA PEÑA O'SHEA, V. A.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C.; CAMPOS-MARTÍN, J. M.; FIERRO, J. L. G. Fischer-Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts in fixed-bed and slurry reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, p. 65-73, 2007.

DIEHL, F. e KHODAKOV, A.Y. Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals: a review. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 64, n° 1, p. 11-24, 2009.

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 139-344, 1966.

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

ESPINOSA, R. L.; STEYNBERG, A. P.; JAGER, B.; VOSLOO, A. C. Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a from a sasol perspective. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 13-26, 1999.

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O. A. Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen. **Catalysis Today**, v. 63, p. 489-497, 2000.

FENG, H.; LI, C.; SHAN, H. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 439-445, 2009.

FONSECA, A. D. **Biomass-To-Liquids: Uma Contribuição ao Estudo da Obtenção de Biocombustíveis Sintéticos Através da Síntese Fischer-Tropsch**. Tese de Doutorado em Energia. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, 2009, 143p.

FONT FREIDE, J. J. H. M.; GAMLIN, T. D.; GRAHAM C.; HENSMAN, J. R.; NAY, B.; SHARP, C. Na Adventure in Catalysis: The Story of the BP Fischer-Tropsch Catalyst from Laboratory to Full-scale Demonstration in Alaska. **Topics in Catalysis**, v. 26, nº 1-4, p. 3-10, 2003.

FRENET, A.; DE BOCARME, T. V.; BASTIN, J. M.; KRUSE, N. Mechanism and kinetics of the catalytic CO-H₂ reaction: An approach by chemical transients and surface relaxation spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, nº 6, p. 2350-2359, 2005.

GIANNETTO, P. G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. **Ediciones Innovación Tecnológica**. Caracas, 2000.

GIANNETTO, G. P. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, **Caracas: Ed. Innovación Tecnológica**, 170p, 1990.

GONZALEZ, O.; PEREZ, H.; NAVARRO, P.; ALMEIDA, L. C.; PACHECO, J. G.; MONTES, M. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 148 p. 140-147, 2009.

GUISNET, M. e RIBEIRO, F. R. Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 220p, 2004.

HAMELINCK, C. N.; FAALJ, A. P. C.; UIL, H. D.; BOERRIGTER, H. "Production of FT transportation Fuels from Biomass; Technical Options, Process Analysis and Optimisation, and Development Potential", report NWS-E-2003-08. **Copernicus Institute, Science Technology Society**. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, March, 69p.

HELLER-KALLAI, L. e LAPIDE, I. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH – comparison of different samples (Part. 1). **Applied Clay Science**, v. 35, p. 99-107, 2007.

HU, Y. e LIU, X. Chemical composition and surface property of kaolins. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 1279-1284, 2003.

HUI, K. S. e CHAO, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. **Journal of Hazardous Materilas**, v. 137, p. 401-409, 2006.

JIN, Y. e DATYE, A. K. Phase transformations in iron Fischer–Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction. **Journal of Catalysis**, v. 196, n° 1, p. 8-17, 2000.

JONG, S.-J. e CHENG, S. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 126, p. 51-66, 1995.

JUNKES, J. A. **Síntese in situ de Zeólitas ZSM-5 Sobre Substratos Biomórficos**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 58p, 2007.

KANG, S.-H.; RYU, J.-H.; KIM, J.-H.; PRASAD, P. S. S.; BAE, J. W.; CHEON, J.-Y.; JUN, K.-W. ZSM-5 Supported Cobalt Catalyst for the Direct Production of Gasoline Range Hydrocarbons by Fischer-Tropsch Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 141, p.1464-1471, 2011.

KAPTEIJN, F.; DEUGD, R. M.; MOULIJN, J. A. Fischer-Tropsch synthesis using monolithic catalysts. **Catalysis Today**, v. 105, n° 3-4, p. 350-356, 2005.

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

KHODAKOV, A. Y.; GRIBOVAL, C. A.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Pore size effects in Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. **Journal of Catalysis**, v. 206, n° 2, p. 230-241, 2002.

KOGELBAUER, A.; GOODWIN Jr, J. G.; OUKACI, R. Ruthenium promotion of Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 160, p. 125-133, 1996.

KOLLAR, M.; STEFANIS, A.; SOLT, H. E.; MIHALYI, M.R.; VALYON, J.; TOMLINSON, A. G. The mechanism of the Fischer-Tropsch reaction over supported

cobalt catalysts, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, p. 37-45, 2010.

KOVO, A. S.; HERNANDEZ, O.; HOLMES, S. M. Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n° 34, p. 6207-6212, 2009.

KRISHNA, R. e BAUR, R. "Modelling issues in zeolite based separation processes". **Separation and Purification Technology**, v. 33, n. 3, p. 213-254, 2003.

LENTYS, A. e LERCHER, J. A. "Techniques of Zeolite Characterization", in VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. "**Introduction to Zeolite Science and Practice**", Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2001.

LUNA, F. J. e SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n° 26, p. 885-892, 2001.

MADANI, B. **Synthese de Fischer-Tropsch sur Catalyseur à Base de Cobalt Supporté sur Carbure de Silicium**. Doctorate These (Docteur en Chimie) - L'Universite Louis Pasteur de Strasbourg, Paris, 184p, 2005.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. **Cerâmica**, v. 54, p. 345-350, 2008.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, p. 319-324, 2007.

MARTINS, L. e CARDOSO, D. Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas. **Química Nova**, São Paulo – SP, v. 29, n° 2, p. 258-364, 2006.

MELO, C. R. e RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, p. 340-346, 2010.

MIGNONI, M. L.; DE SOUZA, M. O.; PERGHER, S. B. C.; DE SOUZA, R. F. Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeolites obtained using ionic liquids as templates. **Applied Catalysis A: General**, 374, p. 26-30, 2010.

MIGNONI, M. L.; PETKOWICZ, D. I.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. **Applied Clay Science**, v. 41, p. 99-104, 2008.

MOHAMED, R. M.; ALY, H. M.; EL-SHAHAT, M. F. e IBRAHIM, I. A. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 7-12, 2005.

MONTEIRO, J. L. F. **Introdução a peneiras moleculares**. In: CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, São Carlos: UFSCar, p. 1-18, 1995.

MORAES, E. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum Technology**, v. 25, n° 1, p. 63-69, 2003.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n° 2, p. 33-46, 2004.

MOZGAWA, M. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. **Journal of Molecular Structure**, v. 555, p. 299-304, 2000.

NDLOVU, S. B.; PHALA, N. S.; HEARSHAW-TIMME, M.; BEAGLY, P.; CLAEYS, M.; VAN STEEN, E. Some evidence refuting the alkenyl mechanism for chain growth in iron-based Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 71, n° 3-4, p. 343-349, 2002.

ODDONE, R. e PINTO, A. C. Perspectives of crude oil production and quality. **Petrobras International Seminar Of Heavy Crude Oil Processing**, Rio de Janeiro – RJ, Brasil. PETROBRAS, 2002.

OPDAL, O. A. e SKREIBERG, O. Production of synthetic biodiesel via Fischer-Tropsch synthesis. **Biomass-To-Liquids in Namdalen**, Norway. Noruega, 84p, 2006.

OUKACI, R.; SINGLETON, A. H.; GOODWIN, J. G. J. Comparison of patented Co F-T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n° 1-2, p. 129-144, 1999.

PANPA, W. e JINAWATH, S. Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 389-394, 2009.

PAYRA, P. e DUTTA, P. K. "Zeolites: A Primer". In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. Marcel Dekker Inc., p. 1-17, 2003.

QUEIJO, C. A. **Estudo da Desidroaromatização de Metano sobre Catalisadores de Molibidênio Suportados em HZSM-5**. Tese Doutorado em Ciências em Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 202p, 2008.

RIOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; FULLEN, M. A. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesis from kaolinite by two different methods. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 446-454, 2009.

RODRIGUES, M. G. F. **Síntese da ZSM-5 sem a Formação da Fase de Gel e sua Atividade na Alquilação do Tolueno com Metanol**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992.

RODRIGUES, R. C. e BOMTEMPO, J. V. **Comparação Técnico-Econômica das Alternativas Tecnológicas para Processos GTL**. 3º Congresso Brasileiro de P&D, Petróleo e Gás, 2004.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Syngas in perspective. **Catalysis Today**, v. 71, p. 243-247, 2002.

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

SAIKIA, N. J.; BHARALI, D. J.; SENGUPTA, P.; BORDOLOI, D.; GOSWAMEE, R. L.; SAIKIA, P. C.; BOTHAKUR, P. C. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 93-103, 2003.

SAN CRISTÓBAL, A. G.; CASTELLÓ, R.; MARTÍN LUENGO, M. A.; VIZCAYNO, C. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 239-246, 2010.

SANTANA, C. N. Síntese de Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos. Programa EQ-ANP – **Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural**, p. 107, 2006.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª ed. vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1992.

SANTOS, P. S.; TOLEDO, S. P.; SANTOS, H. S. Caulins Halossilícicos das regiões sudeste e sul do Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 14, nº 1, p. 14-20, 2009.

SAPAG, K. e MENDIOROZ, S. Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clays. **Colloids and Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 141-149, 2001.

SCHMACHTL, M.; KIM, T. J.; GRILL, W.; HERRMANN, R.; SCHARF, O.; SCHWIEGER, W.; SCHERTLEN, R. e STENZEL, C. Ultrasonic monitoring of zeolite synthesis in real time. **Ultrasonics**, v. 38, p. 809-812, 2000.

SCHMAL, M. Hydrogen production for fuel cell. **Anais do 13º Congresso de catálise/ 3º Mercocat**, v. 3, p. 1902-1910, 2005.

SERRANO, D. P.; UGUINA, M. A.; SANZ, R.; CASTILLO, E.; RODRÍGUEZ, A. e SÁNCHEZ, P. Synthesis and crystallization mechanism of zeolite TS-2 by microwave and conventional heating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 69, p. 197-208, 2004.

SILVA, J. F. **Catalisadores Suportados em Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas para a Síntese de Fischer-Tropsch**. Tese de Doutorado (Doutorado em Química Inorgânica). Pós-Graduação em Química Inorgânica. Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro, 2004, 125p.

SINGH, R., DUTTA, P. K., "MFI: A Case Study of Zeolites". In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York, Marcel Dekker Inc, p. 21-63, 2003.

SINS, R.; TAYLOR, M.; SADDLER, J. From 1st to 2nd Generation Biofuel Technology. **International Energy Agency Agence Internationale de L'energie**, 16p, 2008.

STEYNBERG, A. e DRY, M. Studies in Surface Science and Catalysis. **Fischer-Tropsch Technology**, v. 152, p.1-63, 2004.

STORS/ETER, S.; BORG, Ø; BLEKKAN, E. A; HOLMEN, A. Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 231, p. 405-419, 2005.

SUNDARAMURTHY, V. e LINGAPPAN, N. The catalytic effect of boron substituted ZSM-5 and MCM-41 molecular sieves on 1-octene isomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 65, p. 243-255, 2003.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves – Principles of synthesis and identification**. 1st Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1989; 2nd e Ed.; Blackie: London, 1998.

TAN, Q.; BAO, X.; SONG, T.; FAN, Y.; SHI, G.; SHEN, B.; LIU, C.; GAO, X. Synthesis, characterization, and catalytic properties of hydrothermally stable macro-meso-micro-porous composite materials synthesized via in situ assembly of preformed zeolite Y nanoclusters on kaolin. **Journal of Catalysis**, v. 251, p. 69-79, 2007.

TANAKA, H.; MIYAGAWA, A.; EGUCHI, H.; HINO, R. Synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash by dialysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 6090-6094, 2004.

TAVAKOLI, A.; SOHRABI, M.; KARGARI, A. Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 136 p. 358-363, 2008.

TENG, B. T.; CHANG, J.; WAN, H. J.; LU, J. Q.; ZHENG, S. C.; LIU, Y.; GUO, X. H. A corrected comprehensive kinetic model of Fischer-Tropsch synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 28, n° 8, p. 687-695, 2007.

TIERNAN, M. J.; FESENKO, E. A.; BARNES, P. A.; PARKERS, G. M. B.; RONANE, M. The application of CRTA and linear heating thermoanalytical techniques to the study of supported cobalt oxide methane combustion catalysts. **Thermochemica Acta**, v. 379, p. 163-175, 2001.

VAN DIJK, H. A. J. **The Fischer-Tropsch Synthesis: A Mechanistic Study Using Transient Isotopic Tracing**. Doctorate These – Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Nederland, 174p, 2001.

VESSIA, Ø. **Biofuels from lignocellulosic material – In the Norwegian context 2010 – technology, potential and costs**, department of electrical engineering, NTNU, Norwegian University of Science and Technology, Project report, Trondheim, Norway, 101p, 2005.

VOSLOO, A. C. Fischer-Tropsch: a futuristic view. **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 149-155, 2001.

WANG, P.; SHEN, B.; SHEN, D.; PEN, T.; GAO, J. Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1452-1456, 2007.

WILHELM, D. J.; SIMBECK D. R.; KARP A. D.; DICKENSON R. L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 139-148, 2001.

XU, G.; XIA, Q. -H.; LU, X.-H.; ZHANG, Q.; ZHAN, H. J. Selectively catalytic epoxidation of styrene with dry air over the composite catalysts of Co-ZSM-5 coordinated with ligands. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 266, p.180-187, 2007.

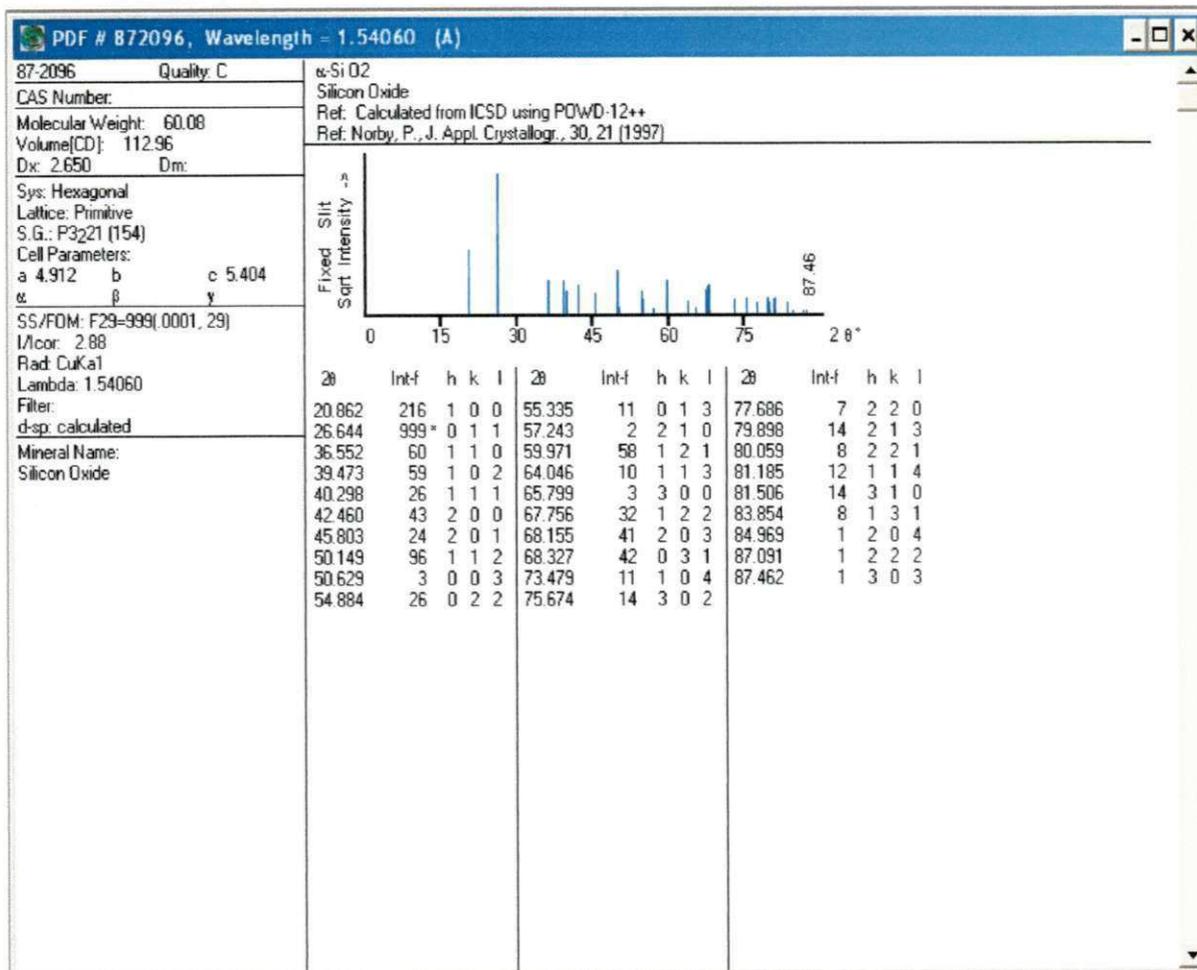
YANG, S. e NAVROTSKY, A. An in situ calorimetric study of zeolite crystallization kinetics. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, n° 2, p. 93-103, 2002.

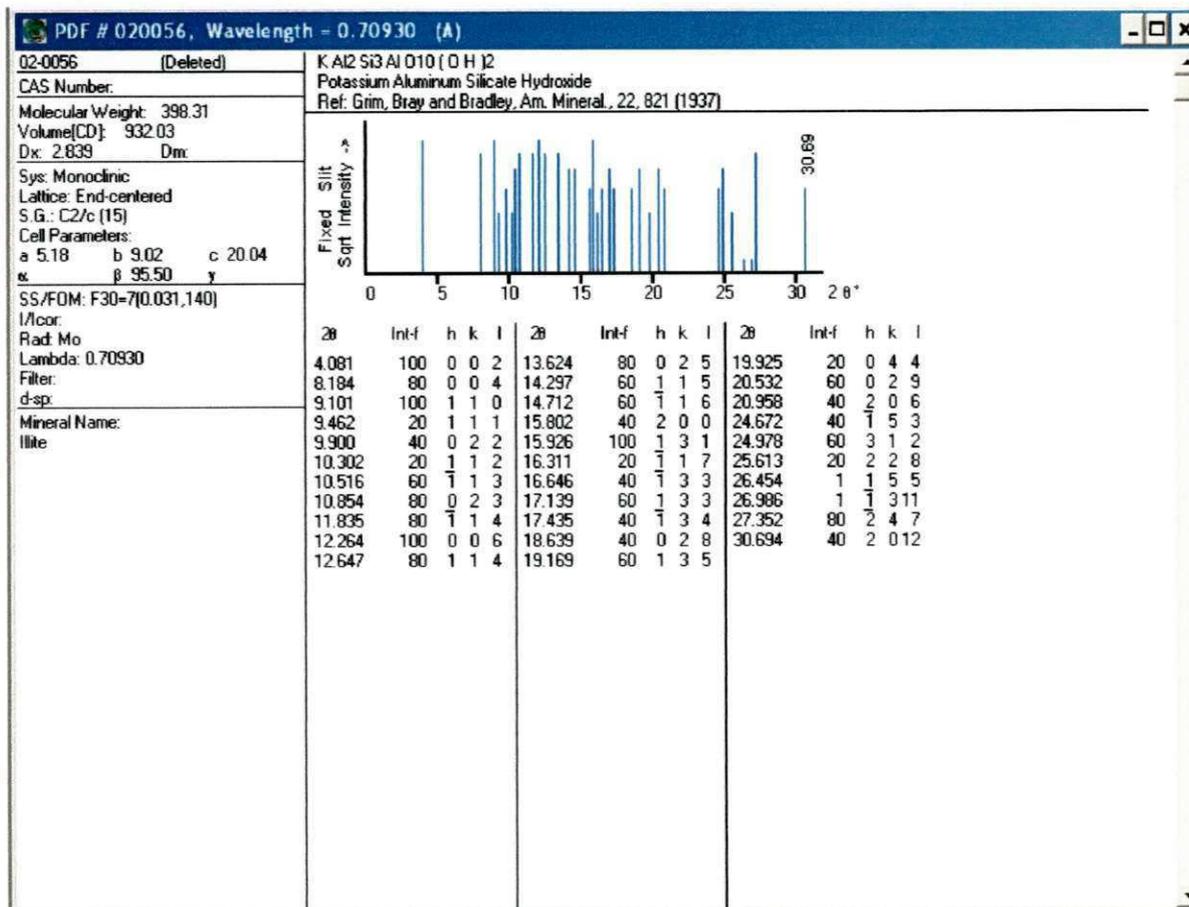
YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D.; KOMARNENI, S. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 527-534, 2008.

ZHANG, C. H.; WAN, H. J.; YANG, Y.; XIANG, H. W.; LI, Y. W. Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Catalysis Communications**, v. 7, n° 9, p. 733-738, 2006.

ANEXOS

ANEXO A – Fichas cristalográficas do quartzo e da ilita extraídas da biblioteca do ICDD-JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*)





ANEXO B – Fichas cristalográficas do suporte zeolítico ZSM-5 nas formas não calcinadas e calcinadas atraídas da biblioteca do IZA (*International Zeolite Association*).

MFI		Tetrapropylammonium ZSM-5																		
CHEMICAL COMPOSITION:		[(C ₃ H ₇) ₄ NOH] ₄ [Si _{95.7} Al _{0.3} O ₁₉₂] (C ₃ H ₇) ₄ NOH = tetrapropylammonium hydroxide																		
REFINED COMPOSITION:		[(C ₁₂ N) ₄] [Si ₉₆ O ₁₉₂]																		
CRYSTAL DATA:		<i>Pnma</i> (No. 62) $a = 20.022 \text{ \AA}$ $b = 19.899 \text{ \AA}$ $c = 13.383 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.044$																		
REFERENCE:		H. van Koningsveld, H. van Bekkum and J. C. Jansen, <i>Acta Cryst.</i> B43 127-132 (1987).																		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}
1	0	1	7.95	11.126	4	68.4	0	5	1	23.32	3.815	4	78.7	6	5	0	35.09	2.557	4	1.0
0	1	1	7.96	11.105	4	50.3	1	5	1	23.74	3.747	8	31.0	5	1	4	35.24	2.546	8	1.4
2	0	0	8.83	10.011	2	31.3	3	0	3	23.99	3.709	4	47.7	1	5	4	35.33	2.540	8	1.0
0	2	0	8.89	9.950	2	36.8	0	3	3	24.04	3.702	4	4.0	5	6	1	35.79	2.509	8	0.5
1	1	1	9.11	9.711	8	25.4	2	5	0	24.06	3.698	4	1.8	8	0	0	35.88	2.503	2	2.6
2	1	0	9.89	8.943	4	4.7	1	3	3	24.45	3.640	8	39.7	0	8	0	36.11	2.487	2	1.9
2	0	1	11.04	8.016	4	1.0	5	2	1	24.87	3.579	8	1.2	3	0	5	36.16	2.484	4	1.9
2	1	1	11.90	7.436	8	2.8	3	2	3	25.63	3.475	8	3.0	0	3	5	36.19	2.482	4	2.1
1	2	1	11.93	7.417	8	10.4	2	3	3	25.66	3.472	8	0.6	2	5	4	36.20	2.481	8	1.0
2	2	0	12.54	7.057	4	5.4	4	3	2	25.97	3.430	8	13.6	3	6	3	36.34	2.472	8	0.6
0	0	2	13.23	6.692	2	6.8	5	1	2	26.32	3.386	8	1.3	4	7	0	36.34	2.472	4	0.0
1	0	2	13.95	6.346	4	17.4	1	5	2	26.43	3.372	8	1.6	8	1	1	36.81	2.442	8	0.0
1	1	2	14.65	6.046	8	8.6	0	0	4	26.64	3.346	2	1.2	8	2	0	37.04	2.427	4	1.0
3	0	1	14.83	5.973	4	10.9	6	0	0	26.71	3.337	2	2.7	2	8	0	37.25	2.414	4	0.5
0	3	1	14.91	5.943	4	4.1	4	0	3	26.77	3.330	4	5.9	7	0	3	37.35	2.408	4	2.7
3	1	1	15.49	5.720	8	0.8	0	6	0	26.88	3.316	2	2.9	5	3	4	37.56	2.394	8	0.8
1	3	1	15.55	5.697	8	10.0	1	0	4	27.02	3.300	4	9.6	3	5	4	37.62	2.391	8	2.3
2	0	2	15.03	5.563	4	6.2	1	1	4	27.40	3.256	8	0.7	6	5	2	37.66	2.389	8	2.1
0	2	2	15.96	5.553	4	5.6	6	0	1	27.55	3.238	4	0.7	1	7	3	37.79	2.380	8	1.6
2	3	0	16.03	5.529	4	3.5	3	3	3	27.55	3.237	8	1.6	8	0	2	38.40	2.344	4	0.9
2	1	2	16.55	5.358	8	1.8	2	5	2	27.56	3.237	8	2.1	4	7	2	38.84	2.319	8	1.6
1	2	2	16.57	5.351	8	1.5	1	6	1	28.07	3.178	8	0.7	0	0	6	40.44	2.230	2	0.6
3	2	1	17.32	5.121	8	3.5	2	0	4	28.12	3.173	4	1.3	4	8	1	41.08	2.197	8	1.3
2	3	1	17.35	5.110	8	0.5	4	2	3	28.26	3.158	8	0.7	3	5	5	42.91	2.107	8	0.6
4	0	0	17.72	5.005	2	2.6	1	2	4	28.50	3.132	8	2.4	3	1	6	43.00	2.104	8	0.8
0	4	0	17.83	4.975	2	5.6	4	5	0	28.66	3.115	4	0.0	6	0	5	43.33	2.088	4	0.5
3	1	2	19.31	4.598	8	8.4	3	5	2	29.34	3.044	8	11.9	8	3	3	43.66	2.073	8	1.5
1	3	2	19.36	4.586	8	2.1	5	4	1	29.40	3.038	8	0.8	8	0	4	45.25	2.004	4	5.7
4	1	1	19.45	4.563	8	0.8	4	5	1	29.44	3.034	8	0.6	10	0	0	45.29	2.002	2	5.8
4	2	0	19.86	4.472	4	0.5	6	3	0	29.97	2.981	4	1.2	0	8	4	45.44	1.996	4	2.6
3	3	1	20.00	4.438	8	2.6	5	0	3	29.99	2.980	4	7.4	4	8	3	45.51	1.993	8	3.2
1	0	3	20.40	4.354	4	4.7	3	4	3	30.05	2.973	8	1.1	0	10	0	45.59	1.990	2	7.5
0	1	3	20.40	4.353	4	7.1	0	5	3	30.09	2.970	4	9.1	1	8	4	45.67	1.986	8	2.4
2	3	2	20.84	4.262	8	3.2	3	1	4	30.22	2.958	8	0.9	1	10	1	46.35	1.959	8	0.6
1	1	3	20.88	4.254	8	3.9	1	5	3	30.43	2.938	8	7.3	2	8	4	46.38	1.958	8	0.7
4	2	1	20.95	4.241	8	8.9	5	2	3	31.33	2.855	8	1.8	4	3	6	46.64	1.948	8	2.9
2	0	3	21.81	4.075	4	3.0	4	0	4	32.18	2.782	4	0.5	8	5	3	47.51	1.914	8	1.6
4	3	0	22.25	3.995	4	5.6	0	4	4	32.24	2.776	4	0.6	3	8	4	47.54	1.912	8	1.2
0	4	2	22.27	3.992	4	0.7	6	3	2	32.89	2.723	8	4.5	0	10	2	47.68	1.907	4	0.6
1	2	3	22.29	3.989	8	1.8	6	0	3	33.54	2.672	4	1.1	9	3	3	47.69	1.907	8	1.9
4	1	2	22.63	3.929	8	0.7	1	0	5	33.78	2.653	4	0.5	5	3	6	48.70	1.870	8	1.8
1	4	2	22.71	3.915	8	0.5	5	5	2	34.48	2.601	8	6.4	3	5	6	48.75	1.868	8	3.4
3	3	2	23.11	3.849	8	4.0	2	0	5	34.69	2.586	4	0.9	3	0	7	49.60	1.838	4	0.7
5	0	1	23.18	3.836	4	100.0	7	3	1	34.81	2.577	8	1.8	0	3	7	49.62	1.837	4	0.7
4	3	1	23.23	3.829	8	0.8	4	3	4	34.98	2.565	8	1.7	8	0	5	49.88	1.828	4	0.6

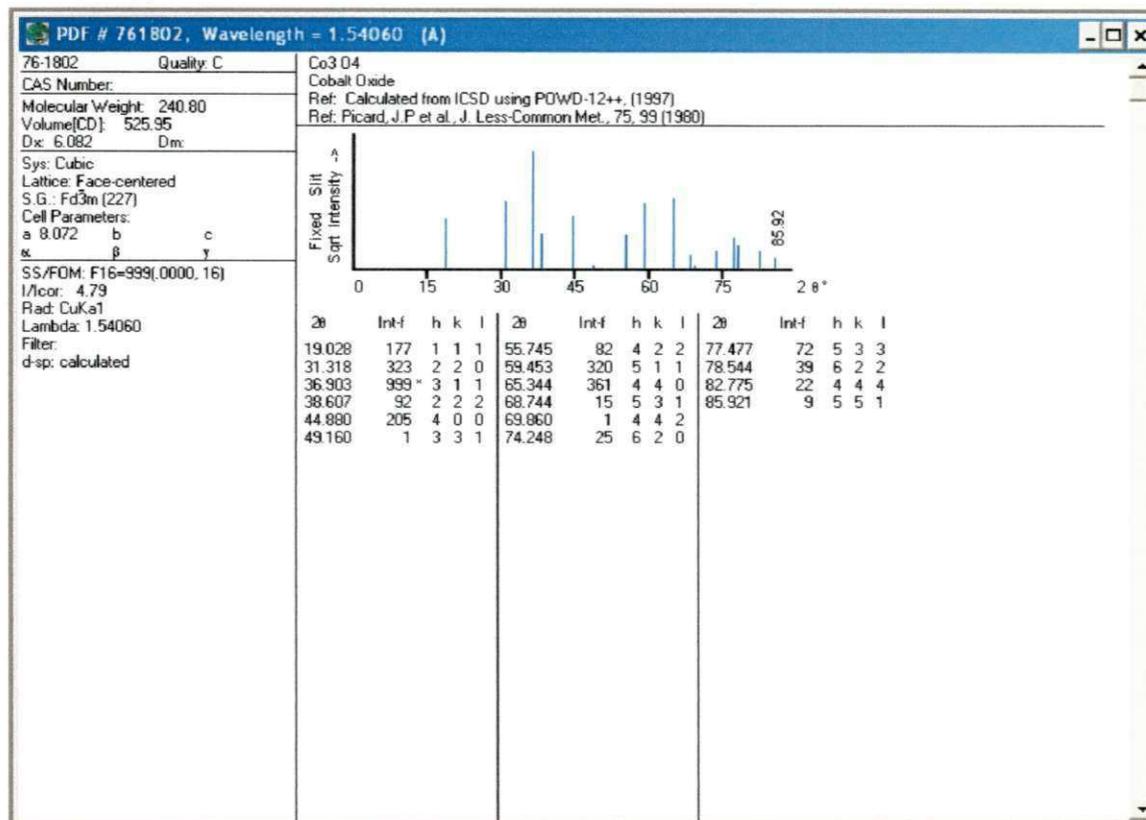
MFI

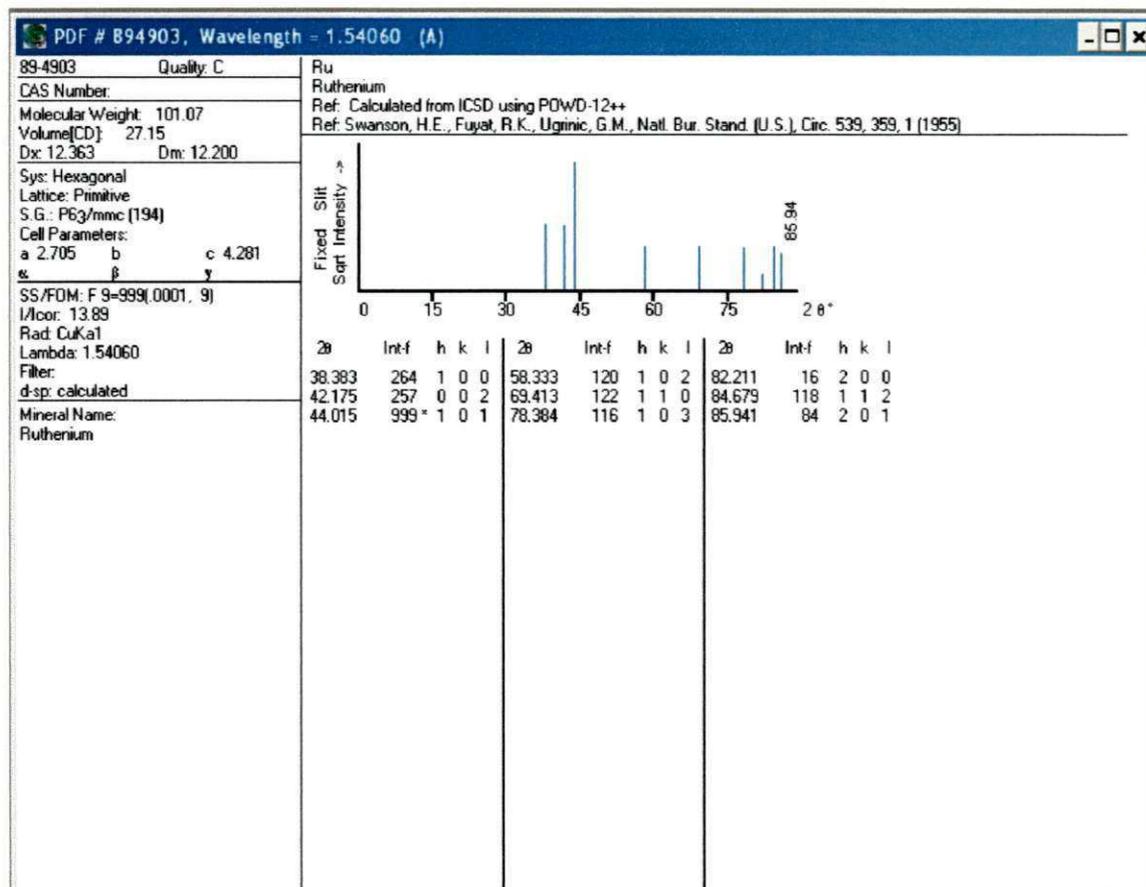
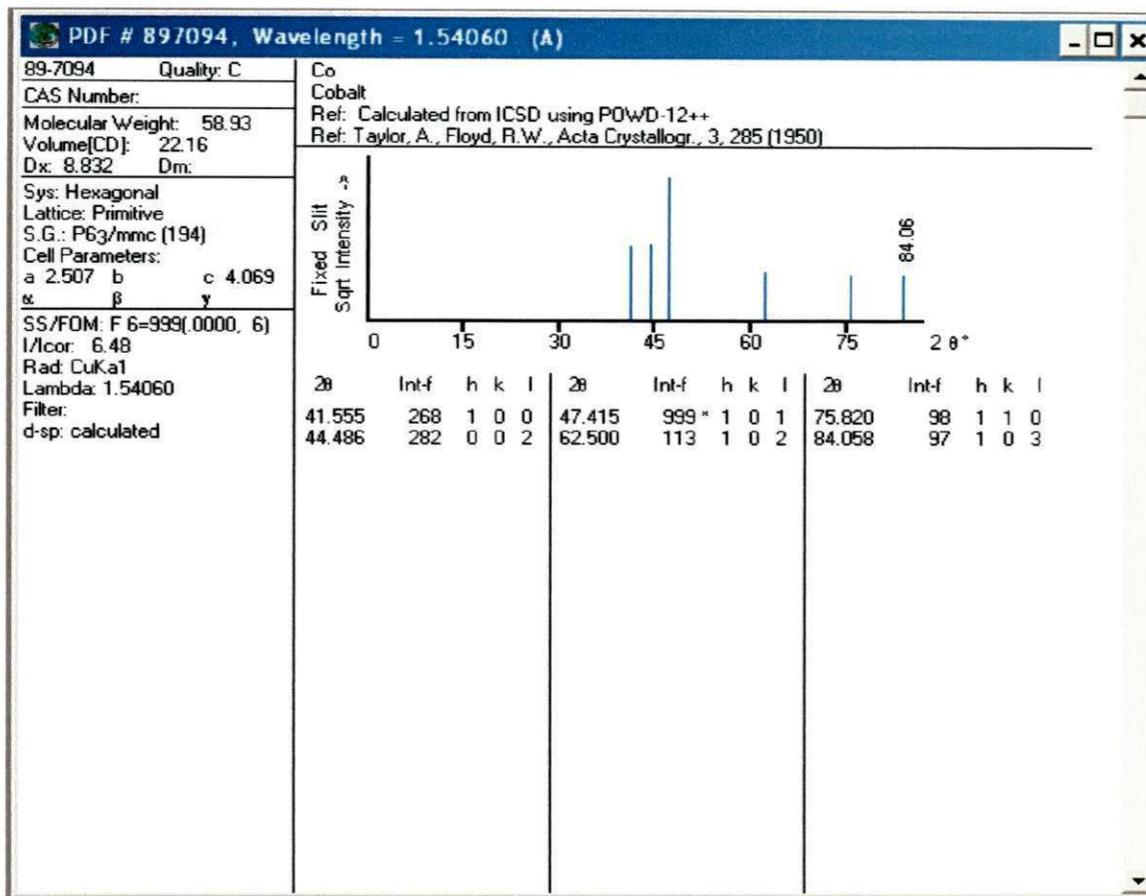
ZSM-5, Calcined

CHEMICAL COMPOSITION: $[H_{0.32}] [Si_{95.68}Al_{0.32}O_{192}]$ REFINED COMPOSITION: $[Si_{96}O_{192}]$ CRYSTAL DATA: $P12_1/n1$ (No. 14) unique axis b, cell choice 2 $a = 19.879 \text{ \AA}$ $b = 20.107 \text{ \AA}$ $c = 13.369 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.045$ REFERENCE: H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum,
Zeolites 10 235-242 (1990).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}
-1	0	1	7.93	11.153	2	37.1	-5	0	1	23.27	3.823	2	16.1	5	4	2	31.78	2.816	4	0.4
0	1	1	7.94	11.132	4	100.0	5	0	1	23.42	3.798	2	18.2	-7	0	1	32.15	2.784	2	0.7
1	0	1	8.01	11.033	2	31.9	-5	1	1	23.69	3.756	4	8.1	-3	6	2	32.74	2.735	4	1.6
0	2	0	8.80	10.054	2	47.8	5	1	1	23.84	3.732	4	10.4	3	6	2	32.87	2.724	4	1.2
2	0	0	8.90	9.939	2	51.6	-3	0	3	23.93	3.718	2	1.4	3	3	4	32.99	2.715	4	0.4
-1	1	1	9.07	9.753	4	13.9	0	3	3	23.98	3.711	4	23.0	0	6	3	33.46	2.678	4	1.3
1	1	1	9.14	9.673	4	14.1	5	2	0	24.07	3.697	4	0.9	-1	0	5	33.77	2.654	2	0.9
1	2	0	9.86	8.971	4	1.4	3	0	3	24.20	3.678	2	2.1	0	7	2	33.97	2.639	4	0.4
0	2	1	11.01	8.035	4	1.2	-3	1	3	24.35	3.656	4	7.6	-5	5	2	34.34	2.612	4	1.6
-2	1	1	11.88	7.450	4	1.1	3	1	3	24.61	3.618	4	8.2	5	5	2	34.55	2.596	4	1.1
2	1	1	11.99	7.378	4	0.6	-2	5	1	24.77	3.595	4	1.0	-3	7	1	34.66	2.588	4	0.9
2	2	0	12.52	7.068	4	0.5	2	5	1	24.82	3.587	4	0.5	-5	1	4	35.16	2.552	4	0.6
0	0	2	13.25	6.684	2	7.3	-2	3	3	25.54	3.488	4	1.5	-1	5	4	35.17	2.552	4	0.9
0	1	2	13.96	6.343	4	11.0	-3	2	3	25.54	3.487	4	0.4	0	8	0	35.72	2.513	2	1.6
-1	1	2	14.61	6.062	4	0.7	2	3	3	25.71	3.465	4	0.9	8	0	0	36.15	2.485	2	1.1
0	3	1	14.79	5.991	4	13.7	3	2	3	25.79	3.454	4	1.0	0	3	5	36.17	2.483	4	1.4
-3	0	1	14.85	5.964	2	2.7	-3	4	2	25.85	3.446	4	3.1	7	4	0	36.34	2.472	4	0.7
3	0	1	14.99	5.909	2	4.9	3	4	2	26.02	3.425	4	4.1	-3	1	5	36.36	2.471	4	0.6
-3	1	1	15.50	5.718	4	5.0	-1	5	2	26.22	3.399	4	1.2	3	0	5	36.38	2.469	2	0.4
3	1	1	15.63	5.669	4	5.0	-5	1	2	26.32	3.385	4	0.4	2	8	0	36.89	2.437	4	0.4
-2	0	2	15.89	5.577	2	2.0	5	1	2	26.59	3.352	4	0.7	0	7	3	37.24	2.414	4	1.3
0	2	2	15.92	5.566	4	6.1	0	6	0	26.60	3.351	2	2.8	-5	3	4	37.44	2.402	4	0.5
3	2	0	16.02	5.532	4	1.3	6	0	0	26.91	3.313	2	2.7	-5	6	2	37.50	2.399	4	0.8
2	0	2	16.07	5.517	2	1.4	0	1	4	27.05	3.297	4	5.1	-7	1	3	37.63	2.390	4	0.9
-2	1	2	16.50	5.374	4	1.5	-1	1	4	27.37	3.258	4	0.6	3	5	4	37.65	2.389	4	0.7
2	1	2	16.66	5.320	4	2.0	0	6	1	27.44	3.251	4	1.1	5	3	4	37.83	2.378	4	0.9
-2	3	1	17.24	5.143	4	0.6	-5	2	2	27.44	3.250	4	0.8	-7	4	2	38.70	2.327	4	0.4
2	3	1	17.32	5.119	4	1.1	5	2	2	27.70	3.220	4	0.7	8	4	1	41.15	2.193	4	0.4
0	4	0	17.64	5.027	2	3.6	0	2	4	28.14	3.171	4	0.6	0	7	4	41.45	2.178	4	0.7
4	0	0	17.85	4.969	2	5.4	-2	1	4	28.42	3.140	4	1.1	0	10	0	45.09	2.011	2	3.2
1	4	0	18.20	4.873	4	0.7	2	1	4	28.62	3.118	4	0.4	0	8	4	45.14	2.009	4	3.4
0	4	1	18.86	4.705	4	0.6	-5	3	2	29.22	3.057	4	3.0	-8	0	4	45.22	2.005	2	0.9
-1	3	2	19.24	4.613	4	2.2	5	3	2	29.46	3.032	4	3.3	-8	4	3	45.32	2.001	4	1.1
1	3	2	19.31	4.596	4	1.5	3	6	0	29.88	2.990	4	0.7	10	0	0	45.64	1.988	2	4.6
-1	0	3	20.37	4.359	2	2.2	0	5	3	29.93	2.985	4	6.6	8	4	3	45.73	1.984	4	0.8
0	1	3	20.41	4.350	4	1.9	-5	0	3	29.94	2.984	2	4.0	8	0	4	45.76	1.983	2	1.4
1	0	3	20.48	4.337	2	1.3	-1	3	4	30.17	2.962	4	0.8	-3	4	6	46.50	1.953	4	1.4
-3	2	2	20.74	4.282	4	0.8	1	6	2	30.10	2.960	4	0.4	8	2	4	46.69	1.945	4	0.5
-2	4	1	20.85	4.259	4	2.6	-5	1	3	30.28	2.952	4	2.6	3	4	6	46.80	1.941	4	0.8
2	4	1	20.92	4.246	4	3.4	5	0	3	30.30	2.949	2	1.9	-5	8	3	47.28	1.922	4	0.8
3	2	2	20.94	4.242	4	0.7	5	1	3	30.64	2.918	4	0.9	-3	9	3	47.48	1.915	4	0.6
0	2	3	21.82	4.074	4	2.1	-2	5	3	31.21	2.865	4	1.0	5	8	3	47.53	1.913	4	0.6
3	4	0	22.20	4.005	4	2.8	-5	2	3	31.27	2.861	4	0.4	3	9	3	47.62	1.909	4	0.8
0	5	1	23.10	3.851	4	44.7	2	5	3	31.35	2.853	4	0.6	-5	3	6	48.54	1.875	4	1.4
3	3	2	23.19	3.836	4	1.0	-5	4	2	31.55	2.836	4	0.6	5	3	6	49.02	1.858	4	1.0

ANEXO C – Fichas cristalográficas do óxido de cobalto (Co_3O_4), do cobalto metálico (Co), do rutênio (Ru) extraídas da biblioteca do IZA (*International Zeolite Association*).





ANEXO D – Balanços de Massa e Calibração Cromatográfica.

1. BALANÇOS DE MASSA

1.1 Cálculos das Conversões de CO e Seletividades dos Hidrocarbonetos

1.1.1 Cálculos das Vazões Molares

A vazão molar foi medida à temperatura e pressão ambiente com ajuda de um medidor de fluxo gasoso tipo bolhômetro e utilizando a Equação 1:

$$F_i = v_{\text{gás}} y_{i,\text{m}} \frac{P}{RT} \quad 1$$

Onde:

F_i : vazão molar do componente i na corrente gasosa

$v_{\text{gás}}$: vazão volumétrica total da corrente gasosa

y_i : fração molar do componente i na corrente gasosa

P: pressão (1 atm)

R: constante universal dos gases

T: temperatura ambiente (298 K)

1.1.2 Cálculo da Conversão de Monóxido de Carbono

A conversão do monóxido de carbono pode ser calculada utilizando a Equação 2:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}}{F_{CO_{ent}}} = 1 - \frac{F_{CO_{sai}}}{F_{CO_{ent}}} \quad 2$$

Onde:

X_{CO} : conversão de CO

$F_{CO_{ent}}$: vazão molar de CO na corrente gasosa que entra no reator

$F_{CO_{sai}}$: vazão molar de CO na corrente gasosa que sai do reator

Aplicando-se a Equação 1 para os componentes gasosos He e CO na corrente de saída, e sabendo-se que $F_{He_{ent}} = F_{He_{sai}}$ (o Hélio é inerte) obtém-se a Equação 3:

$$X_{CO} = 1 - \frac{F_{He_{ent}}}{F_{CO_{ent}}} \frac{f_{CO}}{f_{He}} \left(\frac{A_{CO}}{A_{He}} \right)_{sai} = 1 - \frac{(A_{CO}/A_{He})_{sai}}{(A_{CO}/A_{He})_{ent}} \quad 3$$

1.1.3 Cálculo da seletividade para CH₄ e CO₂ pelo TCD

A seletividade a CH₄ pode ser calculada pela equação 4.

$$S_{C1} = \frac{f_{C1}}{f_{CO}} \left(\frac{A_{C1}}{A_{He}} \right)_{sai} \frac{1}{\left[\left(\frac{A_{CO}}{A_{He}} \right)_{ent} - \left(\frac{A_{CO}}{A_{He}} \right)_{sai} \right]} \quad 4$$

Onde:

f_{C1} é o fator de resposta para o CH₄.

Por analogia o cálculo para CO₂ pode ser feito pela Equação 5.

$$S_{CO_2} = \frac{f_{CO_2} \left(\frac{A_{CO_2}}{A_{He}} \right)_{sat}}{f_{CO} \left(\frac{A_{CO}}{A_{He}} \right)_{sat}} \frac{1}{\left[\left(\frac{A_{CO}}{A_{He}} \right)_{ent} - \left(\frac{A_{CO}}{A_{He}} \right)_{sat} \right]} \quad 5$$

1.1.4 Cálculo das Seletividades para C₂, C₃, C₄ e C₅⁺ pelo FID

Conhecendo-se as S_{C1} e S_{CO2}, podem-se determinar as seletividades dos hidrocarbonetos nas faixas C₂ a C₄ pelo FID a partir da Equação 6:

$$S_{Cn} = \frac{n \cdot F_{Cn}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sat}}} \quad 6$$

Onde:

C_n: hidrocarbonetos com n átomos de carbono (n = 1 até 4)

O cálculo das seletividades para hidrocarbonetos com 2 até 4 carbonos pode ser determinado pela Equação 7:

$$S_{Cn} = \left(\frac{F_{C1}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sat}}} \right) n \frac{y_{Cn}}{y_{C1}} = n \cdot S_{C1} \left[\left(\frac{f_{Cn}}{f_{C1}} \right)_{FID} \left(\frac{A_{Cn}}{A_{C1}} \right)_{FID} \right] \quad 7$$

Conhecendo-se as seletividades dos hidrocarbonetos com até 4 átomos de carbono, as seletividades para hidrocarbonetos com mais de 5 átomos de carbono são agrupadas em uma única seletividade, e esta pode ser calculada pela Equação 8:

$$S_{C5+} = 1 - S_{CO_2} - \sum_{n=1}^4 S_{Cn} = 1 - S_{CO_2} - S_{C1} - S_{C2} - S_{C3} - S_{C4} \quad 8$$

2. CALIBRAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Injeções periódicas dos produtos reacionais foram realizadas no cromatógrafo. Através destes cromatogramas e com injeções da carga reacional, os dados de conversão e seletividades de CH₄, CO₂, C₂-C₄ e C₅⁺ são calculados. Estes resultados são obtidos usando os fatores de resposta destes compostos, relacionando as áreas cromatográficas com quantidades molares, calculados através de três misturas gasosas, a carga de reação (H₂/CO), metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂).