



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA
AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (PRH-25)
PARA O SETOR DE PETRÓLEO E GÁS PRH-
ANP/MCT**



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES (Co/MCM-41)
DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH**

Bianca Viana de Sousa

Campina Grande - PB

2009

Bianca Viana de Sousa

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES (Co/MCM-41) DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

Tese de Doutorado apresentada aos Programas do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e de Recursos Humanos da ANP – PRH-25/ANP/MCT da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de doutor e da ênfase no setor de Petróleo e Gás, respectivamente.

Orientadora:

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

Campina Grande - PB

2009

DIGITALIZAÇÃO:
SISTEMOTECA - UFCG

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S725d

2009 Sousa, Bianca Viana de.

Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch / Bianca Viana de Sousa. — Campina Grande, 2009.

163 f.: il

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

Referências.

Orientadora: Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

1. Síntese de Fischer-Tropsch. 2. MCM-41. 3. Cobalto. 4. Impregnação.
I. Título.

CDU – 665.652.7(043)

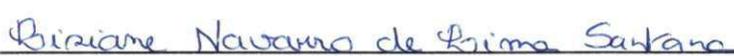
Bianca Viana de Sousa

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES (Co/MCM-41) DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

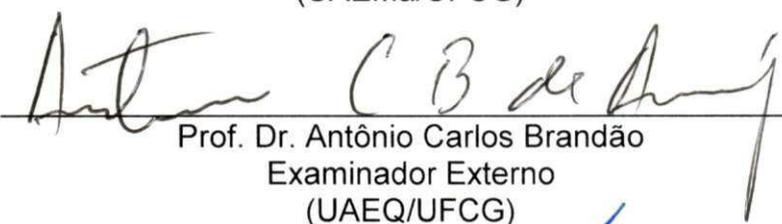
TESE DE DOUTORADO aprovada em 16/02/2009, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:



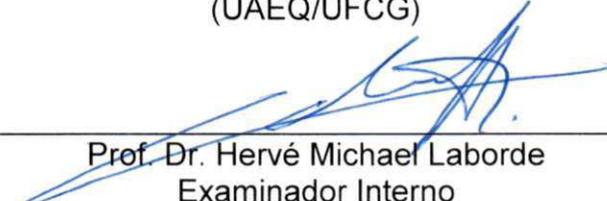
Prof.^a. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
- Orientadora -
(UAEQ/UFCG)



Prof.^a. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana
Examinador Interno
(UAEMa/UFCG)



Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão
Examinador Externo
(UAEQ/UFCG)



Prof. Dr. Hervé Michael Laborde
Examinador Interno
(UAEQ/UFCG)



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Examinador Externo
(UAEQ/UFCG)

Campina Grande – PB
2009

A **Deus**, por suas bênçãos que iluminaram o meu caminho, que me ajudaram a ser forte, que me ensinou a pensar, a querer, a ter vontade, de não ser nada, mas de ser quem sou.

Aos meus pais, **Argemiro e Teresinha**, por terem aberto as portas do meu futuro, iluminando meu caminho com a luz mais brilhante que puderam encontrar: o Estudo. Por seu amor, carinho e dedicação em todos os momentos da minha vida e por ser quem hoje eu sou.

Aos meus filhos, **Gustavo e Miguel**, que tão pequenos tiveram que passar por várias renúncias para que essa conquista fosse alcançada.

Ao meu marido, **Nadjakson**, pelo seu carinho, por sua paciência e incentivo.

A vida é cheia de términos e novos começos! Na verdade, é que nunca estamos sós...

Portanto, agradeço a minha grandiosa e estimável orientadora, **Prof^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues**, por sua amizade, pelas oportunidades oferecidas durante todos esses anos, pelo seu apoio e confiança nos momentos decisivos, meu sincero, muito obrigada! Sua competência, seu profissionalismo e caráter fizeram-me acreditar que era possível seguir em frente, mesmo quando as adversidades da vida nos desencorajam e nos enfraquecem. Graças a Deus tive a sorte de tê-la em meu caminho, orientando-me, lutando comigo para conseguirmos nossos objetivos. A você, minha eterna amizade, reconhecimento e gratidão. Torço para que o vínculo que construímos permaneça no futuro.

Ao **Prof. Gustavo Marchetti**, pela colaboração e contribuição na execução deste trabalho através do Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas da Universidad Nacional de La Plata. Além de sua atenção, ensinamentos e sugestões dadas durante a minha permanência em La Plata - AR.

Ao **Prof. Heber Carlos Ferreira** por sua parceria de muitos anos nas análises de Difração de Raios-X.

A **Prof. Gina Pechini** da Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Concepción, Concepción, Chile, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao **Prof. Dilson Cardoso** e ao seu aluno **Carlos Minoru** da Universidade Federal de São Carlos, pelas análises de Redução a Temperatura Programada.

A **Prof^a. Maria Wilma Carvalho** por suas avaliações e contribuições durante os seminários realizados pelo PRH-25.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o curso de doutorado nesta instituição. Em especial, a **Prof^a. Odelsia Sanchez**, por sua dedicação e profissionalismo, enquanto coordenadora do curso. Como, também aos atuais coordenadores, **Profs. Flávio Honorato e Gilson**.

A todos os professores do curso de Engenharia Química e Materiais que contribuíram direta e indiretamente para minha formação ética e profissional. Aos **Profs. Jailson, Romildo e Vimário**, agradeço em especial, pelo apreço e estímulo, pela participação e torcida, fosse nos momentos fáceis ou difíceis, e que sempre me encorajou com palavras de força e incentivo.

À **Prof^a. Lisiane Navarro** e aos **Profs. Antônio Carlos Brandão, Hervé Michel Laborde e José Jailson Nicácio Alves**, pela seriedade ao avaliar este trabalho e pelos seus valiosos comentários, pertinentes observações e críticas, que em muito contribuíram para o aprimoramento desta Tese.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) e ao Programa de Recursos Humanos (PRH-25) pelo apoio financeiro. Ao **Prof. Francisco Moraes** (coordenador) pelo seu excelente trabalho, por sua dedicação e profissionalismo. Assim, como nossa adorável secretária **Ana Maria** e a **Luciana Amorim** (Pesquisadora Visitante) pelo seu esforço e dedicação.

A todos os funcionários desta Universidade, em especial aos do Departamento de Engenharia Química, a **Maricé, Selma, especialmente, a Eranildo**, por seus serviços prestados com bom humor e alegria.

Aos meus irmãos, **Robério e Ramon**, por todo apoio e incentivo.

A toda equipe do LABNOV, **Alana, Antonielly, Arthur, Everton, Liliane, Patrícia, Romulo, Simone e Wellington** pelo apoio, pelos momentos de descontração, pelo carinho e amizade fornecidos a mim em todo este tempo de convivência.

As minhas amigas, **Alfredina e Eliane**, por sua amizade, incentivo, presteza no trabalho e cumplicidade nos momentos de alegrias e stress.

Aos meus amigos do Laboratório de Caracterização - UFCG, **Héber Jr., Alice Branquinho, Danúbia e Romualdo** por todo apoio, amizade, respeito, cumplicidade e convívio durante todo esse tempo.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, e que, além disso, foram de extrema importância em minha formação científica.

"Quero, um dia, poder dizer às pessoas
que nada foi em vão...
Que o amor existe,
Que vale a pena se doar às amizades e às
pessoas,
Que a vida é bela sim, e que eu sempre
dei o melhor de mim...
E que valeu a pena!!!"

Mário Quintana

SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a Reação de Fischer-Tropsch. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados a peneira molecular MCM-41 bem como os catalisadores Co/MCM-41, via impregnação úmida, com teores de (5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41). Os catalisadores com 5% e 15% Co/MCM-41 foram avaliados na reação de Fischer-Tropsch durante um tempo de reação de 92 h, em duas temperaturas, 270 e 350 °C, pressão de 1 atm utilizando uma relação molar $H_2/CO = 2$. A obtenção da peneira molecular mesoporosa, Si-MCM-41, pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios-X. Verifica-se que após a calcinação todo o bromo (Br) foi removido indicando que o processo de calcinação conseguiu remover todo surfactante ocluído na estrutura mesoporosa. As análises de DRX e EDX indicaram que nos catalisadores da série Co/MCM-41, o cobalto encontrava-se na forma de Co_3O_2 . Os padrões de difração mostraram que os processos de impregnação e calcinação causaram mudanças na estrutura apenas para o catalisador 10% Co/MCM-41. As curvas de ATD/TG mostraram que o nitrato de cobalto foi totalmente decomposto sobre a MCM-41. Os perfis de RTP dos catalisadores série Co/MCM-41 permitiram verificar a presença de picos distintos que pode ser causada pela dispersão do cobalto, o tamanho de partículas e a interação entre a MCM-41 e as espécies do óxido de cobalto. A partir das imagens obtidas por MEV foi possível analisar que os catalisadores da série Co/MCM-41 são constituídos de aglomerados e/ou agregados de pequenos cristais. As imagens obtidas por MET mostraram claramente a presença de partículas de cobalto na forma de metal bem dispersa para os catalisadores 5%, 15% e 20%, exceto para o catalisador 10%Co/MCM41. Os resultados obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch pelos catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41 apresentaram altas seletividades a hidrocarbonetos (C_2-C_4) de alto valor agregado. Estes catalisadores apresentaram limitações de difusão, portanto a seletividade a metano foi alta, enquanto que a seletividade a hidrocarbonetos na faixa C_5^+ foi baixa.

Palavras-Chave: Síntese de Fischer-Tropsch, MCM-41, Cobalto, Impregnação.

SOUSA, B. V. Synthesis of Co/MCM-41 catalysts for the Fischer-Tropsch reaction. PhD Thesis. Federal University of Campina Grande – UFCG. Advisor: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

Abstract

In this work, molecular sieve MCM-41 was prepared as well as the Co/MCM-41 catalyst, via humid impregnation with concentrations of 5%, 10%, 15% and 20% Co/MCM-41. The catalysts with 5% and 15% Co/MCM-41 were evaluated in the reaction of Fischer-Tropsch during a reaction as long as 92 h, in the temperatures levels of 270 and 350 °C, pressure of 1 atm, and using a molar ratio $H_2/CO = 2$. The attainment of the mesoporous molecular sieve, Si-MCM-41, was confirmed by the x-ray diffractogram. It was verified that after the calcination all the bromine (Br) was removed indicating that the calcination process removed all surfactant in the mesoporous structure. DRX and EDX analyses indicated that cobalt was found in the form of Co_3O_2 in the Co/MCM-41 catalysts. The diffraction standards showed that the impregnation and calcination processes caused changes in the structure only for catalyst with 10% Co/MCM-41. The ATD/TG curves showed that cobalt nitrate was totally decomposed on the MCM-41. The RTP profiles of the Co/MCM-41 catalysts showed the presence of distinct peaks that could be caused by the dispersion of cobalt, the size of particles, and the interaction between the MCM-41 and the species of cobalt oxide. From the images of MEV, it was possible to observe that the Co/MCM-41 catalysts were composed by clusters of small crystals. The images obtained from MET showed clearly the presence of metal cobalt particles in a well dispersed form for catalysts with 5%, 15% and 20% Co/MCM41, except for the catalyst with 10% Co/MCM41. The results obtained from the synthesis of Fischer-Tropsch for catalysts with 5% and 15% Co/MCM-41 presented high selectivity for commercially important hydrocarbons (C_2-C_4). These catalysts presented diffusion limitations, which gave high selectivity for methane gas, whereas for hydrocarbons in the C_5+ range the selectivity was low.

Keywords: Fischer-Tropsch Synthesis, MCM-41, Cobalt, Impregnation.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 20 |
| 1.1 Relevância do Projeto..... | 24 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 25 |
| 1.2.1 Objetivos Gerais..... | 25 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos..... | 25 |
| | |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 27 |
| 2.1 Gás Natural..... | 27 |
| 2.2 Fundamentos da Tecnologia GTL..... | 30 |
| 2.3 O Papel da Petrobras no Programa Brasileiro de GTL..... | 33 |
| 2.4 Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)..... | 35 |
| 2.4.1 Mecanismo de Carbetos..... | 40 |
| 2.4.2 Mecanismo de Hidroxicarbeno..... | 41 |
| 2.4.3 Mecanismo de Inserção de CO..... | 42 |
| 2.5 Catalisadores Metálicos Empregados na Reação de Fischer-Tropsch.. | 43 |
| 2.6 Emprego de Suportes para Catalisadores Metálicos na Reação de Fischer-Tropsch..... | 45 |
| 2.7 Peneira Molecular..... | 48 |
| 2.7.1 MCM-41..... | 51 |
| 2.7.2 Mecanismos Propostos para Formação de Materiais Tipo M41S..... | 56 |
| 2.8 Incorporação do Catalisador Metálico ao Suporte..... | 60 |
| 2.8.1 Troca Iônica..... | 61 |
| 2.8.2 Precipitação..... | 62 |
| 2.8.3 Co-precipitação..... | 62 |
| 2.8.4 Mistura Mecânica..... | 62 |
| 2.8.5 Adsorção em fase vapor..... | 63 |
| 2.8.6 Impregnação..... | 63 |
| | |
| 3 METODOLOGIA | 64 |
| 3.1 Materiais..... | 64 |

| | |
|---|-----|
| 3.2 Síntese da MCM-41..... | 64 |
| 3.3 Tratamento Térmico para a Remoção do Direcionador - (Calcinação)... | 65 |
| 3.4 Preparação dos precursores Co/MCM-41..... | 65 |
| 3.4.1 <i>Processo de Impregnação Úmida</i> | 66 |
| 3.4.2 <i>Processo de Calcinação</i> | 66 |
| 3.5 Caracterização..... | 67 |
| 3.5.1 <i>Caracterização Química</i> | 67 |
| 3.5.1.1 <i>Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> | 67 |
| 3.5.2 <i>Caracterização Mineralógica</i> | 68 |
| 3.5.2.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i> | 68 |
| 3.5.3 <i>Caracterização Térmica</i> | 70 |
| 3.5.3.1 <i>Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD, TG)</i> | 70 |
| 3.5.3.2 <i>Redução à Temperatura Programada (RTP)</i> | 71 |
| 3.5.4 <i>Caracterização Morfológica</i> | 73 |
| 3.5.4.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> | 73 |
| 3.5.4.2 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i> | 73 |
| 3.5.5 <i>Caracterização Textural</i> | 74 |
| 3.5.5.1 <i>Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.)</i> | 74 |
| 3.6 Avaliação Catalítica..... | 75 |
| 3.6.1 Cálculo dos parâmetros vinculados com a atividade e seletividade dos catalisadores..... | 86 |
| | |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 92 |
| 4.1 Caracterização..... | 92 |
| 4.1.1 <i>Caracterização Química</i> | 92 |
| 4.1.1.1 <i>Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> | 92 |
| 4.1.2 <i>Caracterização Mineralógica</i> | 94 |
| 4.1.2.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i> | 94 |
| 4.1.3 <i>Caracterização Térmica</i> | 100 |
| 4.1.3.1 <i>Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD, TG)</i> | 100 |
| 4.1.3.2 <i>Redução à Temperatura Programada (RTP)</i> | 110 |

| | |
|--|------------|
| 4.1.4 Caracterização Morfológica..... | 112 |
| 4.1.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)..... | 112 |
| 4.1.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)..... | 120 |
| 4.1.5 Caracterização Textural..... | 127 |
| 4.1.5.1 Adsorção Física de N₂..... | 127 |
| 4.1.6 Teste Catalítico: Reação de Fischer-Tropsch..... | 134 |
| | |
| 5 CONCLUSÕES..... | 143 |
| | |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 147 |
| | |
| REFERÊNCIAS..... | 148 |
| | |
| ANEXO..... | 162 |
| | |
| I – Planilha de cálculo para preparação da peneira molecular mesoporosa MCM-41..... | 162 |
| II – Cálculo do tamanho do cristalito baseado na equação de Scherrer..... | 163 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Percentagem de participação do Gás Natural na Oferta de Energia Interna..... | 28 |
| Figura 2: Evolução Anual do Consumo Final de Gás Natural Origem– 1999-2006..... | 29 |
| Figura 3. Fluxograma da SFT mostrando a aplicação dos catalisadores Co/MCM-41..... | 31 |
| Figura 4. Representação esquemática do crescimento e terminação da cadeia de hidrocarbonetos..... | 37 |
| Figura 5. Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomos de C) calculada a partir da equação ASF em função de α | 40 |
| Figura 6. Rota de formação de materiais mesoporosos a partir da kanemita..... | 52 |
| Figura 7. Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. (a) hexagonal (MCM-41); (b) cúbica (MCM-48); (c) lamelar (MCM-50) e seus respectivos difratogramas..... | 53 |
| Figura 8. Possíveis caminhos para formação de peneiras moleculares mesoporosas (1) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e (2) mecanismo iniciado pelo ânion silicato..... | 56 |
| Figura 9. Materiais obtidos pela combinação de diferentes surfactantes e espécies inorgânicas solúveis..... | 58 |
| Figura 10. Fluxograma do processo de calcinação..... | 67 |
| Figura 11. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H ₂ | 71 |
| Figura 12. Esquema do aparelho utilizado para a análise por RTP-H ₂ | 72 |
| Figura 13. Os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontradas para adsorção de nitrogênio..... | 76 |
| Figura 14. As quatro formas de histereses das isotermas de adsorção usualmente encontradas pela adsorção de nitrogênio..... | 78 |
| Figura 15. Formas de curvas de <i>t</i> -plot de isotermas de adsorção normalmente encontradas por adsorção de N ₂ | 79 |

| | |
|---|-----|
| Figura 16. Fluxograma do processo de redução..... | 83 |
| Figura 17. Esquema do sistema catalítico utilizado para realização de medidas de atividade e seletividade. (1, 2 - tubos de alimentação de CO e H ₂ ; 3 – manoreductores; 4 - válvulas agudas; 5 - colunas capilares; 6 - Armadilha; 7 - válvula “on-off”; 8 – misturador de gases; 9 - purificador de Pd para H ₂ ; 10 - desidratador de peneira molecular 4A, 11 - reator, 12 - forno, 13 - cromatógrafo. | 84 |
| Figura 18. Difratoograma e ampliação das amostras:(a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada..... | 95 |
| Figura 19. Difratoogramas dos catalisadores (a) em escala de 1,3 a 80° e (b) escala de 20 a 80° após o processo de impregnação e calcinação..... | 98 |
| Figura 20. Análise térmica diferencial das amostras (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada..... | 101 |
| Figura 21. Curvas de ATD dos catalisadores (a) 5%, (b) 10% (c) 15% e (d) 20% Co/MCM-41..... | 103 |
| Figura 22. Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) das amostras: (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada..... | 106 |
| Figura 23. Curvas Termogravimétricas TG/DTG dos catalisadores com (a) 5%, (b) 10%, (c)15% e (d) 20% Co/MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação..... | 108 |
| Figura 24. Perfis de RTP dos catalisadores 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41.. | 111 |
| Figura 25. Micrografias da amostra MCM-41 calcinada..... | 113 |
| Figura 26. Mecanismo para a formação das partículas de MCM-41..... | 114 |
| Figura 27. Meso- e macroestrutura da MCM-41..... | 115 |
| Figura 28. Micrografias do catalisador 5% Co/MCM-41..... | 116 |
| Figura 29. Micrografias do catalisador 10% Co/MCM-41..... | 117 |
| Figura 30. Micrografias do catalisador 15% Co/MCM-41..... | 118 |
| Figura 31. Micrografias do catalisador 20% Co/MCM-41..... | 119 |
| Figura 32. Micrografias da amostra MCM-41 calcinada..... | 121 |
| Figura 33. Micrografias do catalisador 5% Co/MCM-41..... | 123 |
| Figura 34. Micrografias do catalisador 10% Co/MCM-41..... | 124 |
| Figura 35. Micrografias do catalisador 15% Co/MCM-41..... | 125 |
| Figura 36. Micrografias do catalisador 20% Co/MCM-41..... | 126 |
| Figura 37. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C da amostra de | 128 |

| | |
|---|-----|
| MCM-41 calcinada..... | |
| Figura 38. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C dos catalisadores de (a) 5% Co/MCM-41 (b) 10% Co/MCM-41..... | 130 |
| Figura 39. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C (a) 15% Co/MCM-41 e (b) 20% Co/MCM-41..... | 131 |
| Figura 40. Produção de hidrocarbonetos total dos catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41 nas temperaturas (a) T = 250 °C e (b) T = 350 °C em função do tempo de reação..... | 135 |
| Figura 41. Curva de conversão do CO (%) dos catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41 nas T = 250 °C (a) e T = 350 °C (b)..... | 137 |
| Figura 42. Olefinas e Parafinas formadas no tempo de 21,5 e 81 h de reação nas temperaturas de 270 e 350 °C, respectivamente, dos catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41..... | 144 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Dados comparativos de gases poluentes emitidos ao meio ambiente após a combustão de vários combustíveis fósseis..... | 28 |
| Tabela 2. Condições de análises pelo o EDX..... | 68 |
| Tabela 3. Concentrações dos padrões..... | 85 |
| Tabela 4. Fatores de resposta dos hidrocarbonetos..... | 86 |
| Tabela 5. Composição química das amostras MCM-41 Sintetizada, MCM-41 Calcinaada e dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte MCM-41na forma de óxidos..... | 93 |
| Tabela 6. Composição química das amostras MCM-41 Sintetizada, MCM-41 Calcinaada e dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte MCM-41 na forma de elementos..... | 94 |
| Tabela 7. Resultados de parâmetros cristalográficos e tamanho do cristalito obtidos via Difração de Raios-X..... | 97 |
| Tabela 8. Resultados de tamanhos médios de cristalitos das amostras obtidos via Difração de Raios-X..... | 100 |
| Tabela 9. Dados do intervalo de temperatura da segunda inflexão do DTG para os catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41..... | 110 |
| Tabela 10. Análise textural das amostras de 10% Co/MCM-41, 15% Co/MCM-41 e 20% Co/MCM-41..... | 133 |
| Tabela 11. Seletividade ao metano e a razão das olefinas e parafinas formadas em função do tempo de reação para os catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41..... | 138 |
| Tabela 12. Seletividade do metano, dos hidrocarbonetos leves (C ₂ -C ₄) e hidrocarbonetos líquidos C ₅ ⁺ formados no tempo de 21,5 e 81 h de reação nas temperaturas de 270 e 350 °C, respectivamente, para os catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41..... | 141 |

LISTA DE SIGLAS

- ALFA (α) - fator de probabilidade de crescimento de cadeia.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASF = distribuição Anderson-Schulz-Flory
- ATD - Análise Térmica Diferencial
- CT-Gás - Centro de Tecnologia do Gás
- DRX - Difração de Raios-X
- DTA - Differential Thermo Analysis
- DTG - Derivada da Termogravimetria
- EDX - Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva
- FT - Fischer-Tropsch
- Gasbol - Gasoduto Bolívia-Brasil
- GN - Gás Natural
- GLP - Gás Liquefeito de Petróleo
- GTL - Gas-To-Liquids
- HMS = Sílica Mesoporosa Hexagonal
- I⁰ - precursores inorgânicos neutros
- ICDD - International Centre for Diffraction Data
- INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial
- IR – Infra Red
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- IZA- International Zeolite Association
- LCT - Mecanismo Direcionamento via Cristal Líquido
- CMC - Concentração Micelar Crítica
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFI - Mobil Five
- OIE = Oferta Interna de Energia
- OCDE1 = Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômicos
- pH - Potencial hidrogeniônico
- PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S. A.

PRH-25 - Programa de Recursos Humanos - 25

RTP - Redução a Temperatura Programada

S⁰ - Aminas Primárias Neutras

SASOL - South African Synthetic Oli limited

SBCat, - Sociedade Brasileira de Catálise

SFT - Síntese de Fischer-Tropsch

SMDS - Shell Midlle Distillate Synthesis

tep = Toneladas Equivalentes de Petróleo

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

W_n = fração em peso dos produtos contendo n átomos de carbono

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia do mundo. Junto com o gás natural, um subproduto da indústria do petróleo, alimenta mais de 60% das necessidades energéticas das economias industriais. Apesar do enorme esforço científico e tecnológico desenvolvido nos últimos 30 anos para encontrar fontes alternativas, ainda não foi encontrada fonte de energia, com custos comparáveis ao petróleo, que possa substituí-lo (OLIVEIRA, 2008).

O mundo industrial continua dependendo do óleo negro para mover a logística de transporte, que permite levar a produção aos mais diversos rincões do planeta, e, com a emergência das centrais térmicas alimentadas com gás natural, também para o suprimento de eletricidade. Um corte abrupto no suprimento de petróleo causaria um efeito devastador na economia, como a recente crise elétrica no Brasil nos ilustrou. (OLIVEIRA, 2008).

Há cerca de trinta anos, a possibilidade do esgotamento dos recursos petrolíferos foi percebida como um ameaça real de curto prazo. Estimava-se àquela época que chegaríamos ao início do século XXI com as reservas de petróleo em rápido declínio e, conseqüentemente, com preços estratosféricos. O consumo de petróleo crescia em ritmo acelerado enquanto a descoberta de novas reservas movia-se lentamente. A combinação da perspectiva de uma escassez física com limitações políticas de suprimento provocou forte aumento no preço do petróleo, de certa forma confirmando as previsões pessimistas. O petróleo chegou ser vendido por US\$ 100 o barril, porém esse patamar mostrou-se insustentável (OLIVEIRA, 2008).

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves cuja composição abrange desde o metano até o hexano. Encontra-se na forma livre ou associada ao óleo em reservatórios naturais, contendo diluentes e contaminantes. É constituído, principalmente, por metano (CH_4) – entre 70 e 98%, etano (C_2H_6) – entre 1 e 10%, podendo apresentar menores percentuais de propano (C_3H_8), butano e isobutano (C_4H_{10}), nitrogênio (N_2), dióxido de

carbono (CO_2), ácido sulfídrico (H_2S), hélio (He), enxofre (S), água, além de componentes de cadeias maiores que 4 carbonos e traços de metais pesados (THOMAS, 2001). Estas composições são consequência do material orgânico original de sua gênese, das rochas encaixantes e reservatórios nas quais foram formados e permaneceu armazenado no tempo geológico, e do ambiente de sedimentação e de formação a que esteve submetido durante o processo de catagênese (LEVORSEN, 2001).

Atualmente, é uma fonte de energia que tem sua participação na matriz energética brasileira de 9% (BEN, 2007). Estudos sobre a estimativa das reservas mundiais de gás indicam que existem a descobrir, dentro do que se pode ser encontrado com as tecnologias exploratórias conhecidas, mais de 70% de volume de gás natural sobre todas as reservas existentes. Desse volume, cerca de 47% é composto de reservas remotas de gás natural (CALLARI, 2007).

Uma alternativa para utilização do gás natural com grande probabilidade de ser considerada pela Petrobras é a implantação de uma planta GTL (Gas to Liquids). Esta tecnologia será a chave para o aproveitamento seguro e racional do gás natural no século XXI. Além disso, representa uma nova trajetória tecnológica que pode responder as novas exigências do ambiente de seleção da indústria de petróleo e gás. Diferentemente dos produtos refinados do petróleo, os combustíveis produzidos em plantas GTL são limpos, livres de enxofre e aromáticos (CHU et al, 2007).

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma reação química que pode ser utilizada para produzir hidrocarbonetos líquidos, principalmente combustíveis líquidos a partir do gás natural por conversão do gás de síntese (mistura de CO e H_2) (BESSEL, 1995; YAGI et al., 2005). Os combustíveis derivados da SFT contêm uma grande quantidade de parafinas lineares, o qual possui um elevado número de cetanas, porém com número de octanagem baixo. Assim, a SFT é mais satisfatória para a produção de óleo diesel, mas para melhorar a qualidade da gasolina produzida, olefinas de Fischer-Tropsch $\text{C}_3\text{-C}_5$ podem ser oligomerizadas para proporcionar produtos ramificados com altos números de octanagem (DRY, 2004; YAGI et al., 2005).

A síntese de Fischer-Tropsch ocorre sobre catalisadores bifuncionais (metal/suporte) (ADESINA, 1996). A eficiência da síntese de Fischer-Tropsch (STF) pode ser otimizada através do design de novos catalisadores com alta produtividade, alta produção de C_5^+ e baixa seletividade a metano. Contudo, a reação de Fischer-Tropsch apresenta dificuldades de controle da seletividade dos produtos desejados (KHODACOV et al, 2002).

O cobalto suportado é o catalisador preferido da SFT devido a sua alta atividade, seletividade a hidrocarbonetos pesados, baixa atividade de deslocamento de água, resistentes a desativação e preço comparativamente baixo (GIRARDON et al, 2005; SONG & LI, 2006). Esta atividade depende, principalmente, da densidade do cobalto metálico na superfície, que está relacionado à sua dispersão e redutibilidade. Além disso, a estrutura dos catalisadores de cobalto é controlada pelas propriedades químicas e textural do suporte, assim como, pelo método de preparação e interação do metal com o suporte (KHODAKOV et al, 2003).

O tamanho do poro do suporte é um fator chave da SFT (CIOLA, 1981). Uma nova família dos silicatos/aluminofosfatos mesoporosa conhecida por (M41S) foi descoberta por pesquisadores da Móbil Oil apresentando um sistema de mesoporos de tamanho bem definido com arranjo espacial regular (BECK et al, 1992). Dentre as mais pesquisadas, a MCM-41 vêm despertando grande interesse na comunidade científica em função da perspectiva de sua aplicação em processos de adsorção e catálise.

A estrutura mesoporosa MCM-41 é formada por tubos de sílica arranjados hexagonalmente no espaço como uma colméia. Estes materiais não apresentam um ordenamento à curta distância, ou seja, os sólidos mesoporosos ordenados em catálise são os poros largos que facilita a transferência de massa e possui elevada área da superfície que permite uma alta concentração de sítios ativos por massa de material (CIESLA & SCHUTH, 2005). Sua alta área superficial beneficia o aumento da dispersão do cobalto e favorece a difusão do gás de síntese e produtos formados, como hidrocarbonetos pesados (KHODACOV et al, 2002; OHTSUKA et al, 2004). Recentemente, a MCM-41 usada como suporte de catalisadores de metal, tem

resultado em melhorias significativas quando comparado aos catalisadores convencionais e comerciais (PANPRANOT et al, 2002).

1.1 Relevância do Projeto

As reservas petrolíferas nos lençóis mais externos estão entrando em um processo de esgotamento, e conseqüentemente, as descobertas de petróleo em camadas mais profundas exigirá novas tecnologias de extração e processamento. O petróleo brasileiro, oriundo principalmente da plataforma continental, segue também esta tendência. A disponibilidade de reservas de gás natural em ambiente geográfica ou economicamente remotos, a demanda por flexibilidade de transporte e utilização deste gás, o descontrole na alta mundial no preço do petróleo, as restrições ambientais, em caráter globalizado, tem incentivado a Petrobras a implantação de uma planta GTL baseado no processo de Fischer-Tropsch que tem a finalidade de converter o gás natural em hidrocarbonetos líquidos. Contudo, a reação de Fischer-Tropsch apresenta dificuldades de controle da seletividade dos produtos desejados. Para se obter uma maior dispersão do metal, o cobalto é tipicamente suportado sobre óxidos com alta área superficial, como sílica, alumina, titânia e zeólitas. Recentemente, peneiras moleculares mesoporosas tem sido utilizadas como suporte, no intuito de mostrar que a estrutura mesoporosa dos catalisadores poderia produzir um impacto mais significativo na dispersão do cobalto, na reductibilidade e no desempenho catalítico do que apenas um aumento simples no teor total do cobalto nos catalisadores.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 *Objetivos Gerais*

Este trabalho tem como objetivos gerais a preparação da peneira molecular MCM-41, em escala de laboratório, bem como a síntese de catalisadores Co/MCM-41, via impregnação úmida, com teores de (5%, 10%, 15 e 20% Co/MCM-41). Além das etapas de preparação, também é objetivo deste trabalho avaliar os catalisadores (5% e 15% Co/MCM-41) na reação de Fischer-Tropsch.

1.2.2 *Objetivos Específicos*

- Preparar a peneira molecular (MCM-41), em escala de laboratório baseada na metodologia de Cheng et al (1997).
- Caracterizar a peneira molecular (MCM-41), sintetizada em escala de laboratório e calcinada através das técnicas: Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX); Análise térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Determinação da capacidade de adsorção (Método de BET).
- Preparar os catalisadores, via impregnação úmida, com diferentes percentuais de cobalto (5%, 10%, 15% e 20%) incorporados a peneira molecular MCM-41.
- Caracterizar dos catalisadores (5%, 10%, 15% e 20%) Co/MCM-41 através das diversas técnicas: Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX); Difração de Raios-X (DRX); Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD, ATG); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);

Adsorção Física de N_2 (BET) e Redução a Temperatura Programada (RTP).

- Avaliar a atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores (5% e 15% Co/MCM-41) na reação de Fischer-Tropsch.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gás Natural

O gás natural (GN) caracteriza-se por sua eficiência, limpeza e versatilidade, o que o torna uma energia ecológica e menos poluente. Ele pode também, ser altamente valorizado, em consequência, da progressiva conscientização mundial da relação entre energia e o meio ambiente (MARANHÃO, 2004). É utilizado em vários setores, indústrias, comércio, residências, veículos. A intensificação do uso do gás natural, em particular pelas indústrias, deveu-se também, ao seu baixo custo. O aumento da oferta do gás natural refletiu uma política deliberada praticada pelo Governo Federal de massificação do uso desse energético, apoiada tanto pelo fator econômico quanto pelo fator ambiental (BARBOSA e SILVA, 2008).

A matriz brasileira vem, ainda que lentamente, sofrendo alterações nas últimas décadas da demanda de energia. Entretanto, em todo o mundo existe um aumento desta demanda. Para suprir esta necessidade, o gás natural apresenta-se como uma excelente fonte de energia alternativa. Não só pelo seu potencial de prover estabilidade ao sistema elétrico e mitigar o risco hidrológico através das usinas térmicas para geração de eletricidade, mas também pelos inquestionáveis benefícios ambientais. Como mostrado na Tabela 1, o gás natural apresenta a vantagem de emitir muito menos gases poluentes (CO, SO₂, NO_x, Hidrocarbonetos, materiais particulados) após a combustão frente às outras opções fósseis.

Tabela 1. Dados comparativos de gases poluentes emitidos ao meio ambiente após a combustão de vários combustíveis fósseis.

(Fonte: www.mme.gov.br, 2007).

| Combustível | Atividade | Materiais Particulados (kg/t) | SO ₂ (kg/t) | NO _x (kg/t) | HC (kg/t) | CO (kg/t) |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|-----------|-----------|
| Derivados de petróleo | Industrial e Comercial | 3,0 | 4,0 | 7,5 | 0,4 | 0,55 |
| Gás Natural | Centrais de geração elétrica | 0,29-0,34 | 1,0 | 3,6-11,5 | 0,02-0,06 | 0,32 |
| | Industrial e Comercial | 0,34 | 1,0 | 3,6 | 0,06 | 0,32 |
| Carvão | Centrais de geração elétrica | 16,25-20 | 3,8 | 7,5-9 | 0,15-0,50 | 0,5-1,0 |
| | Industrial e Comercial | 16,25 | 3,8 | 7,5 | 0,5 | 1,0 |

A Figura 1 exibe a percentagem de participação do gás natural na estrutura da oferta interna de energia no Brasil, segundo os dados preliminares do Balanço Energético Nacional, ano base 2005 (BEN, 2007).

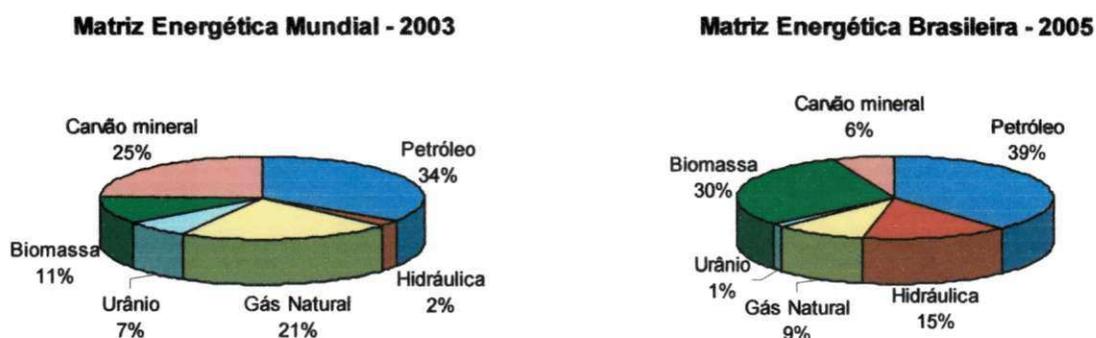


Figura 1. Percentagem de participação do Gás Natural na Oferta de Energia Interna.

Fonte: BEN, 2007.

Muito embora a predominância da energia hidroelétrica e de petróleo e derivados seja ainda óbvia, chama atenção o avanço da participação do gás natural no consumo energético nacional. De fato, enquanto que no início da década de 90 a participação do gás natural na matriz era de cerca de 3% e a

produção nacional não passava de 17,2 milhões de m³/dia, em 2002 a produção nacional de gás natural já ultrapassava os 40 milhões de m³/dia e o gasoduto Brasil-Bolívia – inaugurado em 1999 - já operava com cerca 14,7 milhões de m³ diários. Em 2007, o gasoduto praticamente alcançou o limite de sua capacidade de transporte, chegando a picos de 30 milhões de m³/dia. (BEN, 2007). Logo, observa-se que a participação do gás natural na matriz energética nacional quase duplicou entre 1996 e 2006, quando passou de 4% para 9%. Em contrapartida, a participação do petróleo e seus derivados diminuíram no mesmo período, passando de 45% para 37% (BEN, 2007).

A Figura 2 apresenta a evolução do consumo final de gás natural no Brasil e sua origem. Dados obtidos mostram que a produção de gás natural em 2005 cresceu 4,3% e a importação cresceu 11,3% (BARBOSA E SILVA, 2008). O governo brasileiro está incentivando o uso do gás natural com a finalidade de atingir em 2010 uma participação de até 12 % deste combustível na matriz energética do país (RANGEL e BÜCHLER, 2005).

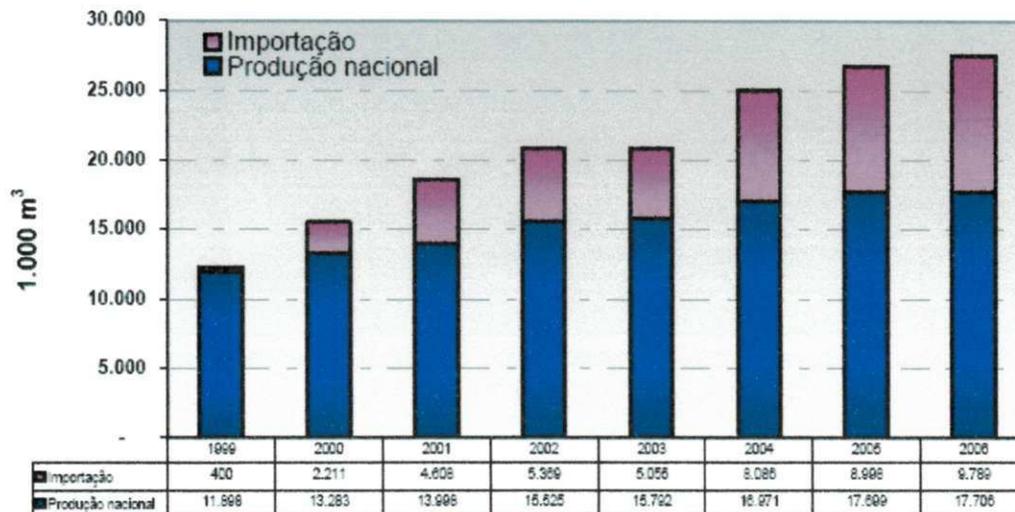


Figura 2. Evolução Anual do Consumo Final de Gás Natural Origem – 1999 - 2006.

Fonte: Barbosa e Silva, 2008.

A oferta interna de energia (OIE) total no Brasil, em 2005, atingiu 218,6 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo), sendo que, deste total, 44,5% correspondem à oferta interna de energia renovável (biomassa e hidrelétricas). Os outros 55,5% do OIE vêm de fontes fósseis e outras não-

renováveis. Entre as fontes não-renováveis, apenas o gás natural apresentou uma expansão (expressiva) na oferta interna. Essa proporção é das mais altas do mundo, contrastando significativamente com a média mundial, de 13,3%, e mais ainda com a média dos países que compõem a Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômicos – OCDE¹, em sua grande maioria países desenvolvidos, de apenas 6%. Contribuíram para esse resultado a redução da demanda de carvão mineral, urânio e seus derivados e pela estabilidade na demanda de derivados de petróleo (www.mme.gov.br, 2007).

2.2 Fundamentos da Tecnologia GTL

A síntese de Fischer-Tropsch é um processo bem fundamentado que consiste na produção de hidrocarboneto de cadeias longas a partir do gás de síntese (mistura CO e H₂) (KHODAKOV et al., 2003; WILHELM et al., 2001).

A tecnologia baseada no processo Fischer-Tropsch têm sido denominada Gas to liquids – GTL. Esta tecnologia representa uma nova trajetória que pode responder às novas exigências do ambiente de seleção na indústria de petróleo e gás (ALMEIDA et al., 2001). A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado da SFT mostrando a produção de combustíveis líquidos a partir do gás natural.



Figura 3. Fluxograma da SFT mostrando a aplicação dos catalisadores Co/MCM-41.

Fonte: Adaptado de SASOL, 2005.

A tecnologia GTL representa assim uma resposta adequada ao novo contexto do mercado internacional de gás natural, que exige maior flexibilidade nos contratos, e menor interdependência entre compradores e vendedores. Alguns dos fatores contribuem para esse interesse: (i) um aumento nas reservas conhecidas de gás; (ii) a necessidade de monetizar reservas de gás natural remotas ou enclavadas; (iii) pressão ambiental para minimizar a ostentação de gás associado; (iv) aperfeiçoamento no custo efetivo na tecnologia de Fischer-Tropsch resultante a partir do desenvolvimento de catalisadores mais ativos e melhoramento de projetos de reatores (VOSLOO, 2001).

Os produtos derivados da tecnologia GTL apresentam dois tipos de vantagens econômicas: i) o custo de transporte é muito menor do que o do gás natural. Este tem poder calorífico (kcal/Nm^3) cerca de 1000 vezes inferior ao do petróleo, o que acarreta não apenas custos elevados para o transporte, mas também exige ativos específicos (gasodutos ou navios metaneiros) para sua exploração; ii) Os produtos produzidos pelas unidades GTL apresentam vantagens ambientais importantes em relação aos produtos tradicionais, já que

são produzidos a partir de um combustível limpo: o gás natural (ALMEIDA et al., 2001).

O interesse real na síntese de Fischer-Tropsch tem crescido em consequência da demanda ambiental, desenvolvimento tecnológico e mudanças nas reservas de combustíveis fósseis (SHI et al., 2005). As regulamentações restritas sobre o enxofre residual nos combustíveis diesel e níveis de emissões de materiais particulados a partir dos veículos a diesel têm despertado recentemente renovados interesse na síntese de Fischer-Tropsch devido a produção de frações de óleo diesel limpo com elevado número de cetana, baixos índices de enxofre e compostos aromáticos usando gás de síntese a partir do gás natural (KHODAKOV et al., 2003; OHTSUKA et al., 2004).

Outros fatores que contribuíram para o desencadear desta tecnologia foram as reservas remotas ou encalhadas consideradas irrecuperáveis, a demanda por flexibilidade no transporte e utilização deste gás, o descontrole no preço da commodity petróleo, as grandes reservas de gás natural no Brasil que não se apresentam com uma forma econômica estabelecida para monetizá-las (CALLARY, 2007). As legislações ambientais emitiram regulamentos mais restritos condenando completamente a queima do gás associado (gás produzido junto com o petróleo) nos flares das áreas de produção devido a geração de gases de efeito estufa (LIRA et al., 2008).

A princípio, o gás de síntese pode ser obtido a partir do gás natural, da nafta, do óleo residual, do coque do petróleo e do carvão. Entretanto, no contexto das aplicações GTL, o gás natural, especificamente, por ser um produto de baixo valor e ser puro, é predominante, se não for o único, produto de interesse (WILHELM et al., 2001). As moléculas do gás são quimicamente transformadas para formar produtos que podem ser diretamente consumidos como combustíveis, por exemplo, diesel, ou produtos especiais, como os produtos GLP, lubrificantes.

A produção do gás de síntese requer mais da metade (60%) dos investimentos do custo total do complexo (planta), o que explica o grande

esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão. O processo de gaseificação é altamente endotérmico, e uma alta energia de entrada é requerida. Em termos de fontes de carbono utilizado, estas devem ser abundantes e de baixo custo. O processo de gaseificação do metano é muito mais eficiente do que o do carvão, devido o carvão ter menos teor de hidrogênio que o metano (DRY, 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 álcoois (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, as pesquisas realizadas e o 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., 2001).

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. Os processos de conversão indireta são caracterizados por ser dividido em três etapas:

- Geração do gás de síntese
- Conversão do gás de síntese
- Hidroprocessamento

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas, individualmente otimizadas, e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado, passando a ser um interessante desafio a obtenção de metodologias

combinando essas três etapas de forma que se obtenham custos efetivos mais baixos. Para se fazer a tecnologia GTL mais competitiva, o desafio vai além da otimização dos aspectos conhecidos desta tecnologia, mas inclui também aspectos que ainda não são comercializados e que talvez ainda compreendam os primeiros estágios desse desenvolvimento (VOSLOO, 2001).

2.3 O Papel da Petrobras no Programa Brasileiro de GTL

No âmbito nacional, são vários os fatores de atração à tecnologia de transformação de hidrocarbonetos gasosos em líquidos. Existem reservas de gás natural no Brasil que ainda não se apresentam com uma forma econômica estabelecida para monetizá-las. As reservas "offshore" de gás das Bacias de Campos e de Santos, bem como as reservas de gás do Espírito Santo ainda estão entre esses casos. Agreguem-se a esses volumes as reservas "onshore" de gás na Bacia Sedimentar do Rio Amazonas, ao norte do país, e também as reservas "offshore", espalhadas pelo litoral do nordeste. Para qualquer dessas situações, a implantação de projetos voltados para produtos GTL seria impulsionador da tecnologia no país, abrindo caminho para geração de produtos ambientalmente limpos e para monetização de campos de gás natural "offshore"(CALLARI, 2007).

O gás natural, que é normalmente produzido com os líquidos de petróleo, tem alto percentual de queima direta nos flares das áreas de produção, por volta de 20% da produção nacional líquida. Esta queima ocorre devido à inviabilidade econômica de construção de uma infra-estrutura para o escoamento do gás produzido. Como as restrições ambientais à queima de gás associado têm aumentado de forma significativa, pela geração de gases de efeito estufa, faz-se necessária a implantação de uma nova forma de aproveitamento deste gás (CALLARI, 2007).

As pesquisas em torno da tecnologia GTL no Brasil começaram em 1997. Chegou-se a pensar na construção de uma planta GTL para melhor

aproveitar o GN de Urucu (AM), antes da definição do transporte do insumo até Manaus por meio de um gasoduto. Além disso, a estatal iniciou em 2002 a construção de uma planta piloto voltada à produção de diesel em São Mateus do Sul (PR). Como resultado a companhia protocolou em 2004 o pedido de patente para um catalisador GTL no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

Até 2011, a Petrobras planeja ingressar no restrito grupo de empresas que dominam a tecnologia de transformação do gás natural em derivados de petróleo, denominada gas-to-liquid (GTL). Livres de enxofre e particulados, ou seja, mais limpos, os combustíveis sintéticos resultantes do processo terão grande aceitação nos mercados externo e interno num curto prazo, dada a crescente restrição ambiental em torno da emissão de poluentes em centros urbanos. Além disso, o gás de síntese resultante da reforma do gás natural também viabiliza a produção de insumos petroquímicos, como a nafta.

O diesel GTL é mais caro do que o diesel obtido a partir do refino de petróleo. No entanto, tem uma qualidade que o diesel do refino não alcança, mesmo com uma série de processos adicionais (BOSCO, 2004)

Há dois anos, a Petrobras criou o grupo de trabalho Célula GTL, instalado no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), para desenvolver um projeto básico de planta GTL com o objetivo de permitir o domínio do processo de transformação do gás natural e, ao mesmo tempo, desenvolver uma tecnologia própria da Petrobras (BOSCO, 2006).

Além de atender às exigências ambientais, a Petrobras tem planos para instalar plantas de GTL em plataformas "off-shore". A proposta viabiliza a monetização das reservas de gás natural em campos associados, evitando a queima do gás e convertendo o insumo em combustíveis líquidos. A aquisição da planta GTL permitirá, também, que a estatal obtenha a tecnologia de conversão da biomassa, denominada biomass-to-liquid (BTL). Ambos os processos são considerados o próximo passo no futuro dos combustíveis (www.gasnet.com.br, 2006).

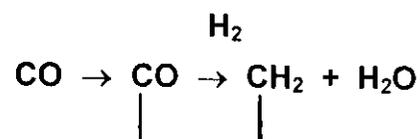
2.4 Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

A descrição de um mecanismo específico para uma reação complexa como a síntese de Fischer-Tropsch não é fácil. Ao contrário de muitas reações, a síntese de Fischer-Tropsch converte dois dos mais simples compostos, H_2 e CO , em um complexo arranjo de produtos, consistindo predominantemente de alcenos e alcanos, mas também de uma variedade de compostos menores, incluindo uma faixa de compostos oxigenados (DAVIS, 2001). A cadeia da reação de Fischer-Tropsch é muito complexa e a seletividade depende da taxa de reação para muitas reações (STORSAETER et al., 2005).

A reação de Fischer-Tropsch produz um amplo espectro de hidrocarbonetos e produtos oxigenados cuja formação pode estar controlada por fatores cinéticos e mecanísticos. Nas últimas décadas muitos estudos sobre a síntese de Fischer-Tropsch tem focalizado a dependência do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos (PATZLAFF et al., 1999). A cinética intrínseca característica da SFT é um crescimento gradual da cadeia de modo semelhante a uma polimerização de grupos $-CH_2-$ sobre a superfície do catalisador. Isto é válido independentemente dos produtos que são formados, parafinas, olefinas ou compostos oxigenados (ADESINA, 1996).

O mecanismo de reação consiste de uma polimerização que leva a uma distribuição de produtos com diferentes pesos moleculares chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade desde gases até ceras. Um aspecto comum a todos os mecanismos propostos é que o crescimento da cadeia ocorre por etapas como apresentado na Figura 4. Desta forma, supõe-se que os blocos construtores ou monômeros são as unidades $-CH_2-$ as quais são quimissorvidas na superfície do catalisador (DAVIS, 2001; SHI et al., 2005).

Início:



Crescimento e terminação da cadeia:

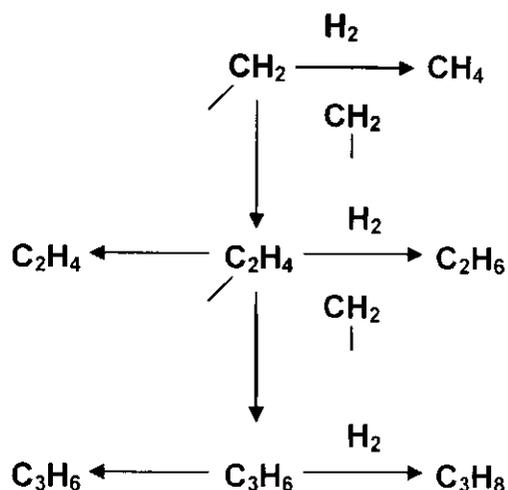


Figura 4. Representação esquemática do crescimento e terminação da cadeia de hidrocarbonetos.

Fonte: Marchetti, 2006.

Como podemos observar na Figura 4, a primeira unidade de $-\text{CH}_2-$ pode reagir com H_2 para produzir CH_4 que se dissolve em outra espécie de CH_2 para produzir C_2H_4 adsorvido. O C_2H_4 tem três opções: desorve para produzir eteno ou hidrogena-se para produzir etano, tendo assim a probabilidade de terminação; e por fim, pode unir-se a outra unidade $-\text{CH}_2-$ para produzir $-\text{C}_3\text{H}_6-$ adsorvido, indicando a probabilidade de crescimento da cadeia (α) (STORSAETER et al., 2005).

Independente das condições de reação FT sempre produz uma ampla gama de produtos. O CH_4 (produto indesejado) pode variar desde 1% até 100%. Em outro extremo as graxas podem variar desde 0 a 70%. Os produtos com números intermediários de carbono não pode superar 18% para C_2 , 16% para o C_3 , 42% para (gasolina + nafta) e 20% para diesel. As distribuições de hidrocarbonetos podem variar combinando:

- A temperatura de operação
- O tipo de catalisador
- A quantidade e tipo de promotor com que se dopa o catalisador
- A composição da corrente de alimentação
- A pressão de operação
- O tipo de reator

O tipo de distribuição de pesos moleculares foi demonstrado por SCHULTZ (1935), para reações de policondensação, e por FLORY (1936), para polimerizações via radicais livres. A combinação destas duas abordagens veio a ser conhecida como função de distribuição S-F. Alguns anos depois, FRIEDEL e ANDERSON (1950) aplicaram esta abordagem especificamente para a Síntese de Fischer-Tropsch, e os resultados foram descritos pela distribuição de S-F. A função passou a ser denominada de função de distribuição A-S-F, sendo dada pela expressão:

$$\ln (W_n/n) = n \ln \alpha + \ln ((1 - \alpha^2)/\alpha) \quad (1)$$

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.

FRIEDEL e ANDERSON (1950) analisaram a distribuição de produtos de um grande número de corridas de SFT usando diferentes catalisadores em reatores de leito fixo. Eles descobriram que a curva de $\ln (W_n/n)$ contra o número de carbonos n produz uma linha reta sobre uma grande faixa de produtos. Mostrando que a probabilidade de crescimento da cadeia α era essencialmente constante. A maioria dos mecanismos assume que a unidade monômera tem a mesma massa independente do local onde ela é inserida na cadeia.

Para aperfeiçoar a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de FT é necessária uma mudança na distribuição de ASF. Uma forma de se fazer essa modificação é pela redução de formação de hidrocarbonetos pesados, por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando o aumento da cadeia de carbono, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (SAPAG et al., 2001).

É evidente que, se a equação 1, para o comportamento de distribuição dos produtos for obedecida, os valores de α calculados a partir da inclinação (que é igual à $\ln\alpha$) devem ser consistentes com aqueles obtidos da interseção com o eixo Y ($\ln(1-\alpha)^2/\alpha$) (DRY, 1990).

A Figura 5 mostra como a distribuição dos produtos varia com o fator de probabilidade de crescimento de cadeia (α). Observa-se que, conforme α se aproxima da unidade, o produto obtido consiste principalmente de graxas e a síntese de hidrocarbonetos leves é minimizada. A maioria das distribuições de produtos experimentalmente observadas segue a distribuição ASF. Para se obter vantagem comercial deste mecanismo de polimerização devem-se buscar dois pontos:

- (1) Desenvolver catalisadores que permitam a operação em altos valores de α ($\alpha > 0,9$) e em condições brandas (temperaturas baixas).
- (2) Desenvolver catalisadores que não sigam a distribuição ASF.

A maior vantagem em se trabalhar com altos valores de α é a minimização da formação de metano. As graxas obtidas são, posteriormente, hidrocraqueadas para formar gasolina ou diesel. O segundo ponto, ou seja, o desenvolvimento de catalisadores que não obedeçam a distribuição ASF, tem sido, até agora, direcionado para catalisadores que forneçam hidrocarbonetos com altas seletividades para C_2-C_4 (DRY, 1996).

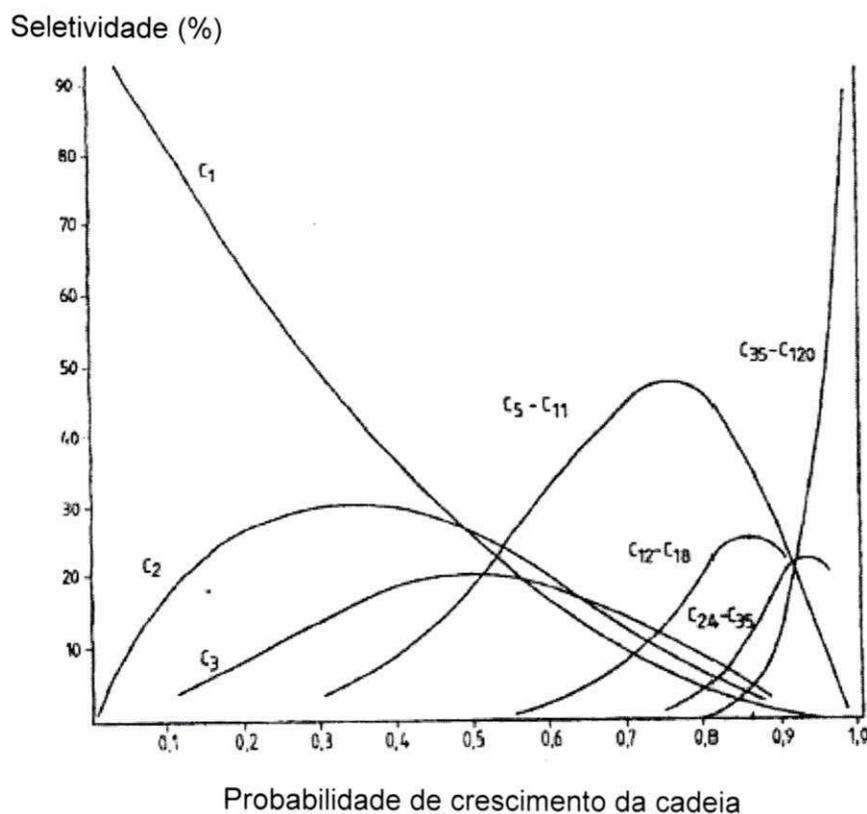


Figura 5. Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomos de C) calculada a partir da equação ASF em função de α .

Fonte: Marchetti, 2006.

Diversos estudos sobre SFT mostram que a equação de ASF pode ser usada para calcular proporções de metano, gasolina, diesel e parafinas pesadas (ceras) que serão produzidos em uma reação de FT. As maiores seletividades atingidas pela SFT são, em percentagens mássicas, metano 100%, etileno 30%, olefinas de C_2 - C_4 56%, gasolina 48% (WENDER, 1996) e diesel 25% (DRY, 1996). Dentre os produtos da SFT, como os obtidos no processo da SASOL incluem-se uma ampla faixa de hidrocarbonetos juntamente com diversos compostos oxigenados, necessitando de um número considerável de etapas para separação e purificação.

Para compreender completamente os mecanismos da reação da síntese de Fischer-Tropsch é importante compreender como as parafinas e olefinas são formadas. Se forem produtos de reação secundária, a pergunta a ser respondida é como e sob que circunstâncias são produzidas. Por outro lado, se foram produtos preliminares da reação da síntese de Fischer-Tropsch,

então é necessário para todo esquema de mecanismo proposto incluir um caminho para formação de parafinas e olefinas ramificadas (SHI et al., 2005).

Alguns mecanismos são propostos na literatura podendo-se destacar o mecanismo de carbetos, o mecanismo de hidroxicarbeno e o mecanismo de inserção de CO.

2.4.1 Mecanismo de Carbetos

O mecanismo de Carbetos envolve a dissociação da ligação CO, seguida da hidrogenação dos átomos de carbono à metano. O oxigênio adsorvido é removido da superfície como CO₂ pela reação com outra molécula de CO, ou é hidrogenado formando água. O mecanismo prossegue via inserção de uma espécie M-CH_x, na ligação metal-carbono de uma outra espécie M-CH_x (SHI et al., 2005).

O mecanismo foi proposto, primeiramente, por Fischer e Tropsch, em 1926, e na sua proposta a síntese procede via hidrogenação de carbetos superficiais a grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam a espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação.

Existe um número considerável de experimentos dando suporte ao mecanismo dos carbetos, entretanto, eles apresentam restrições. A principal limitação do mecanismo de carbetos é a não inclusão da formação dos produtos oxigenados que são também obtidos em quantidades significativas.

Visando explicar a formação dos oxigenados, surgiu a proposta do mecanismo de inserção do CO na ligação metal-carbono, durante o processo de crescimento da cadeia de hidrocarbonetos. Como conclusão, pode-se dizer que embora o mecanismo via carbetos seja bem suportado experimentalmente, este não pode explicar, por completo, o amplo espectro de produtos observado e, portanto, não parece ser o único mecanismo para este processo.

2.4.2 Mecanismo de Hidroxicarbeno

No mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia procede via uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas com a eliminação de água. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido, não dissociado, à uma espécie enol, seguida de uma desidratação e dessorção de um hidrocarboneto e metano. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio (DAVIS, 2001; SHI et al., 2005).

Este mecanismo fornece uma via alternativa à formação de produtos via dissociação do CO, presente em certos catalisadores de metais de transição. A maior evidência que dá suporte a este mecanismo são os vários estudos utilizando álcoois na corrente de alimentação que revelam a possibilidade dos intermediários oxigenados serem incorporados ao crescimento da cadeia hidrocarbônica. Entretanto, um dos maiores problemas associados a esta proposta é a interação das duas espécies hidroxicarbenos, que tem seus carbonos eletrofilicos interagindo para formar uma ligação C-C. Deste modo, enquanto a reação dos grupos metilênicos é bem conhecida e, portanto, reforça o mecanismo via carbetos, o mecanismo para a auto-condensação dos dois intermediários eletrofilicos hidroxicarbenos não é óbvio (DAVIS, 2001; SHI et al., 2005).

2.4.3 Mecanismo de Inserção de CO

A inserção do CO, baseada na carbonila metálica como intermediário superficial, foi proposta inicialmente por PICHLER e SCHULTZ e surgiu, como dito anteriormente, para explicar a formação dos oxigenados no mecanismo via

carbetos. O mecanismo envolve a inserção de um grupo carbonila em uma ligação metal-alquil (DAVIS, 2001; SHI et al., 2005).

Para que a reação de acoplamento de C-C tenha lugar, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. Este mecanismo é baseado em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch. E, explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos (DAVIS, 2001; SHI et al., 2005).

Os mecanismos comentados (carbetos, hidroxicarbenos e inserção de CO) têm, em comum, o fato de que todos eles envolvem um único intermediário ativo no crescimento da cadeia: CH_2 , CO e CHOH, respectivamente. Tais propostas são, portanto, limitadas e encontram problemas na tentativa de explicar a completa distribuição de produtos observados na síntese de FT (DAVIS, 2001; SHI et al., 2005).

2.5 Catalisadores Metálicos Empregados na Reação de Fischer-Tropsch

O desempenho (atividade e/ou seletividade) definitivo de um catalisador é determinado pela interação de vários processos físicos e químicos envolvidos na formulação (ADESINA, 1996).

O elemento chave na melhoria dos processos FT é o desenvolvimento de catalisadores ativos com alta seletividade a graxas. No processo de escolha do catalisador as dúvidas e opções tecnológicas são menos numerosas. Existem basicamente quatro tipos de catalisadores mais utilizados como fase ativa na síntese de FT capazes de produzir hidrocarbonetos de alto peso

molecular, os de ferro, de cobalto, de níquel e os de rutênio, cada um tendo suas vantagens e desvantagens (KHODAKOV et al., 2002).

O catalisador metálico ativo de FT é responsável pelo crescimento da cadeia direta primária de hidrocarbonetos, o qual sofre uma adicional reestruturação dos sítios ácidos para produzir hidrocarbonetos mais ramificados e aromáticos (e conseqüente com maior índice de octanagem) de cadeias limitadas em comprimento (BESSEL, 1995).

Dois catalisadores, baseados em ferro e cobalto, têm sido largamente utilizados na síntese de FT. Tanto cobalto como ferro são ótimos para a alta produção de hidrocarbonetos, sendo que a principal diferença entre eles é a formação de produtos contendo oxigênio (BIARDI e BALDI, 1999). Contudo, é geralmente aceito que muitos metais do Grupo VIII têm mensurável atividade de hidrogenação de CO de característica peculiar na distribuição de produtos (ADESINA, 1996).

De forma geral, a grande diferença entre os dois tipos de catalisadores é que o cobalto é menos tolerante ao enxofre do que o ferro, ou seja, ele é menos indicado para plantas que utilizam insumos mais pesados, como o carvão, por exemplo, (SCHULZ, 1999).

Os catalisadores de cobalto não têm influência na atividade água-gás (reação de "shift"), portanto, o gás de alimentação deve ter uma razão H_2/CO de aproximadamente 2,0 – 2,3. Catalisadores baseados em ferro têm uma significativa atividade no sistema água-gás, tanto que uma razão bem pequena de H_2/CO no gás de alimentação pode ser utilizada. Observa-se, então, que catalisadores de ferro são mais adequados quando o gás de síntese tem uma baixa razão H_2/CO (0,5 – 1,3), típica daquele gás produzido a partir do álcool, e o catalisador de cobalto é mais indicado para razões altas de H_2/CO , típica do gás de síntese produzido a partir do gás natural, ou seja, o cobalto é o metal-ativo preferido de FT para conversão de gás natural derivado de gases de síntese, por causa da baixa atividade de troca água-gás e da pronta disponibilidade (BESSEL, 1995; BIARDI e BALDI, 1999).

Com o cobalto, a seletividade é fortemente dependente das pressões parciais de CO e H₂, em particular, uma pressão parcial altamente suficiente de CO, comparado ao leito do catalisador, deve ser mantida para que evite a formação excessiva de metano (SCHULZ, 1999).

Além disso, os catalisadores de ferro são mais baratos que os de cobalto, podendo ser utilizados em plantas que aproveitem volumes menores de gás, ou seja, que tenham uma escala mais reduzida, como por exemplo, na utilização do gás associado (DRY, 1996). Uma grande desvantagem do ferro é de apresentarem maior desativação por oxidação e por deposição de coque, além de ser mais seletivo a olefinas. Os novos processos utilizando catalisadores de cobalto possuem uma maior eficiência na conversão com menor produção de gases (metano e etano) e maior vida útil do catalisador (4 anos comparado a 4-8 semanas com os catalisadores de ferro) (RODRIGUES e BOMTEMPO, 2005).

O níquel é um catalisador de hidrogenação muito ativo. Em temperaturas de reação altas ocorre maior formação de metano. O que durante o processo de obtenção de combustíveis líquidos não interessante fazendo com que o níquel fique inadequado (ADESINA, 1996; DRY, 2004). Cobalto, rutênio e ferro são catalisadores mais efetivos. Desses três, rutênio é muito ativo, trabalhando em baixas temperaturas de reação (≈ 100 °C) produz produtos de elevado peso molecular (na ordem de 10^6 g/mol), mas muito caro e não há uma relativa abundância de rutênio o que o exclui das aplicações industriais em larga escala (MARTINEZ et al., 2003). Já existem estudos para a fabricação de catalisadores compostos de cobalto e rutênio, onde a alteração de composição altera significativamente o tipo de produto obtido (RODRIGUES e BOMTEMPO, 2005; SCHULZ, 1999).

Os catalisadores a base de rutênio e o cobalto apresentam uma maior seletividade para hidrocarbonetos pesados e olefinas, além de sofrerem um menor grau de desativação quando comparados ao ferro (MENDES, 2000).

2.6 Emprego de Suportes para Catalisadores Metálicos na Reação de Fischer-Tropsch

Um catalisador industrial normalmente deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo considerado e à natureza do substrato, resistente ao atrito, pouco friável, possuir longa atividade e ser de fácil regeneração. Dos catalisadores existentes, apenas uma pequena parte é constituída de uma substância pura. A maioria, porém, têm na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade (CIOLA, 1981).

Vários estudos da literatura fornecem evidências de que o suporte pode influenciar a atividade e a seletividade da reação de Fischer-Tropsch (BOND, 1982; BARTHOLOMEW e REUEL, 1984; SCHULZ, 1999).

A escolha de um suporte para um catalisador F-T é ditada por considerações severas, incluindo basicidade, efeito de dispersão, modificação eletrônica e interação entre o metal e o suporte (SNEL, 1987 APUD ADESINA, 1996). Os suportes mais usados para catalisadores de Fischer-Tropsch são: sílica, alumina, titânia, magnésia, zircônia, zeólitas e peneiras mesoporosas tipo HMS, MCM – 41 e AI – MCM - 41 (ADESINA, 1996).

Devido a sua alta atividade e vida longa, os catalisadores de FT baseados em cobalto são normalmente os catalisadores escolhidos para a conversão do gás de síntese em combustível líquido.

KRAUM e BAERNS (1999) mostraram que o cobalto é o metal que permite obter uma distribuição mais ampla de hidrocarbonetos na síntese de FT. Os catalisadores de cobalto são normalmente suportados em sílica, alumina, zircônio e cério. Um pré-requisito para a alta atividade de catalisadores de cobalto é a alta dispersão das partículas metálicas de cobalto sobre o suporte. Isto acontece pela deposição de um sal de cobalto na superfície do suporte, como na sílica e alumina, com subsequente redução do

cobalto ao estado metálico (SAIB et al., 2002; DUVENHAGEN e COVILLE 1997).

Os materiais denominados M41S (Mobil 41 Synthesis) possuem uma estrutura de mesoporos regulares na faixa de 2 a 4 nm, cujo tamanho depende da extensão da cadeia alquil do direcionador orgânico e um adequado ajuste no procedimento de preparação (BIZ e OCCELLI, 1998). Estes materiais possuem propriedades físicas interessantes que os tornam potencialmente atrativos para suportes ou catalisadores. Eles, normalmente, têm uma alta área específica de, aproximadamente, 1000 m²/g e um tamanho de poro uniforme.

A sílica mesoporosa hexagonal (HMS) é sintetizada por meio de uma rota via ligação de hidrogênio entre amina primária neutra e um precursor inorgânico neutro. Ela é distinguida da MCM-41 devido à parede de poro mais fina, domínios menores com canais mais curtos e mesoporosidade mais elevada. Estas características da HMS podem prover canais de transporte mais eficientes para o acesso de reagentes aos sítios ativos e mais canais de difusão para a remoção de produtos que o seu análogo MCM-41. Contudo, a aplicação destes materiais como suporte de cobalto para a reação de hidrogenação de CO ainda é pouco reportada na literatura (YIN et al., 2001).

JACOBS et al. (2002) estudaram o efeito do suporte, da quantidade de metal e dos promotores na redutibilidade de catalisadores de cobalto na síntese de FT. As técnicas de caracterização utilizadas foram Redução a Temperatura Programada (RTP) e quimissorção de H₂ combinadas com medidas de reoxidação. Diferentes suportes tais como: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ e ZrO₂ e uma variedade de promotores, incluindo metais nobres e catiônicos, foram estudados. Significantes interações do suporte na redução de óxidos de cobalto foram observadas, seguindo a ordem: Al₂O₃> TiO₂>SiO₂. A adição de rutênio ou platina como promotores mostraram o mesmo efeito catalítico, decrescendo a temperatura de redução das espécies de óxidos de cobalto e das espécies de cobalto quando uma significativa interação superficial com o suporte está presente. A adição de rênio interferiu, principalmente, na redução das espécies de cobalto interagindo com o suporte. Para catalisadores reduzidos na mesma temperatura, um leve decréscimo no tamanho das

partículas (“clusters”) foi observado, com a promoção de metais nobres, indicando que o promotor auxiliou na redução de pequenas espécies de cobalto que interagem com o suporte. Por outro lado, a adição de óxidos de metais não-nobres, como B, La, Zr e K, alteraram a temperatura de redução de espécies de cobalto para valores mais altos, resultando em um decréscimo na porcentagem de cobalto reduzida. Os suportes Al_2O_3 e SiO_2 , modificados com Zr, melhoraram a dispersão do cobalto na superfície. O aumento da quantidade de cobalto resultou em uma melhora na porcentagem de redução.

No estudo da catálise, o preparo dos catalisadores é uma das etapas mais importantes. Geralmente, este preparo requer etapas como impregnação, calcinação e redução. Após a redução, o catalisador torna-se ativo para as reações. Entretanto, é durante a etapa de calcinação que são formadas as espécies óxidas precursoras dos futuros sítios ativos para as reações. Estas espécies precursoras influenciam diretamente a redutibilidade dos catalisadores e afetam suas propriedades catalíticas (atividade, seletividade, estabilidade). A natureza e a quantidade das espécies precursoras presentes irão depender do tipo de suporte empregado, do método utilizado no preparo, do precursor metálico empregado e do teor metálico presente (MENDES, 2000).

O projeto de catalisadores utiliza várias técnicas de preparação, entretanto, existe uma preocupação constante em produzir uma fase de cobalto altamente dispersa em um suporte de grandes poros. Um ponto de interesse que vem crescendo é a influência do suporte na taxa e na distribuição dos produtos durante a reação (BORODKO e SOMORJAI, 1999).

Os catalisadores bifuncionais compostos de um metal ativo de FT e de um suporte têm despertado interesse em tais processos para superar a típica não seletiva distribuição de produtos (Anderson-Schulz-Flory) surgindo a partir de um catalisador convencional de FT, e proporcionar gasolinas de melhores índices de octanagem (BESSEL, 1995).

2.7 Peneira Molecular

A Zeólita foi descoberta em 1756 pelo cientista sueco Cronsted quando um mineral de silicato não identificado, sob aquecimento, parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo com liberação de vapor de água. A origem da palavra deriva do grego "zeo" (ebulir) e "lithos" (pedra que ferve) (ZHAO et al., 1996).

Seguindo-se cerca de dois séculos de trabalho científico acumulado, surge o termo peneira molecular em 1932, atribuído pelo pesquisador McBain, quando encontrou na chabazita, um mineral, a propriedade de adsorção seletiva a moléculas menores que 5Å de diâmetro. O sucesso dos aluminossilicatos cristalinos sintéticos, em particular, a descoberta da nova família de aluminofosfato e silícioaluminofosfato, fez o conceito de zeólita e peneiras moleculares mais confusos (ZHAO et al., 1996). As zeólitas são peneiras moleculares, ou seja, zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com propriedade de peneira molecular.

Os materiais porosos têm sido estudados com consideradas aplicações técnicas como catalisadores e suportes de catalisadores. De acordo com as definições da IUPAC os materiais porosos são divididos em três classes: microporosa (tamanho de poro < 2nm), mesoporoso (2-50nm) e macroporoso (>50nm) (TAGUCHI e SCHÜTH, 2005). As Zeólitas são os materiais microporosos mais extensivamente investigados e os materiais mesoporosos da família de M41S podem ser considerados como a classe mais proeminente dos sólidos mesoporosos desde sua descoberta em 1992 (LU e SCHÜTH, 2005).

Estes materiais são formados em condições severas: altas temperaturas e pressões, o que acelera os processos de cristalização e aumenta ainda mais o acúmulo de água. Entretanto, é preciso estabilizar os canais e cavidades desses minerais, pois, de outra forma, a pressão acabaria por destruir a rede porosa em formação. A água também auxilia na

estabilização, que se incorpora aos sólidos e preenche os canais, na maioria das vezes na forma de soluções salinas ou alcalinas. Além disso, ligações Si-O-Si e Si-O-Al são hidrolisadas e reformadas (BARRER, 1982).

A incorporação de água em minerais pode somente estabilizar uma estrutura porosa ou controlar as dimensões dos poros formados. Neste último caso, o sólido resultante apresenta uma variação muito pequena de diâmetros de poros, isto é, os poros são de dimensões homogêneas. As zeólitas apresentam poros com aberturas de até 20 Å e, por isso, são chamados microporosos (MASCARENHAS et al., 2001).

A procura por métodos de síntese que gerassem estruturas com funcionalidades diversas dos materiais naturais, impôs novos enfoques à síntese em laboratório. No início das pesquisas percebeu-se que não somente os cátions alcalinos e alcalinos terrosos eram espécies direcionadoras de estruturas, como ocorre nas zeólitas naturais, mas também aminas e cátions alquilamônio quaternários podem apresentar esta propriedade de direcionamento. Isso possibilitou a diminuição no teor de alumínio nas peneiras moleculares e favoreceu o aparecimento de diversas composições diferentes daquela de aluminossilicato (MASCARENHAS et al., 2001).

Atualmente a família das peneiras moleculares abriga aluminofosfatos, metaloaluminofosfatos, silicoaluminofosfatos, germanatos, estanatos, metalossilicatos, aluminogermanatos e muitas outras composições.

Em pouco tempo foi reconhecido que os processos intrazeolíticos, altamente seletivos, deveriam estar disponíveis para espécies de maiores dimensões moleculares. Até então, final da década de 1940, início da década de 1950, a zeólita com maior diâmetro era o zeólito Y, análogo sintético da faujasita, portanto com limitação de 8Å. Desde então, os esforços de pesquisa na área foram devotados à síntese de peneiras moleculares com maiores dimensões de poros. A existência desses materiais permitiria o maior aproveitamento do petróleo, uma vez que o chamado "fundo do barril", isto é, a fração do óleo composta de moléculas mais longas e mais ramificadas, são rejeitadas pela falta de um catalisador de craqueamento que o transforme em

gasolina e outros produtos petroquímicos. Atualmente, peneiras moleculares podem ser preparadas com diâmetros de poros variando de 3 a 100 Å de diâmetro.

Foi somente em 1992 que peneiras moleculares com poros realmente maiores foram sintetizadas. Essa família de peneiras moleculares mesoporosas ficou conhecida como M41S e é composta por três membros: MCM-41 (Mobil Composition of Matter), MCM-48 e MCM-50 (BECK et al, 1992). Após a descoberta da MCM-41, o interesse da pesquisa focalizou nos seguintes assuntos: (1) caracterização; (2) mecanismo de formação; (3) a síntese de novos materiais baseado na idéia da MCM-41; (4) controle da morfologia; (5) aplicações técnicas da MCM-41 relacionadas a materiais mesoporosos (CIESLAS e SCHÜTH, 1999).

2.7.1 MCM-41

A primeira síntese de material mesoporoso foi descrito na literatura em 1969. Porém, devido à carência de análises, o notável aspecto destes produtos não foi reconhecido. Ainda no final dos anos oitenta, YANAGISAWA et al. (1990) relataram a síntese de materiais mesoporosos com uma estreita distribuição de tamanho de poros e grande área superficial específica. Estes sólidos foram preparados a partir da kanemita, um polissilicato hidratado lamelar, onde os íons de sódio (Na^+) são trocados por cátions de surfactante catiônico do tipo alquiltrimetilamônio. Durante este processo, as camadas de silicato da kanemita, pouco polimerizadas e altamente flexíveis condensam para formar um arranjo hexagonal de mesoporos, Figura 6. Estes materiais são conhecidos como FSM-16 (INAGAKI et al., 1993).

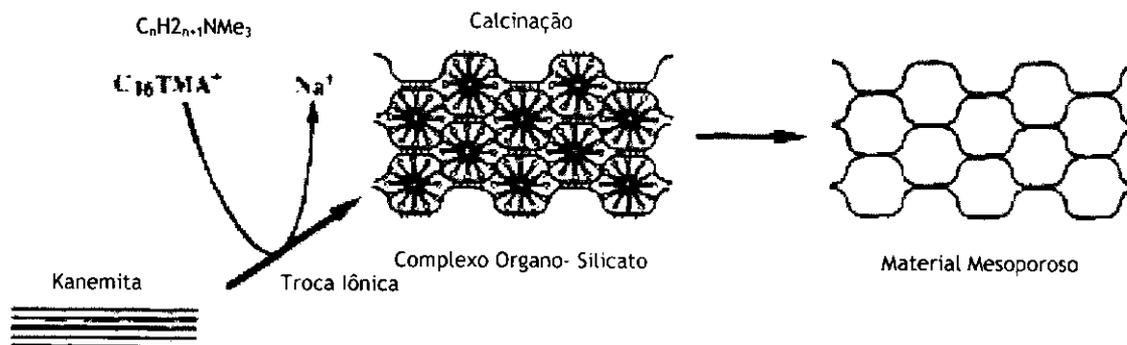


Figura 6. Rota de formação de materiais mesoporosos a partir da kanemita.

Fonte: CHEN et al, 1995.

Em 1992, materiais similares foram obtidos por cientistas da Mobil Oil Corporation que descobriram novos tipos de sílica, os quais foram chamados de família M41S, abrindo assim, um campo de pesquisas (TAGUCHI e SCHÜTH, 2005). As peneiras moleculares mesoporosas (MMS), MCM-41, MCM-48 e MCM-50, são materiais policristalinos com áreas superficiais de até $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, caracterizados por poros aproximadamente cilíndricos abrangendo a faixa de 15 a 120Å de diâmetro, com pequena distribuição de tamanhos. Estes poros são organizados em arranjos periódicos que frequentemente imitam as fases líquidas cristalinas exibidas por surfactantes (direcionador).

A organização desses direcionadores é mais complexa do que aquela observada para as moléculas simples usadas nas sínteses das zeólitas. Os materiais M41S foram obtidos a partir do tratamento hidrotérmico de uma mistura composta de silicato tetrametilamônio/silica precipitada, alumina e de uma mistura de hidróxido e cloreto de hexadeciltrimetilamônio, como $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+OH/Cl$ (aproximadamente 30% de hidróxido). O produto recuperado, mais tarde designado MCM-41, apresentava um arranjo hexagonal regular de mesoporos uniformes com diâmetro em torno de 4 nm e área de BET de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, Figura 7a. Neste mesmo trabalho, os autores fizeram comentários da possibilidade de síntese de outras estruturas mesoporosas, que mais tarde foram sintetizadas e identificadas como MCM-48 (cúbica) Figura 7b, MCM-50 (lamelar) Figura 7c (BECK et al., 1992).

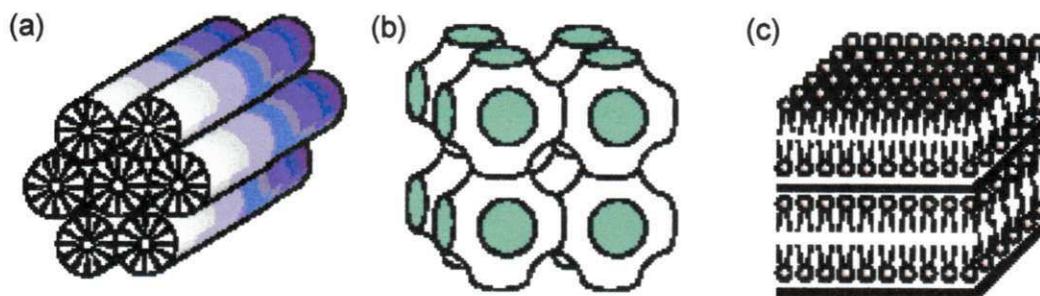


Figura 7. Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. (a) hexagonal (MCM-41); (b) cúbica (MCM-48); (c) lamelar (MCM-50) e seus respectivos difratogramas.

Fonte: BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992.

A estrutura MCM-41 (Figura 7a) é a mais estudada desde a descoberta da família M41S devido à facilidade de sua síntese quando comparada com a MCM-48. Com simetria hexagonal $P6mm$ (MCM-41) mostrou crescente arranjo hexagonal formadas por tubos de sílica de poros unidimensional com distribuição de tamanho de poros estreitos bem definidos. Estes materiais não apresentam um ordenamento à curta distância, ou seja, as paredes dos tubos são formadas por sílica amorfa.

A MCM-48 (Figura 7b) com simetria cúbica $Im3d$ apresenta uma estrutura tridimensional com sistema de poros que não se interseccionam e que estão dispostos nas direções $[1\ 1\ 1]$ e $[1\ 0\ 0]$ (KRESGE et al., 1992). De acordo com ALFREDSSON e ANDERSON (1996), utilizando microscopia eletrônica de transmissão, as partículas da MCM-48 têm a forma de um octaedro truncado, mas não são poliedros perfeitos. As áreas superficiais específicas e a estabilidade térmica são similares a MCM-41.

E, a MCM-50 (Figura 7c) com fase lamelar, pode ser representada por folhas ou bicamadas de moléculas de surfactantes intercaladas com camadas de silicatos. As cabeças hidrofílicas do surfactante estão direcionadas para a interface e a remoção para do agente direcionador (quando calcinada) resulta

no colapso da estrutura e na perda da porosidade. (BIZ e OCCELLI, 1998; TAGUCHI e SCHÜTH, 2005).

Os materiais da família M41S apresentam picos de difração típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo, em torno de 2θ igual a 2 e demais reflexões com intensidade muito menor e normalmente abaixo de 10° . Esses materiais possuem estruturas altamente periódicas e têm organização à curta distância, da ordem das distâncias das ligações e, à longa distância, apesar de mostrarem regularidade no empacotamento dos canais, as paredes são amorfas, já que os átomos que constituem o esqueleto inorgânico não possuem uma distribuição espacial regular e, portanto não são classificados como zeólitas, pois estes cristalizam quando da sua formação (ON et al., 2001).

Um dos desafios na síntese de materiais do tipo M41S é a obtenção de amostras que sejam estáveis em condições hidrotérmicas. RYOO e JUN (1997) relataram que estes materiais possuem alta estabilidade térmica e hidrotérmica em ar e oxigênio contendo vapor de água. Entretanto, apresenta baixa estabilidade hidrotérmica na água e em soluções aquosas. CHEN et al. (1997) relataram que a sílica pura (MCM-41) poderia ser aquecida a 1123 K antes de promover o início do colapso da estrutura. KIM et al. (1995) relataram que a estrutura mesoporosa construída com uma estrutura de sílica pura era estável no fluxo de vapor de 100% sob a pressão atmosférica e temperatura de 770 K. Ao contrário, tal estabilidade no ar, no O_2 , e no vapor em altas temperaturas, pode provocar perda na estrutura do MCM-41 durante aquecimento da solução aquosa ou a exposição à umidade em condições ambiente por um tempo prolongado. A perda estrutural envolveu a hidrólise da sílica na água e em soluções aquosas. Com isso, torna-se importante melhorar a estabilidade hidrotérmica da MCM-41, visto que as aplicações como, troca de cátions, suportes de metal e reações catalíticas em soluções aquosas podem ser limitadas pela desintegração estrutural.

O que diferencia estas estruturas é a razão molar surfactante/silício nos géis de preparação. BECK et al. (1992) realizaram um estudo da relação surfactante / silício (ou surf/Si) e determinaram em que domínios cada fase é

formada: a) surf/Si < 1: formação da MCM-41; b) 1 < surf/Si < 2: na composição inferior do intervalo forma-se a fase cúbica MCM-48 e na superior a fase lamelar MCM-50; c) surf/Si > 2: devido ao excesso de surfactante há a formação de seu octâmero cúbico (silicato de cetiltrimetilamônio, [(CTA)SiO_{2,5}]₈). Em relações surf/Si muito baixas a formação da fase MCM-41 pode ocorrer aumentando-se a relação H₂O/SiO₂ e utilizando-se NH₄OH como agente mineralizante (PASTORE, 1998; JARONIEC et al., 2001). Posteriormente estudos mais detalhados detalharam as faixas de composição do sistema surfactante – H₂O, levando a uma melhor compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos na formação das fases liotrópicas.

2.7.2 Mecanismos Propostos para Formação de Materiais Tipo M41S

A primeira síntese da MCM-41 foi realizada na água sob condições alcalinas (CIESLAS e SCHÜTH, 1999). Similar às síntese das zeólitas, as moléculas orgânicas (surfactantes) como direcionadores dão a forma a um material orgânico-inorgânico ordenado. Porém, a sua formação difere do processo de cristalização tradicional das zeólitas, onde se propõe a condensação do silicato ao redor de uma molécula ou íons individuais. As espécies ordenadas inicialmente podem ser um aglomerado de moléculas de direcionador, água e silicato. Assim, o crescimento poderia originar-se devido à nucleação por esta organização inicial ou pela reunião de um número de tais estruturas, mas o crescimento é consequência da organização inicial do silicato por moléculas ou íons individuais (BECK et al., 1992). Entretanto nas zeólitas, os direcionadores não são as únicas moléculas orgânicas.

Dois mecanismos típicos foram propostos (BECK et al., 1992; MONNIER et al., 1993), acompanhado por outras rotas modificadas (INAGAKI et al., 1994; ZHAO et al., 1996). O mecanismo de síntese proposto inicialmente é o LCT – Mecanismo Direcionamento via Cristal Líquido, conforme Figura 7, rota 1 – no qual as micelas de surfactante servem como suportes para a

cristalização das espécies de silicato ou aluminossilicato via interação eletrostática.

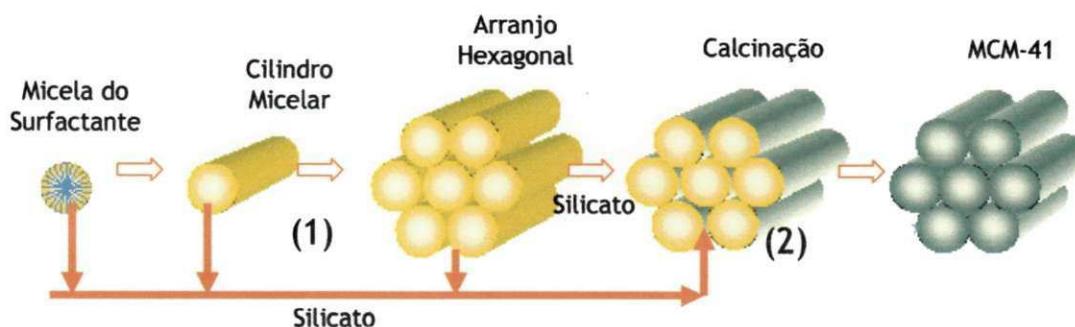


Figura 8. Possíveis caminhos para formação de peneira molecular mesoporosa (1) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e (2) mecanismo iniciado pelo ânion silicato.

Fonte: BECK et al., 1992.

A formação das paredes inorgânicas ocorre na região contínua do solvente, no caso a água, que fica entre as micelas cilíndricas ou lamelas do arranjo em fase de cristal líquido. Isto ocorre devido ao balanceamento de carga, ou seja, as micelas carregadas positivamente (surfactante catiônico) são neutralizadas pelas espécies inorgânicas carregadas negativamente.

A condensação do silicato não é o fator dominante na formação da estrutura mesoporosa. Neste caso, o fator dominante é a organização prévia de moléculas do surfactante em uma estrutura que servirá de molde para a rede de silicatos, ou seja, a formação da estrutura é iniciada pelo arranjo cristal líquido do direcionador. A própria literatura não sustenta o mecanismo LCT pelo fato de que as concentrações de surfactante empregadas, principalmente para os sais de alquiltrimetilamônio, estavam abaixo da concentração micelar crítica (CMC) necessária para a formação das estruturas suportes para os silicatos (VARTULI et al., 1994; CHEN et al., 1995).

O outro caminho proposto (rota 2), denominado mecanismo cooperativo, a adição das espécies de silicato levaria a ordenação das micelas do surfactante presente em uma das fases de cristal líquido (Figura 7, rota 2). Este modelo foi mais ressaltado do que o LCT, principalmente porque não está

restrito a concentrações específicas do surfactante, além do que soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal líquido do direcionador.

Dentre muitos, os estudos mais extensivos sobre o mecanismo de formação das estruturas mesoporosas foram feitos por FIORUZI et al. (1997). Eles propuseram um modelo dinâmico, em que nenhum arranjo pré-organizado era necessário e assumiram que existe uma organização entre entidades hidrofílicas e hidrofóbicas em um material compósito formado de silicatos e surfactante.

De acordo com o modelo de FIORUZI et al. (1997) diferentes mesoestruturas podem ser formadas, ajustando-se a densidade de carga com a geometria do surfactante e a concentração dos componentes. Com base neste modelo, HUO et al. (1994), empregando diversas fontes inorgânicas, prepararam materiais mesoporosos e propuseram quatro caminhos de síntese, envolvendo não só os silicatos, mas uma variedade de outros íons inorgânicos. Os surfactantes foram agrupados de acordo com a carga das cabeças da molécula: catiônicos (S^+) e aniônicos (S^-). As espécies inorgânicas positivamente (I^+) ou negativamente (I^-) carregadas têm como exemplos os silicatos e alguns óxidos (Al, Mg, Fe, etc), respectivamente. A Figura 9 apresenta alguns exemplos de surfactantes e materiais mesoporosos, classificados segundo cada um dos mecanismos propostos.

| | Catiônico | Aniônico |
|--|---|---|
| Surfactante ▶ | | |
| Espécies Inorgânicas Solúveis ▼ | a. $R=R=CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ b. $R=CH_3, R'=H, (CH_2)_3SO_3^-, OH$ C_2H_5, C_2H_4OH, CH_2- | $X = O, \text{C}_6\text{H}_5, CH_2$ |
| Catiônicas | S^+X^+ ➤ Silica (hexagonal, cúbica Pm3n, lamelar) ➤ Fosfato de zinco (lamelar) | S^-I^+ ➤ Óxido de chumbo (hexagonal, lamelar) ➤ Óxidos de Mg, Al, Ga, Mn, Fe, Co, Ni e Zn (lamelar) |
| Aniônicas | S^-I^+ ➤ Óxido de antimônio (V) (hexagonal, cúbico Ia3d) ➤ Óxido de tungstênio (VI) (hexagonal) ➤ MCM-41 (hexagonal) ➤ MCM-48 (cúbico Ia3d) ➤ Silicato (lamelar) | $S^-M^+I^+$ ➤ Óxido de zinco (lamelar) ➤ Óxido de alumínio (lamelar) |

Figura 9. Materiais obtidos pela combinação de diferentes surfactantes e espécies inorgânicas solúveis.

Fonte: (HUO et al., 1994; STUCKY et al., 1997).

A seguir são delineadas algumas rotas de síntese (ZHAO et al., 1996; CIESLA e SCHÜTH, 1999)

Rota 1 ($S^+ I^-$): neste caso, surfactantes catiônicos (S^+) são usados como direcionadores de estrutura para as espécies inorgânicas (I^-). Esta é a rota de síntese para a MCM-41 e MCM-48.

Rota 2 ($S^- I^+$): na situação de carga reversa, um surfactante aniônico (S^-) é usado para dirigir o auto-agrupamento de espécies inorgânicas catiônicas (I^+) através de pares iônicos $S^- I^+$.

Rota 3 ($S^+X^-I^+$): aqui as espécies de surfactante e inorgânicas são catiônicas. O agrupamento é auxiliado por contra-íons ($X = Cl^-$ ou Br^-) de carga oposta ou ligada às moléculas de surfactante. A viabilidade desta rota foi

demonstrada pela síntese da MCM-41 silícica com cations amônio quaternários sob condições fortemente ácidas (soluções HCl ou HBr 5 a 10 M) para gerar e agrupar precursores de rede positivamente carregados (HUO et al, 1994).

Rota 4 ($S^-M^+I^-$): as espécies surfactante e inorgânicas são aniônicas e os contra-íons positivos ($M^+ = Na^+$ ou K^+) auxiliam na formação da estrutura (BRINKER, 1996).

A Rota 5, posteriormente reportada por TANEV e colaboradores (CHENG et al, 1997), é baseada em pontes de hidrogênio e auto-agrupamento entre micelas de amins primárias neutras (S^0) e precursores inorgânicos neutros (I^0). Esta rota de direcionamento $S^0 I^0$ neutra produz mesoestruturas com maiores espessuras de parede, menor espalhamento de diâmetros de poro e melhor mesoporosidade textural que as Rotas 1 e 3. As paredes de poro mais espessas melhoram a estabilidade térmica e hidrotérmica da rede de mesoporos e os domínios de tamanho de cristalito menores introduz mesoporosidade textural, que facilita o acesso a poros de rede confinados. A rota $S^0 I^0$ também permite a fácil recuperação do surfactante por simples extração de solvente, o que não ocorre para as outras rotas devido à forte interação surfactante – estrutura.

2.8 Incorporação do Catalisador Metálico ao Suporte

O objetivo da preparação de materiais catalíticos é poder serem empregados em uma escala industrial visando à obtenção de catalisadores com alta atividade, seletividade e estabilidade.

Para este propósito, a fase ativa, neste caso o metal, deve estar em uma forma suficientemente dispersa, que resulte em uma alta área superficial específica e conseqüentemente em uma máxima atividade específica. De forma a alcançar esse objetivo, o componente metal ativo é depositado sobre a

superfície de um suporte, um material altamente poroso e termoestável (com uma alta área superficial e resistência mecânica conveniente) que seja capaz não só de dispersar o metal, mas também aumentar a estabilidade térmica e assim, a vida útil do catalisador (CIOLA, 1981).

Os métodos de preparação comuns de catalisadores metálicos suportados dispersos requerem uma combinação de diferentes operações unitárias, que pode ser descrito como: (i) preparação e incorporação de um metal precursor (fase ativa) no suporte por impregnação, ou troca iônica, ou co-precipitação, ou deposição-precipitação, por exemplo; (ii) secagem; (iii) ativação, por calcinação e redução (PINNA, 1998; KRSTIĆ, 2005)

2.8.1 Troca iônica

De todos os procedimentos conhecidos, a troca iônica com íons de metal de transição é o mais amplamente utilizado baseado no comportamento intrínseco das zeólitas. A possibilidade de obter uma elevada dispersão do metal, a partir da redução de íons de metais de transição trocados faz com que este procedimento seja uma via atrativa de preparação (GUEZI e KIRIESI, 1999).

O processo de troca iônica envolve o contato da fase fluida livre (líquida), com uma fase rígida (sólida), granulada, que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente uma ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente no fluido.

A troca iônica é um caso particular da adsorção, e é empregada principalmente em zeólitas sintéticas (CIOLA, 1981). As zeólitas adsorvem preferencialmente determinados cátions de acordo com o tamanho do poro e com o caráter hidrofílico específico. Caso o volume da esfera de coordenação

dos cátions hidratados a serem introduzidos impeça a entrada no sistema poroso, é possível recorrer à troca iônica em estado sólido como alternativa.

A troca iônica é uma propriedade intrínseca das zeólitas. Uma das características mais importantes desses materiais é a capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação. Acidez, capacidade de adsorção e estabilidade térmica são as propriedades mais importantes, já que as zeólitas quando sintetizadas na forma sódica ou potássica apresentam pouca ou nenhuma atividade em reações de catálise ácida (SHERMAN, 1984).

2.8.2 Precipitação

Envolve a impregnação do material, seguida da precipitação do íon ou íons de interesse com um agente conveniente. E depois, os outros constituintes da reação são lavados, se necessário, e o material é seco e calcinado (CIOLA, 1981).

2.8.3 Co-precipitação

Trata-se de uma técnica muito empregada, onde há a co-precipitação do catalisador e suporte ao mesmo tempo, e por esse processo, geralmente, o produto calcinado é constituído por uma grade mista (CIOLA, 1981).

2.8.4 Mistura Mecânica

Em casos, quando há dificuldade de solubilizar os constituintes do catalisador, estes podem ser misturados mecanicamente com o suporte ou

com os sais que são empregados na sua preparação. Geralmente, a mistura é realizada com sais hidratados em presença de muito pouca água. O grau de dispersão obtido não é muito alto (CIOLA, 1981).

2.8.5 Adsorção em fase vapor

A adsorção em fase vapor é empregada quando se quer impregnar um suporte com um catalisador volátil (CIOLA, 1981).

2.8.6 Impregnação

Um dos métodos de preparação de catalisadores mais utilizados é a impregnação de um suporte poroso com uma solução de um componente ativo (WINJNGAARDEN et al., 1996). A impregnação consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente absorvido (CAMPANATI et al., 2003).

O contato da solução é dirigido pela estrutura porosa do suporte, de forma que a quantidade de componente ativo incorporado no suporte depende da concentração da solução a sua penetração para dentro do suporte (WINJNGAARDEN et al., 1996).

Dois métodos de contato podem ser distinguidos, dependendo da quantidade da solução utilizada: impregnação “úmida” ou “ensopada”, que envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte (PINNA, 1998); e impregnação por “umidade incipiente” ou “seca”, onde, o volume de solução contendo o precursor não excede o volume de poro do (CAMPANATI et al., 2003).

Para ambos os métodos de impregnação, a principal variável operacional é a temperatura, que influencia tanto a solubilidade do precursor e a viscosidade da solução impregnante e, como consequência, o tempo de umidade (PEREGO & VILLA, 1997). O perfil da concentração do composto impregnado depende das condições de transferência de massa dentro dos poros durante a impregnação ou secagem (CAMPANATI et al., 2003).

A técnica de impregnação, apesar de muito empregada, tem como principal objeção à produção de materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície. A fim de se evitar parcialmente este fenômeno, a secagem deve ser realizada à baixa temperatura (60-80°C) (CIOLA, 1981).

Em princípio, o método de impregnação aparenta ser simples, econômico quando se utiliza soluções de componentes ativos dispendiosos) e capaz de proporcionar reprodutibilidade do carregamento do metal que é, entretanto, limitado pela solubilidade do metal precursor. Entretanto, quando a concentração alta do metal é requerida, essa limitação pode ser superada empregando-se impregnações consecutivas (PINNA, 1998).

A concentração dos metais precursores sobre o suporte depende não somente da concentração da solução e do volume de poro do suporte, mas também do tipo e/ou concentração dos sítios adsorventes existentes na superfície (PINNA, 1998).

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para obtenção da peneira molecular (MCM-41) e a sua caracterização química, térmica e mineralógica. Assim, como, são descritos o método de incorporação do cobalto na estrutura da MCM-41 e caracterizações. É apresentado, também, o procedimento para avaliação catalítica na reação de Fischer-Tropsch dos catalisadores obtidos com percentuais de 5% e 15% Co/MCM-41.

3.1 Materiais

- Brometo de cetil-trimetilamônio (CTABr) - $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ - VETEC
- Hidróxido de Tetrametilamônio – (TMAOH) - ALDRICH
- Sílica Aerosil Fumed – SiO_2
- Água deionizada.
- Papel de pH – Merck.
- Nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) - ALDRICH

3.2 Síntese da MCM-41

Este método baseia-se no trabalho de CHENG et al. (1997). A preparação da peneira molecular, MCM-41, consistiu das seguintes etapas: adicionou-se TMAOH e CTABr à água deionizada a 50 °C sob agitação, mantendo-se esta condição até a homogeneização da solução; após resfriamento até a temperatura ambiente, adicionou-se a sílica fumed ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. Após a adição dos

reagentes obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 12. Neste ponto a mistura reacional foi selada, permitindo-se um envelhecimento de 24 h. O material seguiu para tratamento térmico em autoclaves de aço inox sob pressão autógena a 150 °C.

A composição molar da mistura reacional obtida foi:

1 SiO₂: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH: 40 H₂O.

3.3 Tratamento Térmico para a Remoção do Direcionador - (Calcinação)

A Etapa I consistiu em aquecer a amostra MCM-41 sintetizada, sob fluxo de nitrogênio, da temperatura ambiente até 540°C com taxa de aquecimento de 2°C/min com vazão de 100 mL/g_{cat}.min. Após atingir a temperatura de 540°C, o fluxo de nitrogênio (Etapa II) foi trocado por ar sintético e a amostra permaneceu nesta temperatura por 6 horas.

Este processo de calcinação foi realizado com o intuito de eliminar o direcionador (CTABr) ocluído nos mesoporos da estrutura MCM-41.

3.4 Preparação dos precursores Co/MCM-41

A deposição do metal com percentuais de 5, 10 15 e 20%Co sobre o suporte MCM-41 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Nitrato de Cobalto (Co(NO₃)₃.6H₂O), como fonte do catalisador metálico cobalto.

3.4.1 Processo de Impregnação Úmida

Uma massa de 5,0 g de MCM-41 foi colocada em contato com uma solução aquosa de 0,1 M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Realizando-se em seguida uma agitação contínua da mistura a temperatura ambiente, por 30 minutos, até a completa dissolução.

A mistura seguiu para o procedimento de secagem em estufa, a 80 °C por um período de 24 horas.

3.4.2 Processo de Calcinação

Após o processo de impregnação úmida, as amostras seguiram para o tratamento térmico da calcinação, cujo objetivo é decompor os íons nitrato convertendo o sal de cobalto em óxidos.

Cada uma das amostras de precursores foi colocada em um reator de vidro e este posto em um forno vertical. A temperatura do forno foi controlada mediante um termopar tipo chromel-alumel acoplado a um controlador de temperatura. O processo de calcinação envolveu duas etapas.

A Etapa I 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 uma rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 60 minutos.

A Etapa II foi realizada através de aquecimento sob o fluxo contínuo de ar sintético, com uma rampa de aquecimento de 2°C/min, de 200 °C até 450 °C, permanecendo nesta temperatura por 120 min.

A Figura 10 representa o fluxograma do processo de calcinação em duas etapas.

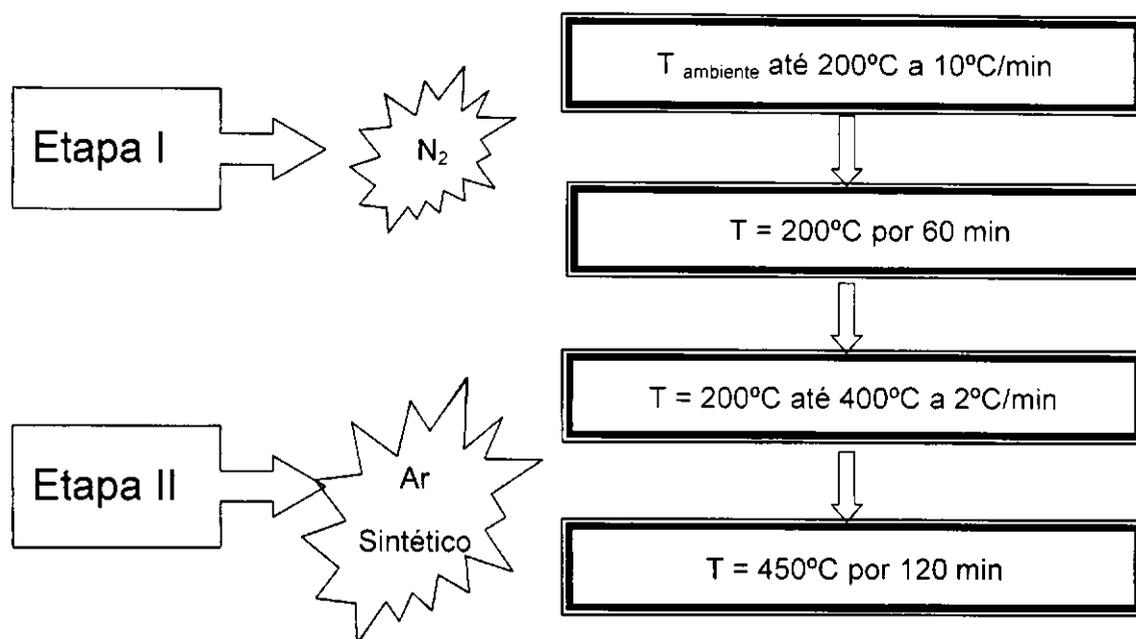


Figura 10. Fluxograma do processo de calcinação.

3.5 Caracterização

3.5.1. Caracterização Química

3.5.1.1 Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados

por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 2. A análise foi realizada no Centro de Tecnologias do Gás Natural (CTGás), Natal - Rio Grande do Norte.

Tabela 2. Condições de análises pelo o EDX.

| | |
|---------------------|-------------|
| Método | Qual-Quant |
| Atmosfera: | He |
| Canais: | Na-Sc, Ti-U |
| Amostra: | Pó |
| Forma do Resultado: | Elemento |

3.5.2 Caracterização Mineralógica

3.5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Philips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 2 a 10° (difração a ângulos pequenos).

Este método é especialmente adequado para a determinação de parâmetros de rede, para a identificação de fases e para a quantificação do grau de organização ou cristalinidade.

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de

difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos de Bragg θ que satisfaçam a Lei de Bragg: $n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin\theta$ (CULLITY, 1978).

Em um padrão de DRX a partir de uma rede cristalina, um número de reflexões é gerado, e cada um associado a um plano de rede (identificado pelos índices de Miller h, k, l) e ocorrendo a uma posição angular 2θ , dependendo dos espaçamentos interplanares ($d_{(hkl)}$) e em um comprimento de onda λ (PEREGO, 1998).

Para os materiais mesoporosos o parâmetro de rede do arranjo mesoporoso hexagonal (a_H) pode ser calculado empregando-se as equações desenvolvidas pela cristalografia para cristais hexagonais. A Figura 10 apresenta os principais parâmetros estruturais: D_p o diâmetro de poro (determinado através da fisissorção de N_2) e o parâmetro de rede a_H (determinado através da difração de raios X a pequenos ângulos).

O parâmetro de rede, a_H , foi calculado através da equação:

$$a_H = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

O diâmetro médio dos cristalitos das amostras estudadas foi determinado mediante a denominada Equação de Scherrer (CULLITY, 1978):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3)$$

com $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$, onde:

D : Diâmetro médio dos cristalitos (nm)

$K = 0,89$ (considerando partículas esféricas de tamanhos uniformes)

λ : Comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada

β : Largura a meia altura do pico corrigido pela equação $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$

B : Largura a meia altura do pico difratado da amostra

b: Largura a meia altura do pico de um padrão difratométrico externo (Si metálico).

θ : Ângulo de difração do plano cristalino (WINJNGAARDEN et al., 1996).

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.5.3 Caracterização Térmica

3.5.3.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD, TG)

No ensaio de termogrametria foi utilizado um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo *software* TA-60 WS Collection Monitor. No ensaio de Análise Termodiferencial foi utilizado um Differential Thermal Analyzer DTA-50 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo *software* Collection Monitor. As análises foram realizadas no Centro Tecnologia de Gás Natural (CTGás), Natal - Rio Grande do Norte.

3.5.3.2. Redução à Temperatura Programada (RTP)

As análises de RTP com hidrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com detector de condutividade térmica. Antes da análise de RTP, uma massa de 150 mg de catalisador foi seca em estufa a 110 °C por 30 min e posteriormente resfriada em dessecador, e colocada em um reator tubular de quartzo em forma de U (Figura 11).

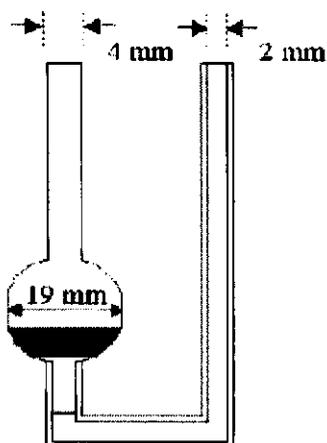


Figura 11. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H₂.

Neste reator foi previamente inserida uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito de sustentação, em cima do qual foi depositada a amostra. Em seguida, o reator de quartzo foi acoplado na instalação utilizada nas medidas de RTP, esquematizada na Figura 12.

Antes do início da RTP a amostra ativada foi submetida a um pré-tratamento a 200 °C, por 1h, sob fluxo de Hélio, vazão de 30 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Este pré-tratamento teve como finalidade a remoção de água adsorvida nos canais da MCM-41. Após esse tratamento, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente, e o fluxo substituído por uma mistura gasosa contendo o agente redutor. A vazão da mistura H₂-N₂ foi então, ajustada e quando o detector de condutividade térmica foi estabilizado, a análise foi iniciada.

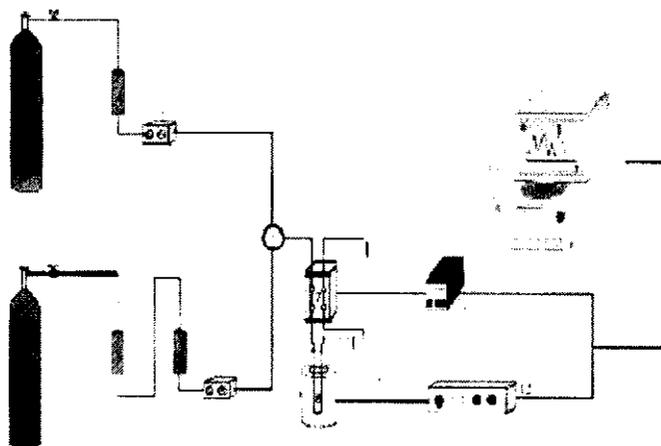


Figura 12. Esquema do aparelho utilizado para a análise por RTP-H₂.

Durante a análise, a vazão da mistura gasosa, contendo 5,1 % (v/v) de hidrogênio em nitrogênio foi regulada em 30 mL.min⁻¹ por um controlador de fluxo. Esta mistura, após passar pelo detector de termocondutividade, passava através do reator que se encontra introduzido no forno. A taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ era controlada por um programador de temperatura, com início na temperatura ambiente até 1000 °C. Na saída do reator havia uma armadilha fria (“trap”) que retinha a água produzida durante a redução, evitando assim, a sua passagem pelo detector. Este “trap” se encontrava imerso em uma mistura de álcool e nitrogênio líquido.

No instante em que a temperatura alcançava o valor necessário para o início da redução de alguma das espécies presentes na amostra, havia um consumo de hidrogênio que era medido pelo detector em forma de um sinal elétrico e registrado em um registrador, conjuntamente com o valor pontual de temperatura, obtinha-se um registro de consumo de hidrogênio *versus* temperatura. Cada máximo obtido neste registro estava associado a um processo de redução diferente e caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de hidrogênio. A área sob o pico é proporcional à quantidade total de hidrogênio consumida na redução da espécie em questão.

A análise foi realizada no Laboratório de Catálise (LabCat) pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos - São Paulo.

3.5.4. Caracterização Morfológica

3.5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma pequena quantidade (miligramas) do catalisador calcinado e reduzido foi disperso em acetona utilizando um ultra-som. Algumas gotas desta suspensão foi depositada em um porta amostras de alumínio, previamente dividido em 5 partes com fita isolante.

Os catalisadores foram analisados em um Microscópio Eletrônico de Varredura PHILIPS XL30FEG (Field Emission Source) com um Espectrôfotometro de Energia Dispersiva acoplado. A análise foi realizada no Centro Tecnologia de Gás Natural (CTGás). Natal - Rio Grande do Norte.

3.5.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A formação da estrutura mesoporosa e a morfologia das partículas obtidas podem ser estudadas através desta técnica. As amostras foram preparadas pela diluição de uma pequena quantidade de material em acetona, seguindo-se de tratamento com ultra-som por 3 minutos e pingando-se uma pequena gota sobre uma rede de cobre própria para análise de MET. As análises foram realizadas em um equipamento JEOL Model JEM-1200 EX II

Instrument Com a técnica de inclusão em resina Aradilta e posteriormente cortadas com ultramicron marca Sorvall MT 5000.

As análises foram realizadas na Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Concepción, Concepción, Chile.

3.5.5. Caracterização Textural

3.5.5.1 Adsorção de Nitrogênio (Método de BET)

As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, utilizando um equipamento ASAP 2020. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,02 e 1,0.

A adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual as moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. De um modo geral, a adsorção ocorre tipicamente como um resultado de forças não balanceadas na superfície que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

O fenômeno de adsorção é a base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como a área superficial, volume e distribuição de poros. A maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV, VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (LEOFANTI et al., 1998).

(1) Sólidos Macroporous (Tipo II). Neste tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. O

ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada ficar completa. Em pressões altamente relativa ocorre adsorção na multicamada até que na saturação seu número será infinito. A pressão de formação da monocamada é baixa se a interação entre o adsorbato e o adsorvente for forte, mas os processos de formação da monocamada e da multicamada são sempre sobrepostos.

(2) Sólidos Mesoporous (Tipo IV). Neste tipo de isoterma a baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece em sólidos macroporosos. Em pressões relativas elevadas a adsorção nos mesopores conduz à formação das multicamadas. O segundo ponto de inflexão indica a adsorção na faixa de mesopores. Normalmente, este tipo de isoterma apresenta um "loop" de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para adsorção e dessorção.

(3) Sólidos Microporous (Tipo I). A adsorção ocorre em pressões relativa baixas devido da interação forte entre as paredes do poro e adsorbato. A condensação capilar ocorre na região de pressões baixas (<0.3). Este processo é indistinguível do processo de formação da monocamada. Uma vez que os micropores são preenchidos a adsorção continua na superfície externa, seguindo o comportamento descrito para sólidos macro ou mesoporous. Exemplos de sólidos microporous são carbonos ativos e zeolitas como sólidos cristalinos.

(4) Sólidos ultramicroporosos uniformes (Tipo VI). A pressão em que a adsorção ocorre depende de interação entre a superfície e o adsorbato. Assim, se é energeticamente uniforme o processo inteiro acontece a uma pressão bem definida. Se a superfície contem poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, uma isoterma de degraus deve-se esperar. Cada degrau na isoterma corresponde a adsorção em um grupo de sítios.

A Figura 13 apresenta os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontradas para adsorção de nitrogênio.

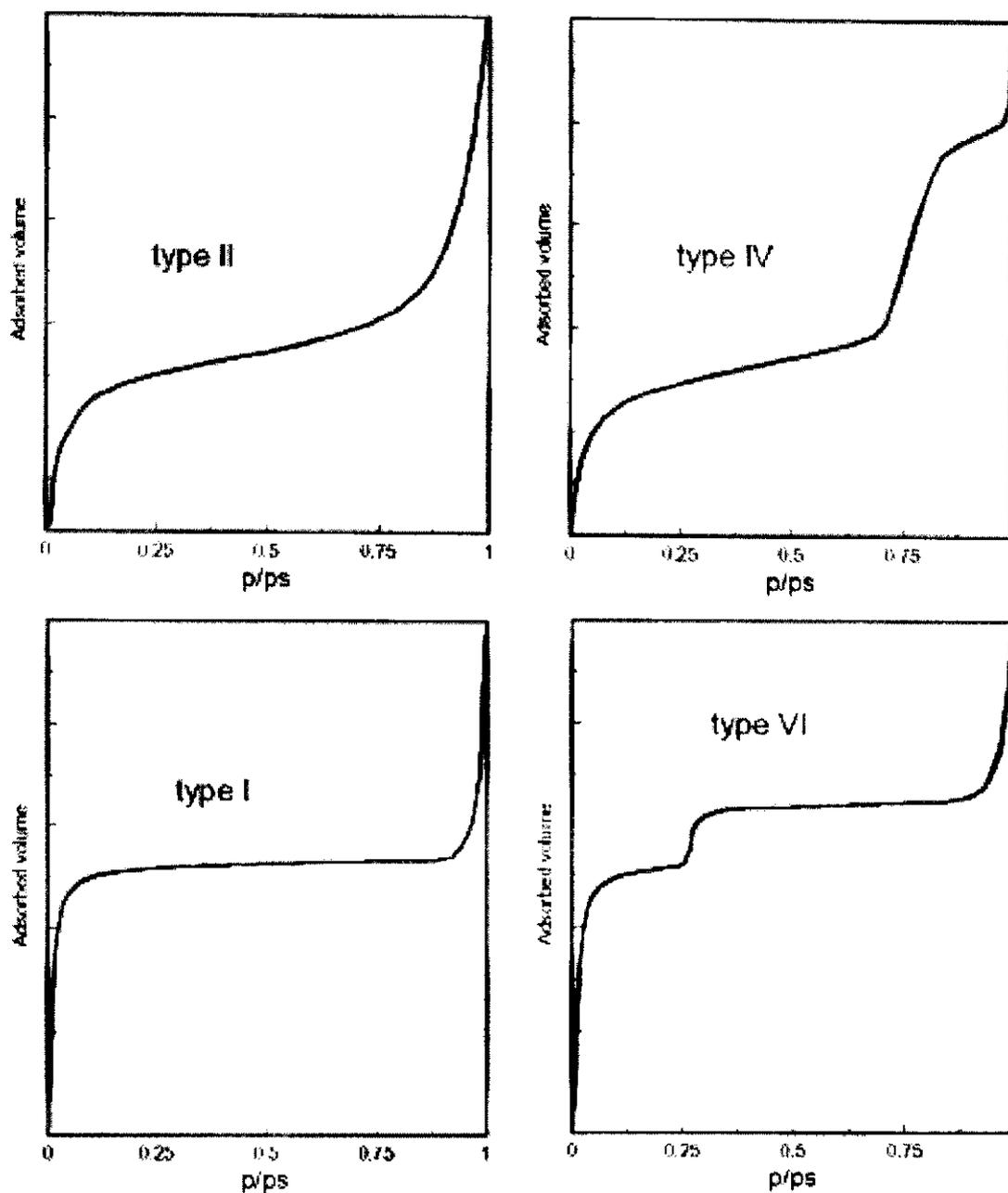


Figura 13. Os quatro tipos de isothermas de adsorção usualmente encontradas para adsorção de nitrogênio.

Fonte: LEOFANTI et al., 1998.

A dessorção do adsorbato é o oposto da adsorção, acontece após que a saturação é alcançada, mas a evaporação dos mesoporos ocorre geralmente em uma pressão abaixo da condensação capilar. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente, em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros

mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. aos quatro tipos de os histereses foram reconhecidos, de acordo com a classificação IUPAC (Figura 14) (LEOFANTI et al, 1998).

(1) Histereses do tipo H1 e H2 são característica de sólidos que consistem de sistemas de canais cilíndricos ou feito por agregados ou aglomerados de partículas esferoidais. Em ambos os casos os pores podem ter tamanho e forma uniforme (tipo H1) ou tamanho não uniforme (tipo H2). A histerese é atribuída, geralmente, aos diferentes tamanhos de poros da entrada e no interior dos tubos ou a um diferente comportamento de adsorção e de dessorção nos poros cilíndricos. A maioria dos catalisadores mesoporosos pertence a esta classe.

(2) Histereses do tipo H3 e H4 são encontrados, geralmente, em sólidos formados a partir de agregados ou aglomerados das partículas que dão forma a poros de diferentes geometrias, por exemplo, placas ou partículas em forma de cúbicas com tamanho e forma uniforme (tipo H4) ou não uniforme (tipo H3) Os exemplos típicos desta classe são carbonos ativos e zeólitas.

(3) Sem histerese. Neste caso os poros do catalisador são geralmente irregulares e a histerese observada nos sólidos é muito reduzida.

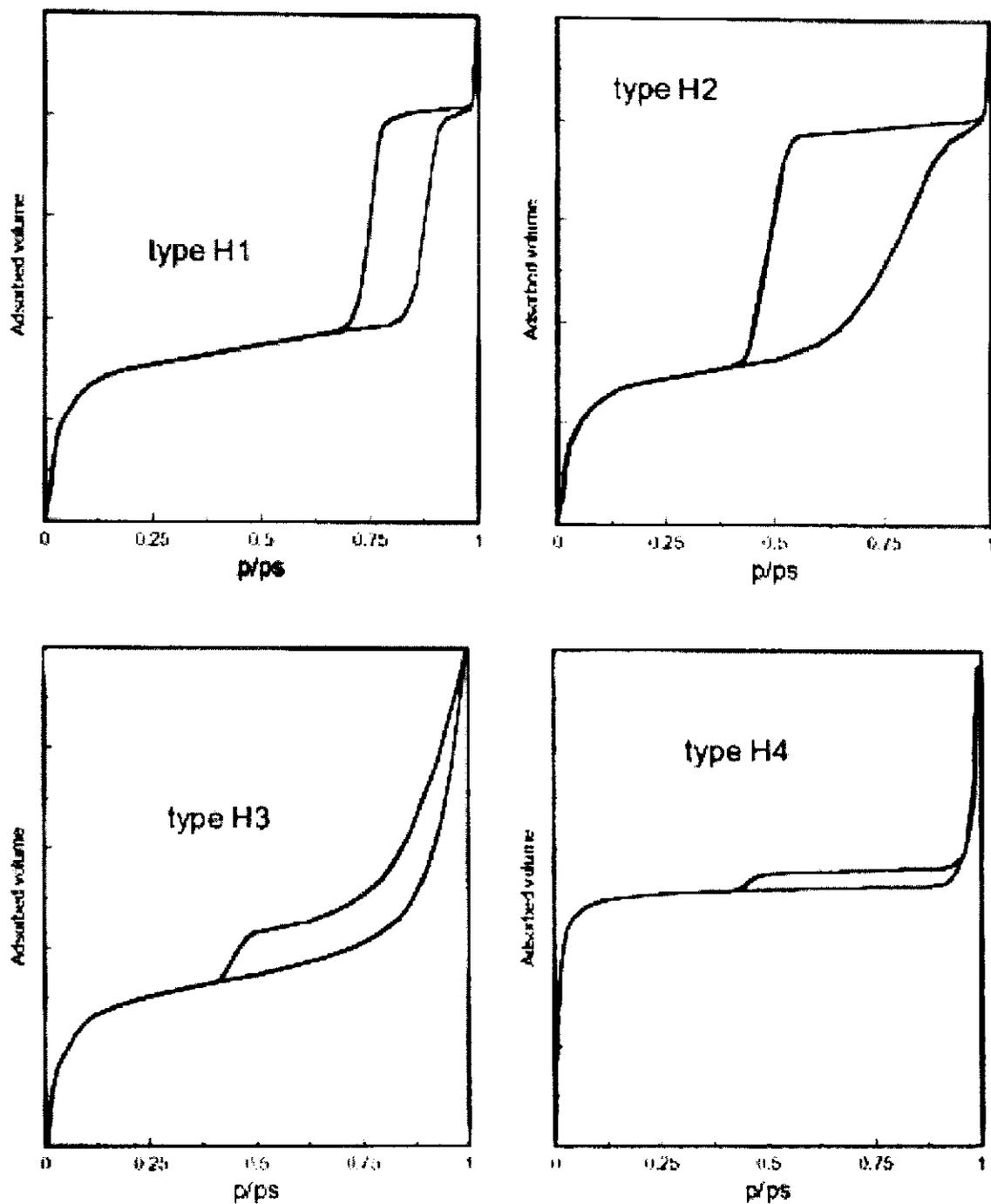


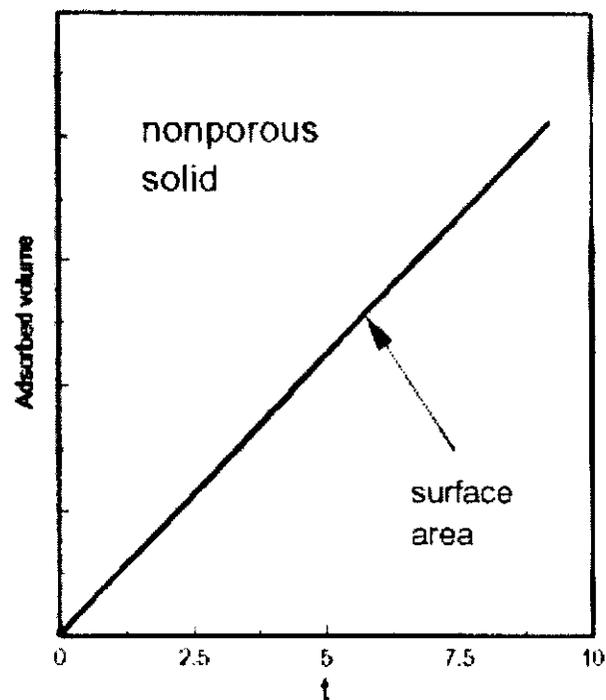
Figura 14. As quatro formas de histereses das isotermas de adsorção usualmente encontradas pela adsorção de nitrogênio.

Fonte: LEOFANTI et al., 1998.

Os valores de diâmetro médio dos poros e área superficial específica BET (S_{BET}) foram obtidos por meio do método proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET), em 1938, e é baseado na determinação do volume de N_2

adsorvido a diversas pressões na temperatura do N_2 líquido, empregando-se nos cálculos uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N_2 (V_m) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido.

O método, desenvolvido por DeBoer em 1965, é baseado na observação de que o volume adsorvido por unidade de superfície (ou seja, espessura estatística t da camada adsorvida) versus pressão forma uma curva simples independente do sólido. Depois, plotando em um gráfico o volume adsorvido (V_{ads}) sobre um dado sólido versus t (a chamada *t*-plot) obtém-se uma linha reta passando pela dos eixos, de acordo com a classificação apresentada na Figura 15:



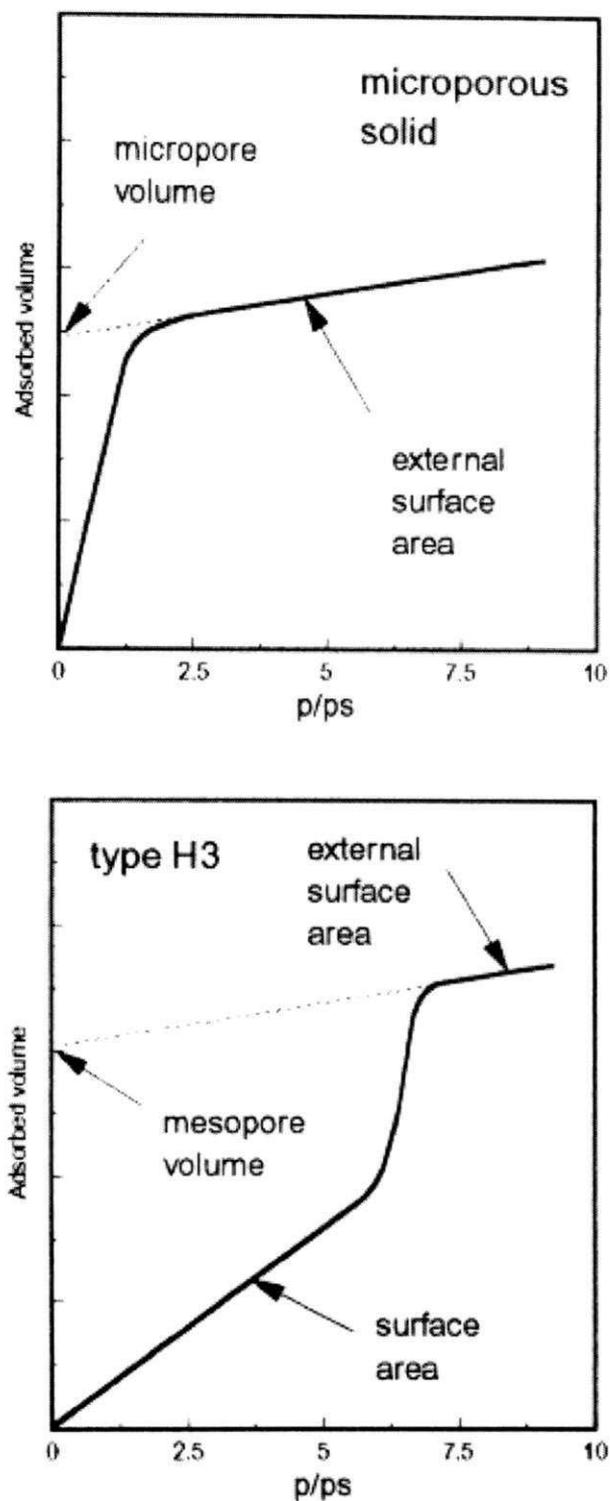


Figura 15. Formas de curvas de *t-plot* de isothermas de adsorção normalmente encontradas por adsorção de N_2 .

Fonte: LEOFANTI et al. (1998).

Enquanto que, por meio do método *t-plot*, utilizando a correlação de Harkins-Jura da espessura t , estimou-se área superficial externa (S^{ext}) e volume de microporos (V_p^{micro}). A medida de área superficial total foi determinada por meio do método *single-point* a $P/P_o \approx 0,25$, bem como o volume total de poros (V_p^{total}) aplicando-se o método *single-point* a $P/P_o \approx 0,977$. Por meio de diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos foi estimado o valor do volume de mesoporos (V_p^{meso}).

Atualmente, o método *t-plot* é o melhor método para o cálculo de volume total de microporos. O sucesso desse método depende da escolha da isoterma de referência (isoterma utilizada para determinar a dependência de t e de P/P_o). A primeira formação de monocamada na faixa aguda da isoterma depende da interação adsorbato-superfície. Obviamente, uma isoterma de referência conveniente para todos os sólidos não existe. E muitas isotermas têm sido propostas para diferentes materiais. A forma matemática mais comum de isoterma de referência é a da correlação de Harkins-Jura, representada na equação a seguir (LEOFANTI et al., 1998):

$$t = \sqrt{13,99 \left(0,034 - \text{Log} \left(\frac{P}{P_o} \right) \right)} \quad (4)$$

Onde:

t : espessura estatística da camada adsorvida.

$\frac{P}{P_o}$: Pressão Relativa.

Aplicando-se o método BJH foi possível obter os valores de diâmetro médio de poros na adsorção e na dessorção. Muitos métodos, baseados nos estudos de Kelvin, têm sido desenvolvidos para descrever os processos de condensação capilar que tomam espaço dentro dos mesoporos. O método BJH, proposto por Barret, Joyner e Halenda, é um dos mais utilizados para desempenhar estudos em mesoporos (LEOFANTI et al., 1998). Trata-se de um método bastante utilizado para determinação da distribuição e volume

mesoporoso (SOUZA, 2005). O modelo é simples, em que na região de condensação capilar ($P/P_0 > 0,4$), cada pressão que aumenta causa um aumento na espessura da camada adsorvida sobre as paredes porosas (tal como previsto pelo modelo *t-plot*) e a condensação capilar dentro dos poros tendo um espaço vazio de poros, tendo um tamanho de vazio r_c definido pela equação de Kelvin, representado na equação abaixo (LEOFANTI et al., 1998):

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{(2\gamma\omega_m \cos\theta)}{(RT r_c)} \quad (5)$$

Onde:

r_c : representa o raio para os poros cilíndricos, a distância entre paredes para poros em forma de fenda.

γ : tensão superficial.

ω_m : volume molar.

θ : ângulo de contato.

R: constante dos gases.

T: temperatura.

No método de BJH assume-se que a pressão relativa inicial (P/P_0) é próxima de 1, em que todos os poros são preenchidos com líquido.

As análises foram realizadas no Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers, France.

3.6 Avaliação Catalítica

Previamente aos ensaios catalíticos, e com a finalidade de obter a função metálica, os catalisadores (5%Co/MCM-41 e 15%Co/MCM-41) foram

submetidos à redução *in situ* por um período de 6 horas. Para isso, inicialmente as amostras foram colocadas no reator e aquecidas até 200 °C, a uma velocidade de 10 °C.min⁻¹, sob uma vazão de 35 mL.min⁻¹ de nitrogênio, permanecendo nesta condição por 30 min, para a completa eliminação de água fisissorvida nos catalisadores. Após essa etapa de secagem, o gás nitrogênio foi trocado por hidrogênio para o início do processo de redução. Sob uma vazão de hidrogênio de 60 mL.min⁻¹, as amostras eram aquecidas, a uma velocidade de 2 °C.min⁻¹, de 200 °C até 350 °C, permanecendo aquecidas nessa temperatura durante 6 horas para que o processo de redução dos íons do cobalto presentes fosse concluído.

A Figura 16 representa o fluxograma do processo de redução dividido em duas etapas.

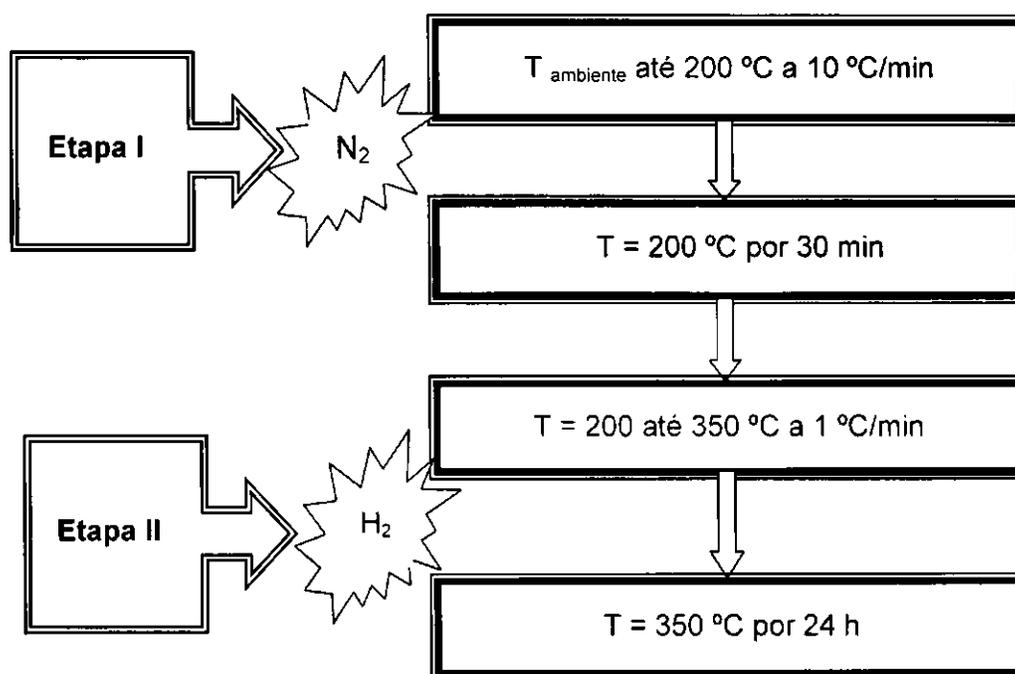


Figura 16. Fluxograma do processo de redução.

Os catalisadores com percentuais de 5% e 15% de cobalto sobre o suporte (MCM-41), após as caracterizações, foram avaliados na síntese de Fischer-Tropsch. As medidas de atividade e seletividade foram realizadas em um reator de leito fixo de aço inoxidável, em forma contínua, durante um tempo de 92 h, sendo que as 50 h iniciais a temperatura de reação foi de 270 °C e as

42 h restantes na temperatura de reação de 350 °C a uma pressão total de 1 atm. Hidrogênio e monóxido de carbono eram alimentados ao reator a uma razão molar de alimentação de 2:1. A quantidade de amostra utilizada em cada ensaio catalítico foi de 400 mg.

A Figura 17 representa um esquema utilizado para a realização dos ensaios catalíticos.

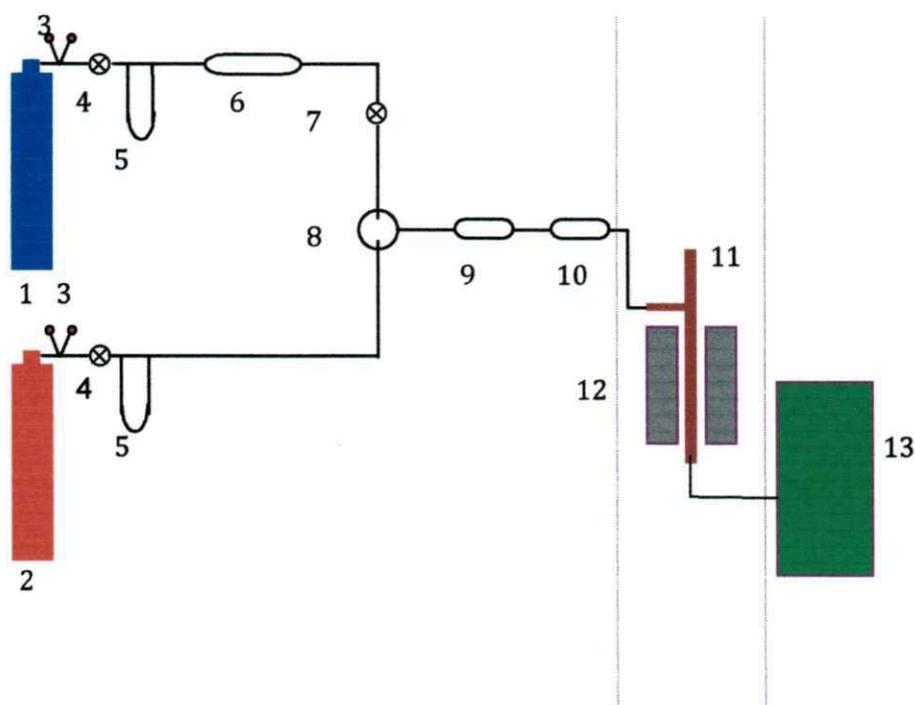


Figura 17. Esquema do sistema catalítico utilizado para realização de medidas de atividade e seletividade. (1, 2 - tubos de alimentação de CO e H₂; 3 - manômetros; 4 - válvulas agudas; 5 - colunas capilares; 6 - Armadilha; 7 - válvula "on-off"; 8 - misturador de gases; 9 - purificador de Pd para H₂; 10 - desidratador de peneira molecular 4A, 11 - reator, 12 - forno, 13 - cromatógrafo.

A análise dos produtos de reação foi realizada por cromatografia gasosa "on line", utilizando um cromatógrafo KONIK KNK3000HRGC, com detector de ionizador de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD) e um integrador eletrônico Spectra-Physics SP 4290, que avalia as áreas dos picos obtidos automaticamente. Foi utilizada uma coluna capilar GS-Alúmina PLOT (J&W Scientific) de 30 m de comprimento.

Os gases: CO, CO₂, H₂ foram separados por uma coluna Chromosorb 102 de 1,80 m de comprimento e 3,2 mm de diâmetro e detectados no TCD.

O cálculo do número de moles de cada composto obtido foi realizado determinando os fatores de respostas para cada componente da seguinte forma:

Para o cálculo dos fatores de resposta foram utilizados padrões Alltech-Scotty que contem parafinas normais entre C₁-C₆ e olefinas normais entre C₂-C₆. Todos os hidrocarbonetos tinham uma concentração de aproximadamente 1000 ppm V/V em N₂. Utilizando a lei dos gases ideais em condições normais de pressão e temperatura, foi calculado o número de moles de cada hidrocarboneto, contido por cm³ da mistura dos padrões. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 3 .

Tabela 3. Concentração dos padrões.

| COMPOSTOS | [Moles de compostos/cm³ de padrão] x 10⁸ |
|------------------|---|
| Metano | 4.1833 |
| Etano | 4.9575 |
| Etileno | 4.9070 |
| Propano | 4.8743 |
| Propeno | 5.0112 |
| Butano | 4.9534 |
| 1-Buteno | 4.9405 |
| Pentano | 4.9780 |
| 1-Penteno | 4.9360 |
| Hexano | 4.9408 |
| 1-Hexeno | 4.9488 |

A partir destes valores e injetando distintos volumes, foi possível realizar uma calibração absoluta em moles/g de catalisador para cada

hidrocarboneto, obtendo - se desta forma os fatores de resposta (*f*) que são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Fatores de resposta dos hidrocarbonetos.

| COMPOSTOS | Fatores de resposta [Moles/g de catalisador] $\times 10^{13}$ |
|------------------|---|
| Metano | 13.7420 |
| Etano | 8.3163 |
| Etileno | 8.3012 |
| Propano | 5.8926 |
| Propeno | 5.7806 |
| Butano | 4.5301 |
| 1-Buteno | 4.3235 |
| Pentano | 3.6379 |
| 1-Penteno | 3.3652 |
| Hexano | 3.1916 |
| 1-Hexeno | 2.9887 |

3.6.1 Cálculo dos parâmetros vinculados com a atividade e seletividade dos catalisadores.

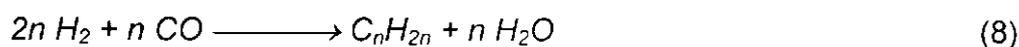
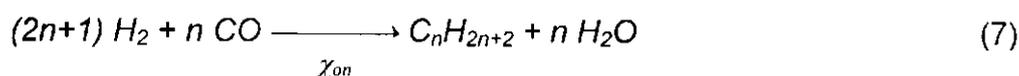
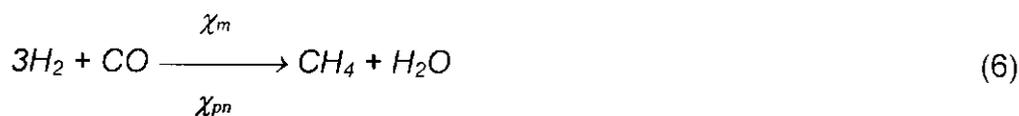
Cálculo da conversão

Considerando que os testes catalíticos foram realizados:

- ✓ a pressão atmosférica, então não se formam compostos oxigenados.
- ✓ em condições de reator diferencial, portanto podem desprezar as reações secundárias.
- ✓ a temperatura de reação abaixo de 280 °C, a reação de Boudouard praticamente não ocorre.

- ✓ em estado pseudo-estacionário, todo o Co é capaz de carboniza-se e reagir e não ocorre consumo de CO por esta via.

Então, as possibilidades de reações são:



Onde: χ_m , χ_{pn} y χ_{on} correspondem a frações.

Utilizando as corridas cromatográficas pode-se calcular o número total de moles de hidrocarbonetos produzidos ($n_T^\#$). Considerando que os demais hidrocarbonetos produzidos se são injetados H_2O , H_2 y CO sem reagir, então:

$$n_T = n_T^\# + n_{H_2} + n_{CO} + n_{H_2O} \quad (9)$$

Aplicando a lei dos gases ideais é possível avaliar n_T :

$$n_T = PV/RT \quad (10)$$

onde:

n_T = número total de moles injetados

V= volumen injectado

P= presión atmosférica

T= temperatura ambiente

Fazendo uso das frações é possível escrever as seguintes equações:

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - (3x_m + \sum_{n=2}^6 (2n+1) \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^6 2n \cdot x_{on}) \quad (11)$$

$$n_{CO} = n_{CO}^0 - (x_m + \sum_{n=2}^6 n \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^6 n \cdot x_{on}) \quad (12)$$

$$n_{H_2O} = x_m + \sum_{n=2}^6 n \cdot x_{pn} + \sum_{n=2}^6 n \cdot x_{on} \quad (13)$$

$$n_{CH_4} = x_m \quad (14)$$

$$n_{C_nH_{2n+2}} = x_{pn} \quad (14)$$

$$n_{C_nH_{2n}} = x_{on} \quad (15)$$

A somatória da produção de hidrocarbonetos se estende a carbono 6, e as condições ensaiadas neste trabalho não se detecta a formação de compostos com maior número de carbono. A consideração da eliminação da reação de deslocamento gás água (reação secundária) foi verificada experimentalmente medindo em TCD o número total de moles de CO₂ produzido é desprezível.

Utilizando os resultados cromatográficos se avaliam n_{CH_4} , $n_{C_nH_{2n+2}}$, e $n_{C_nH_{2n}}$. Demais equações (9), (10) e (11) se conhece frações das reações distintas. Reconsiderando esta última equações (8) se calcula os moles de água produzidos (n_{H_2O}). De (4) e (5) se obtém:

$$n_{H_2} + n_{CO} = PV/RT - n_T^{\#} - n_{H_2O} \quad (18)$$

Que permite calcular $n_{H_2} + n_{CO}$. Somando as equações (6) e (7):

$$n_{H_2} + n_{CO} = n_{H_2}^0 + n_{CO}^0 - 4x_m - \sum_{n=2}^6 (3n+1) \cdot x_{pn} - \sum_{n=2}^6 (3n) \cdot x_{on} \quad (20)$$

Que permite calcular ($n_{H_2}^0 + n_{CO}^0$). Sabe-se que:

$$\frac{n_{H_2}^0}{n_{CO}^0} = \frac{3}{1} \quad (21)$$

Portanto, de (13) e (14), se obtém n_{CO}^0 , e de (7) n_{CO} . Finalmente, se calcula a conversão de CO (X_{CO} (%)) com a seguinte equação:

$$X_{CO}(\%) = \frac{n_{CO}^0 - n_{CO}}{n_{CO}^0} \times 100 \quad (22)$$

A conversão do CO não pode determinar-se experimentalmente devido as condições do reator diferencial, os valores se encontram dentro do erro experimental da técnica cromatográfica.

Cálculo da produção de hidrocarbonetos.

Com o propósito de comparar as atividades dos distintos catalisadores, se utilizam as produções de hidrocarbonetos seguindo a seguinte definição:

$$Prod_{C_n} = \text{moléculas de } C_n \text{ formadas/g de cat. x segundo} \quad (23)$$

Para um dado hidrocarboneto C_n , a produção de uma molécula por grama e por segundo, se obtem a partir da expressão:

$$Prod_{C_n} = Area.C_n \left[\frac{\text{cuentas}}{\text{cm}^3} \right] \cdot f_n \left[\frac{\text{moles}}{\text{cuentas}} \right] \cdot Q \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right] \cdot N \left[\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right] \frac{1}{m_{cat} [\text{g}]} \quad (24)$$

onde: f_n = factor de respuesta de C_n

N = número de Avogadro.

m_{cat} = masa de catalizador utilizada en la reacción.

Q = caudal total de reactivos.

Da mesma forma se procede com todos os hidrocarbonetos (HC) e fazendo a soma da produção de todos os HC se pode calcular a produção total da seguinte maneira:

$$Prod_{HC} = \sum_{n=1}^6 Prod.C_n \quad (25)$$

Além, da soma da produção das olefinas dividido pela soma das produções das parafinas (sem metano), temos:

Olefinas/Parafinas.

Estas análises foram realizadas no Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas - Dr. J. J. Ronco. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. (CINDECA/UNLP). La Plata - Argentina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados relacionados às caracterizações da peneira molecular mesoporosa MCM-41 e dos catalisadores (5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41). Os catalisadores com 5% e 15% Co/MCM-41 foram selecionados e avaliados na Síntese de Fischer-Tropsch.

4.1 Caracterização

4.1.1 Caracterização Química

4.1.1.1 Análise Química por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 5 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, das amostras MCM-41 Sintetizada, MCM-41 Calcinação e dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação.

Tabela 5. Composição química das amostras MCM-41 Sintetizada, MCM-41 Calcinação e dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte MCM-41 na forma de óxidos.

| Componentes | SiO₂ | Br | Co₂O₃ | Impurezas |
|---------------------------|------------------------|-----------|------------------------------------|------------------|
| MCM-41 Sintetizada | 74,5 | 24,91 | - | 0,59 |
| MCM-41 Calcinação | 99,5 | 0,15 | - | 0,35 |
| 5% Co/MCM-41 | 90,24 | | 8,92 | 0,5 |
| 10% Co/MCM-41 | 88,53 | | 11,33 | 0,14 |
| 15% Co/MCM-41 | 77,97 | | 21,54 | 0,49 |
| 20% Co/MCM-41 | 69,41 | | 30,34 | 0,25 |

Fonte: Dados da Pesquisa

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 5, que as amostras em estudo apresentam alto teor de sílica (SiO₂), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica. Observa-se que a MCM-41 sintetizada apresentou teor apreciável de bromo em sua composição evidenciando a presença do direcionador para formação da estrutura mesoporosa. Verificou-se que o processo de calcinação aplicado para remoção do direcionador foi eficaz, observou-se uma eliminação de 99% do teor apresentado na amostra sintetizada.

Os óxidos com teores inferiores a 1 % na composição da peneira molecular mesoporosa MCM-41 são considerados impurezas.

Após o processo de impregnação do cobalto na MCM-41 com teores variando entre 5 e 20% foi possível verificar a presença do óxido de cobalto (Co₂O₃) nas amostras.

A Tabela 6 mostra os resultados dos valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte MCM-41 na forma de elementos.

Tabela 6. Valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte MCM-41 na forma de elementos.

| Componentes | Co |
|---------------------|-----------|
| 5%Co/MCM-41 | 6,34 |
| 10%Co/MCM-41 | 8,05 |
| 15%Co/MCM-41 | 15,31 |
| 20%Co/MCM-41 | 21,56 |

Fonte: Dados da Pesquisa.

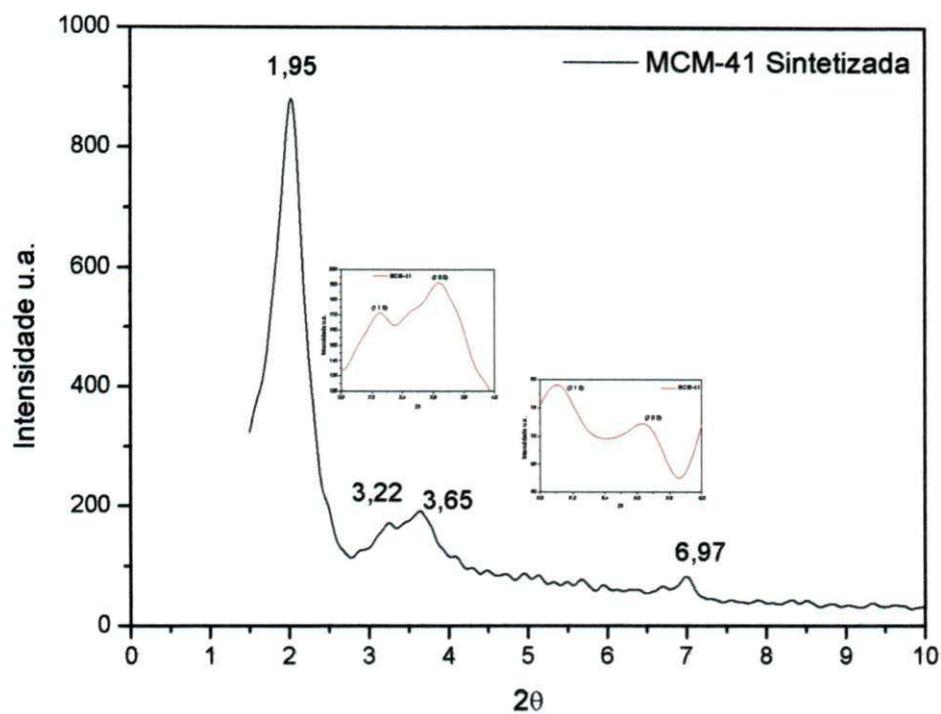
A partir dos resultados da Tabela 6 verificou-se os teores de cobalto na forma de elementos, apresentaram valores aproximados dos pretendidos (5%, 10%, 15%, 20 %), indicando a eficiência do processo de impregnação realizado.

4.1.2 Caracterização Mineralógica

4.1.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de difração de raios-X das amostras MCM-41 Sintetizada e Calcinação são apresentados na Figura 18.

(a)



(b)

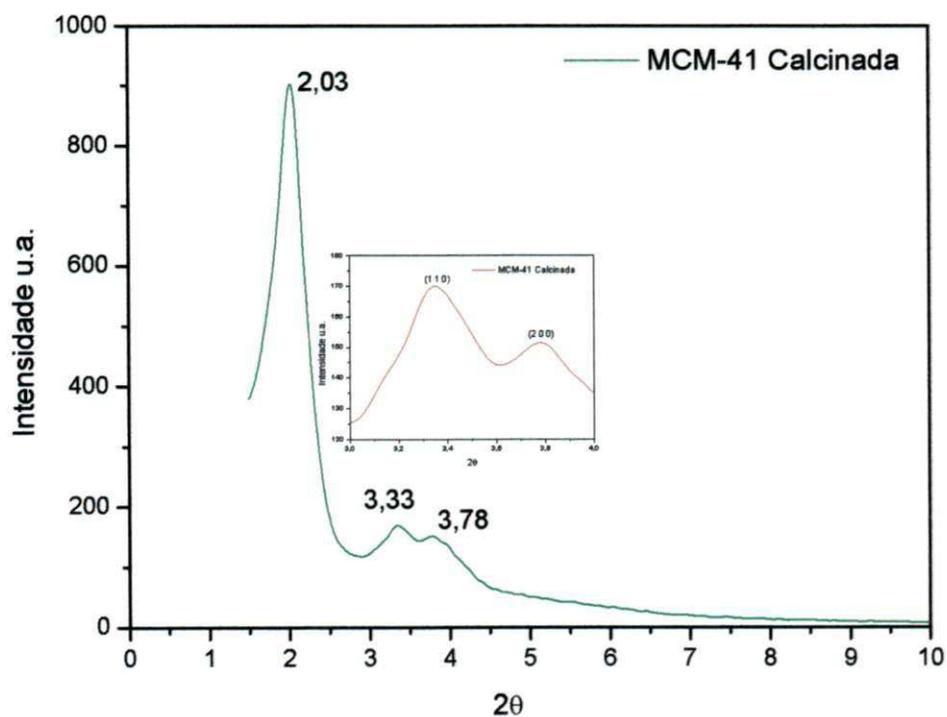


Figura 18. Difratoograma das amostras: (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada.

Fonte: Dados da Pesquisa.

A obtenção da peneira molecular mesoporosa, Si-MCM-41, pode ser confirmada pelos difratogramas de raios-X, apresentados na Figura 18. O difratograma mostrou 4 reflexões entre $2\theta = 2$ e 7° , que de acordo com a literatura (RYOO e JUN, 1997; CIESLA e SCHÜTH, 1999; SELVAM et al., 2001; JARONIEC et al., 2001) mostrou-se um material de estrutura bem definida. Os picos apresentados referem-se a uma estrutura de simetria hexagonal P6mm aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal com planos do tipo (h k 0). Uma característica da MCM-41 é a inexistência de picos correspondentes a planos com índices de Miller $l \neq 0$, o que indica que não há ordenamento a longa distância na direção do eixo dos canais. STUCKY et al. (1997) afirmam que o crescimento da fase de um ordenamento hexagonal, além de diminuir a tensão superficial de sistema em construção, é governado pelas interações entre as paredes inorgânicas do cilindro micela-silicato na última etapa de envelhecimento, gerando um sistema bem organizado e termodinamicamente estável.

Verifica-se a partir da Figura 18b que o procedimento para retirada do direcionador ocluído (calcinação), não afetou a estrutura da MCM-41 sintetizada, os picos correspondentes à fase hexagonal foram mantidos. Deve-se notar, também, que para a amostra calcinada ocorre um aumento na intensidade dos picos de difração e seu deslocamento para maiores ângulos.

A remoção do direcionador durante o processo de calcinação leva a uma instabilidade estrutural e química de sistema poroso. Sem o preenchimento orgânico que desempenhava a função de um pilar para estrutura, ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, que tende a levar o sistema a contrair-se fisicamente. Por sua vez, as cabeças das micelas, positivamente carregadas, funcionavam como contra-íons para os grupos Si-O^- da estrutura. Com a sua remoção, os grupos Si-O^- precisam se reorganizar formando novas ligações entre siloxanas e também devem ocorrer a condensação dos grupos Si-OH , de modo a restabelecer o equilíbrio (CHENG et al., 1997). Assim, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, aumentando a intensidade dos picos, e uma contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores (WANG et al., 1998, KRUK et al., 2000).

A Tabela 7 mostra os resultados relacionados aos parâmetros da rede hexagonal, à contração da rede mesoporosa e tamanho de cristalito, obtidos através da Difração de Raios-X.

Tabela 7. Resultados de parâmetros cristalográficos e tamanho do cristalito obtidos através da Difração de Raios-X da MCM-41 para as amostras sintetizada e calcinada.

| PARÂMETROS | AMOSTRAS | |
|----------------------------|--------------------|------------------|
| | MCM-41 Sintetizada | MCM-41 Calcinada |
| d_{100} (Å) | 44,9 | 43,5 |
| a_H (Å) | 51,8 | 50,2 |
| Δa_H (%) | 2,98 | |
| Tamanho do Cristalito (nm) | 32,51 | 16,47 |

*Contração da rede hexagonal $\Delta a_H = 100 \times [(a_H)_{\text{sintetizada}} - (a_H)_{\text{calculada}}] / (a_H)_{\text{sintetizada}}$

Fonte: Dados da Pesquisa

Comparando os resultados obtidos em nossos estudos com os dados mostrados por CHENG et al. (1997), nas mesmas condições de temperatura de síntese (150 °C), podemos observar em relação aos seus resultados, que as amostras em estudo (MCM-41 Sintetizada e Calcinada) apresentaram um pequeno aumento de a_H antes e após a calcinação. Isso pode ser justificado pela crescente polimerização das paredes, porém com o aumento na desordem do sistema em construção. Como a contração está relacionada à retirada do direcionador e à reestruturação das paredes, portanto pode-se concluir que existe uma grande quantidade de grupos silanóis, que devem aumentar com o tempo de síntese. CHENG et al. (1997) mostraram que com o aumento da temperatura de síntese (70 a 150 °C) a contração diminuiu, pois a fração das unidades (Q^4) aumenta, que corresponde a paredes de sílica altamente polimerizada.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores com (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20% Co/MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação são mostrado na Figura 19 (a) em escala de 1,3 a 80° e (b) escala de 20 a 80°.

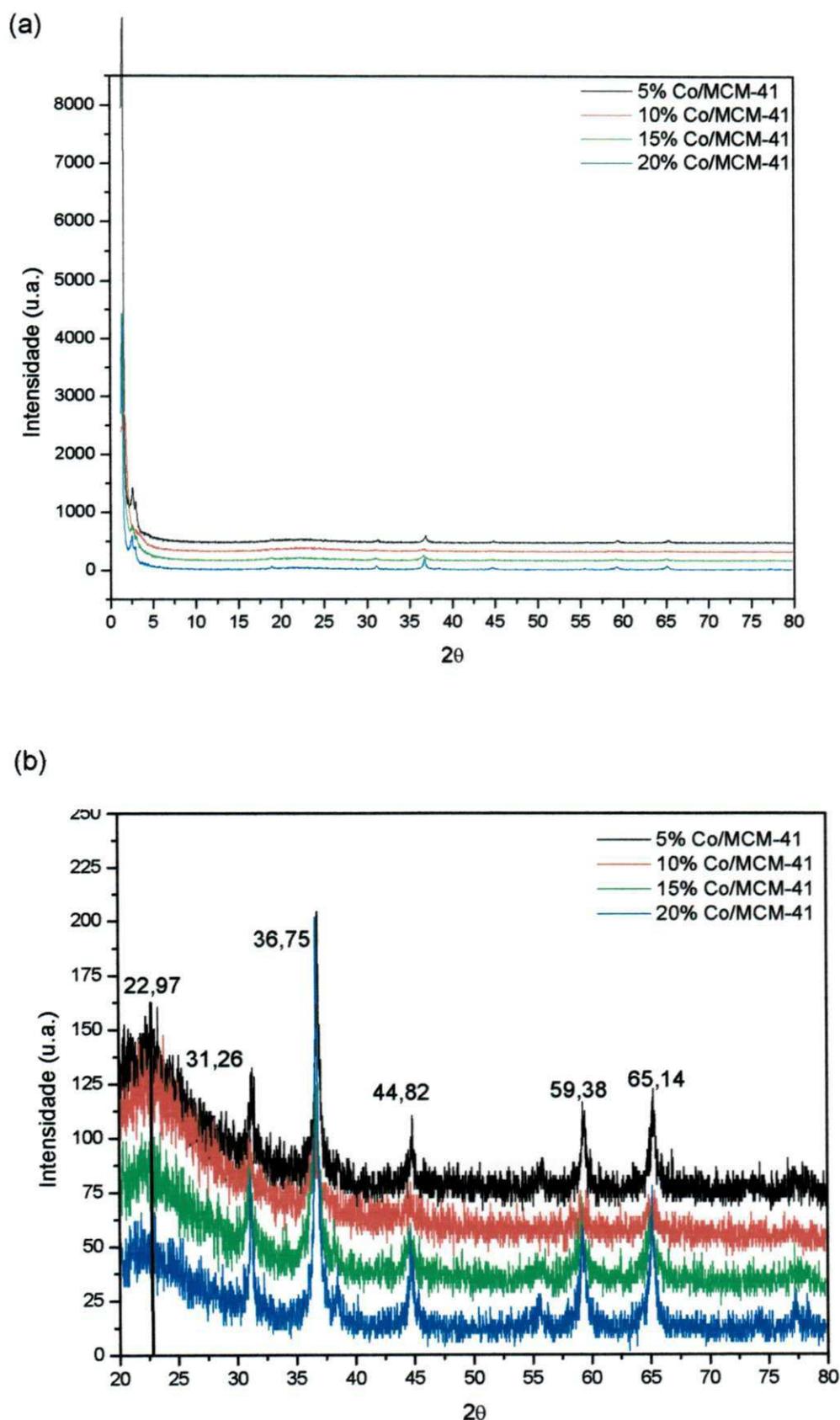


Figura 19. Difratomogramas dos catalisadores (a) em escala de $1,3$ a 80° e (b) escala de 20 a 80° após o processo de impregnação e calcinação.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Através dos difratogramas de raios-X foram identificadas às espécies de óxidos de cobalto cristalinos formados da decomposição do sal (nitrato de cobalto) sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41 obtidos após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Verifica-se na Figura 19a que os picos característicos do óxido de cobalto apresentados são delicadamente atenuados, em termos de intensidade, relativo aos principais picos entre $2\theta = 20$ e 80° para todas as amostras.

As fases cristalinas foram identificadas com auxílio à biblioteca do ICDD-JCPDS (International Center for Diffraction Data), onde estão à disposição das cartas cristalográficas de vários materiais (Anexo 1). Foi observada a presença de uma mistura dos óxidos Co_2O_3 e Co_3O_4 . Os picos identificados baseados no ICDD-JCPDS foram: Co_2O_3 ($2\theta = 22,97, 31,26$) e o Co_3O_4 ($2\theta = 36,75, 44,82; 59,38; 65,14$).

Foi possível observar, também, na Figura 19a que a estrutura mesoporosa permaneceu intacta após os tratamentos de impregnação e calcinação para os catalisadores com 5%, 15% e 20% Co. Em relação ao catalisador 10% Co/MCM-41, observa-se que houve modificação na estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41, ou seja, picos relativos a fase mesoporosa não foram mantidos após o processo de impregnação e calcinação, significando que a estrutura mesoporosa não foi mantida. Nos resultados de RTP que serão mostrados a seguir verifica-se dificuldade de redução do cobalto durante a análise.

A Tabela 8 apresenta os resultados de tamanhos médios de cristalitos dos catalisadores estudados que foram calculados pelo Programa (XRD-6000 v4.1-cristalito) baseado na equação de Scherrer. Os diâmetros médios dos cristalitos foram obtidos através das reflexões mais intensas de cada fase, sendo o diâmetro médio final obtido pela média aritmética entre os diâmetros obtidos para cada reflexão.

Tabela 8. Resultados de tamanhos médios de cristalitos dos catalisadores obtidos via Difração de Raios-X.

| Catalisadores | Tamanho Médio dos Cristalitos (nm) |
|----------------------|---|
| 5% Co/MCM-41 | 44,2 |
| 10% Co/MCM-41 | 46,8 |
| 15% Co/MCM-41 | 47,3 |
| 20% Co/MCM-41 | 57,7 |

Fonte: Dados da Pesquisa

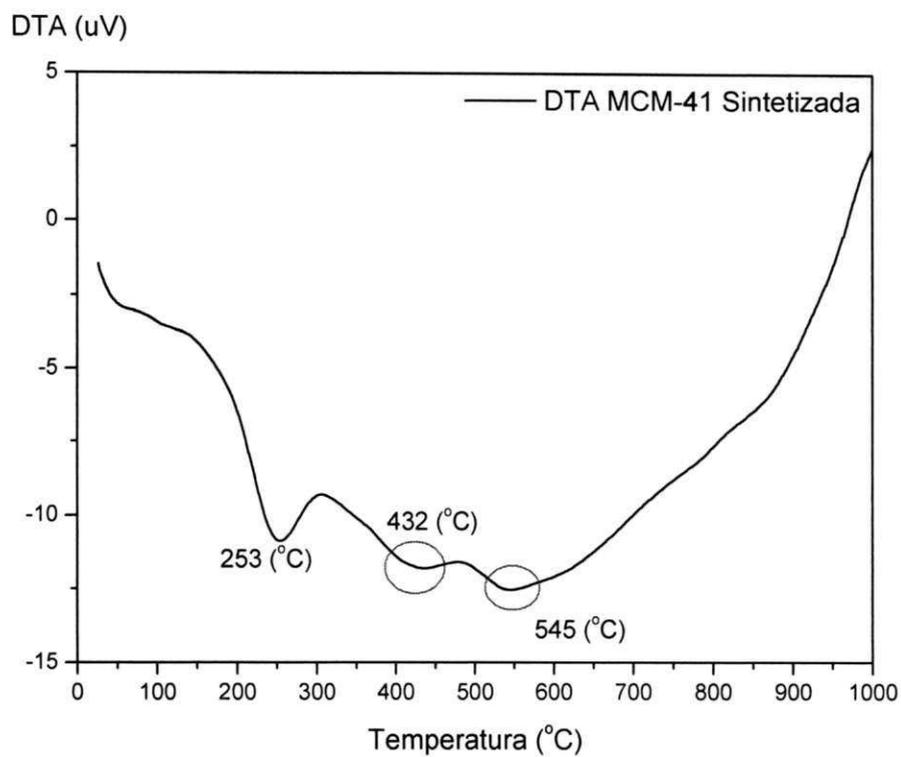
Pode-se observar que ocorreu um aumento do tamanho médio dos cristalitos à medida que se aumentava o percentual da carga de cobalto no suporte. Este fato pode ser atribuído, provavelmente, à formação de aglomerados de partículas de cobalto na superfície da MCM-41.

4.1.3 Caracterização Térmica

4.1.3.1 *Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD, TG/DrATG)*

Os resultados de análise térmica diferencial das amostras estão apresentados na Figura 20 (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada

(a)



(b)

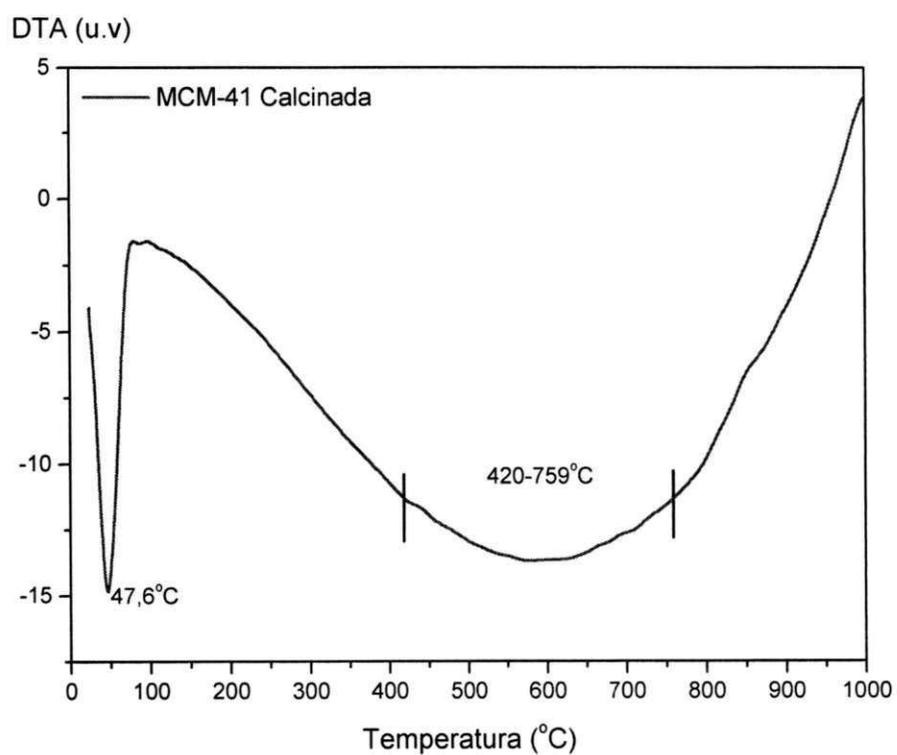


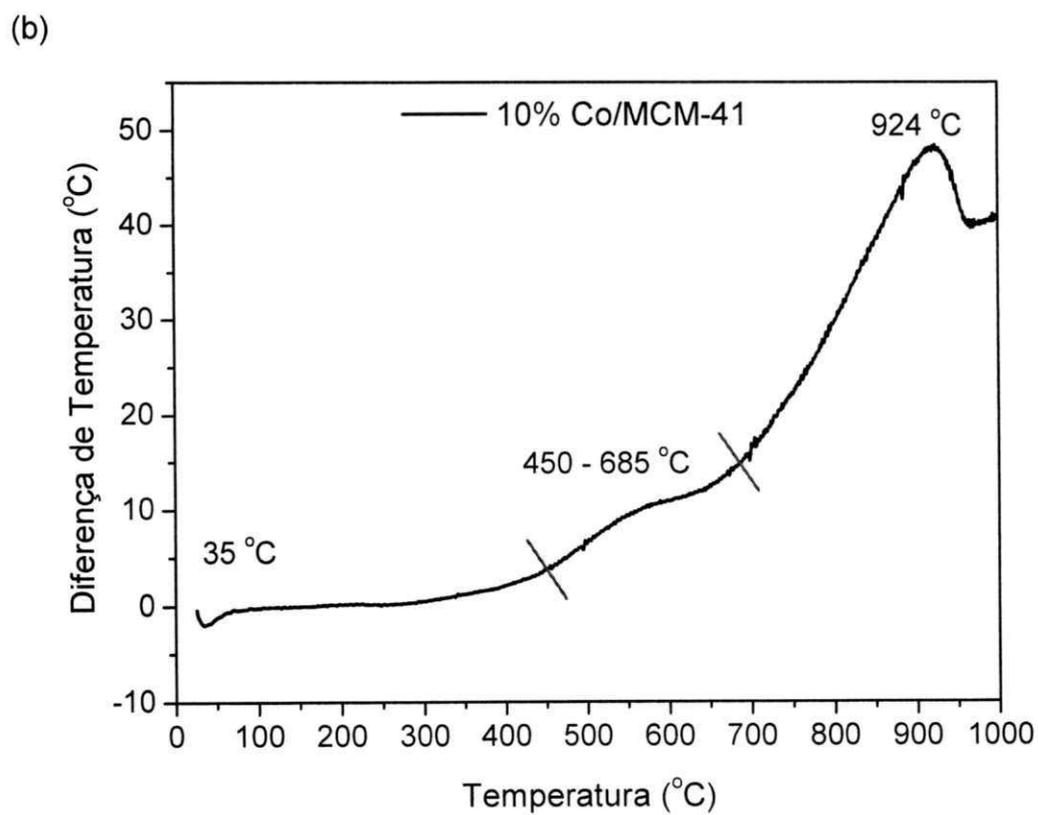
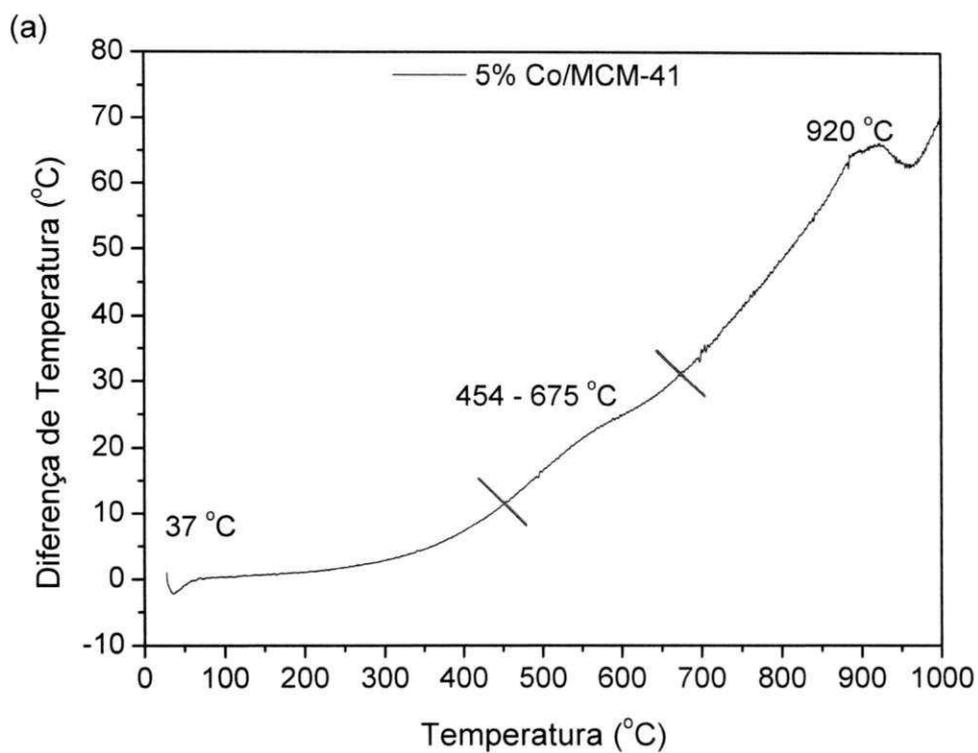
Figura 20. Análise térmica diferencial das amostras (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada.

Fonte: Dados da Pesquisa.

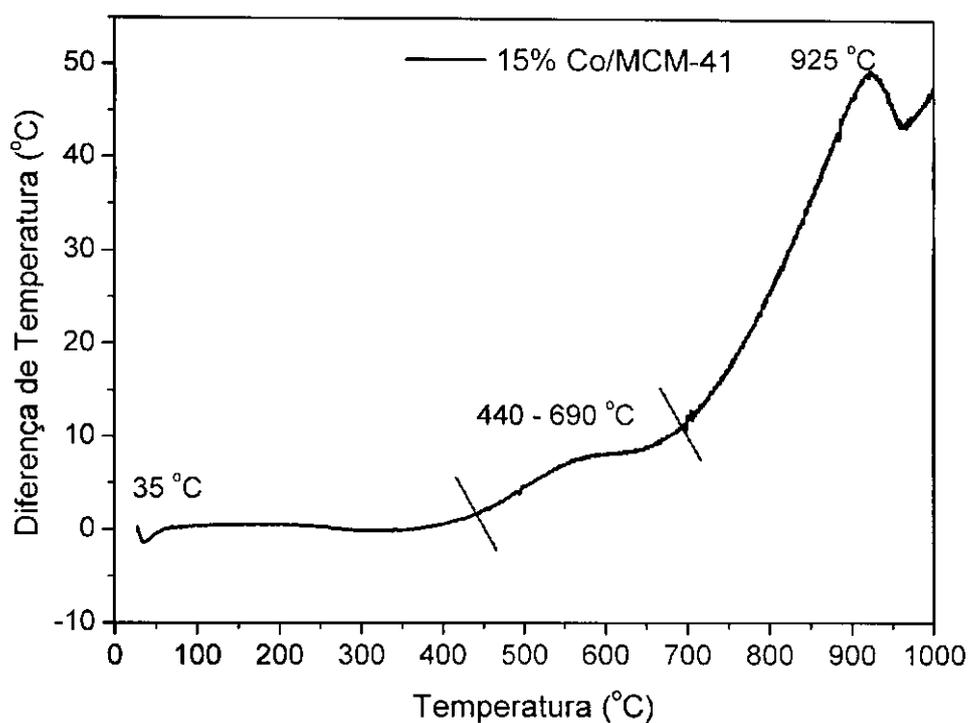
Através da curva termodiferencial da amostra da MCM-41 sintetizada mostrada na Figura 20a verificou-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em 253 °C correspondendo a eliminação da água ocluída na interface orgânica/inorgânica e o início da decomposição do direcionador envolvido em ligações do tipo CTA⁺-O-Si e os pares iônicos CTABr na estrutura mesoporosa; dois “ombros” marcados em 432 e 545 °C foram atribuídos à decomposição dos cátions CTA⁺ e à desidroxilação, respectivamente (PASTORE, 1998; OCCELLI et al., 1998).

Para a amostra MCM-41 calcinada, observou-se as seguintes transformações térmicas na curva termodiferencial mostrada na Figura 20b: pico endotérmico em 47,5 °C correspondente à eliminação de água aderida pela umidade do ambiente; uma banda, entre 420 e 729 °C. Acima de 450 °C os processos que envolvem a queima do direcionador forma concluídos, mas a desidroxilação ainda pode ser observada através desta análise.

As curvas de ATD dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação são mostradas na Figura 21 a, b, c, d.



(c)



(d)

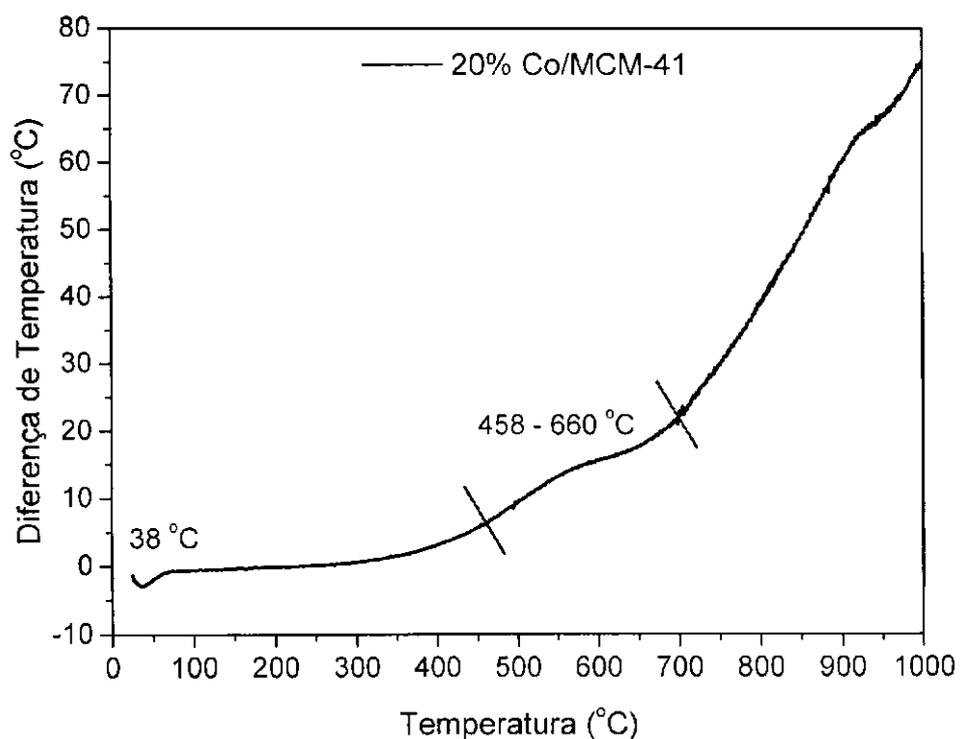


Figura 21. Curvas de ATD dos catalisadores (a) 5%, (b) 10% (c) 15% e (d) 20% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Através da Figura 21, observam-se as seguintes transformações térmicas: um leve pico endotérmico em 37, 35, 35 e 38 °C para os catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41, respectivamente, correspondente à remoção de água fortemente adsorvida; um ombro marcado, aproximadamente, entre 450 – 700 °C corresponde à decomposição total do sal de cobalto. E o pico exotérmico a 925 °C, aproximadamente, para os catalisadores com 5%, 10% e 15% Co pode ser atribuído a oxidação de carbono, se ainda presente, e ao cobalto.

Para melhor esclarecer o comportamento dos catalisadores (Co/MCM-41), com diferentes teores de metal, obtidos foram realizadas as análises termogravimétricas permitindo-nos identificar a perda de massa nos diferentes picos.

Os resultados de análise termogravimétrica das amostras MCM-41 sintetizada e calcinada estão apresentados na Figura 22 a, b.

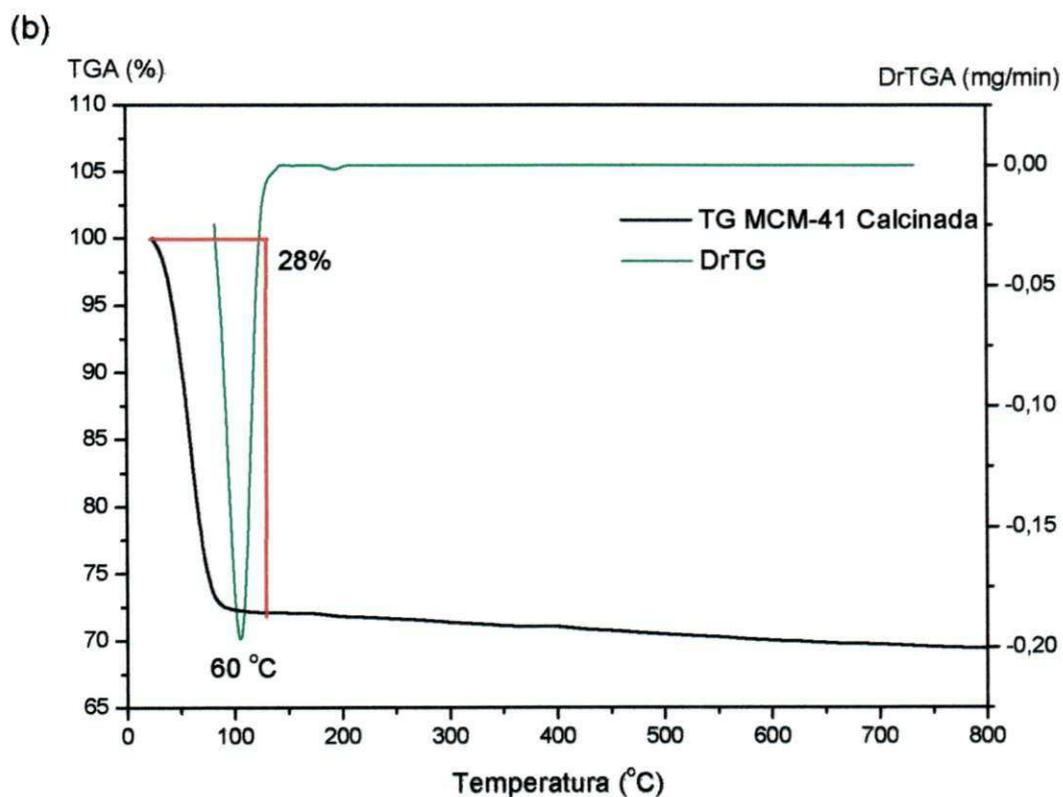
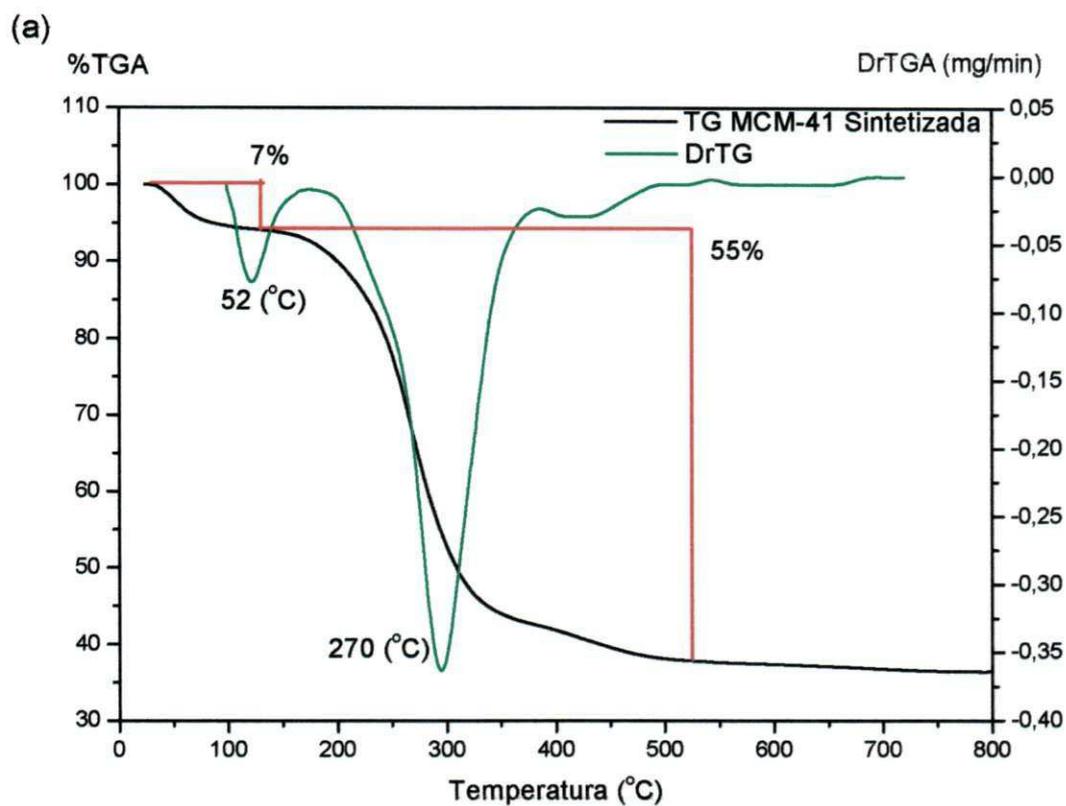


Figura 22. Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) das amostras: (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada.

Fonte: Dados da Pesquisa.

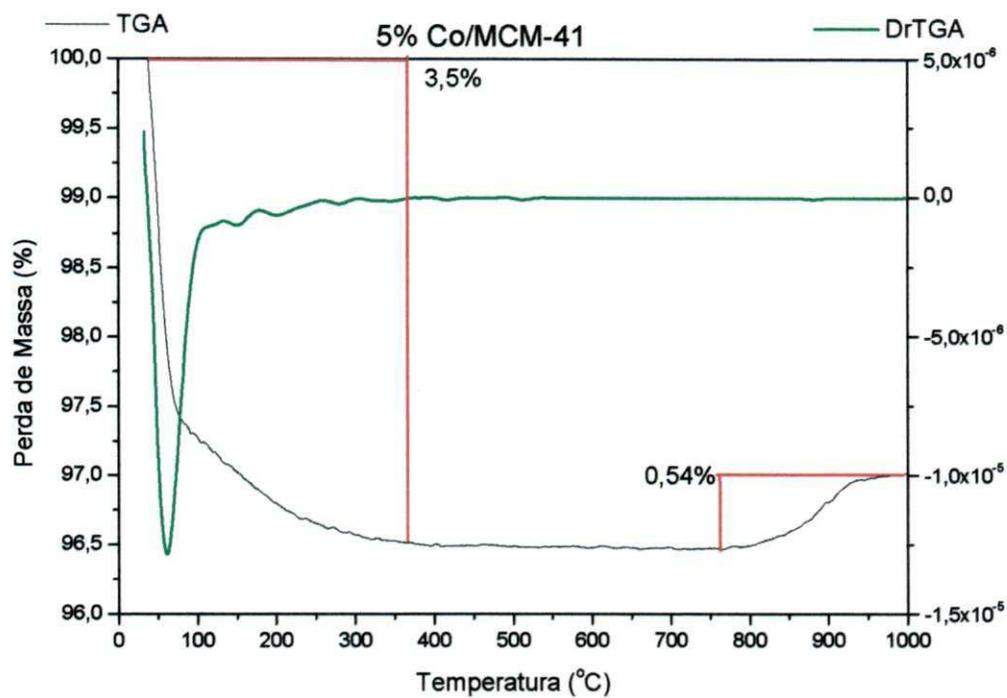
Através das curvas termogravimétricas (Figura 22a) observaram-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 165 °C, ocorreu uma perda de massa de 7%, correspondente à dessorção da água fisissorvida entre os agregados de partículas; entre 200 e 600 °C a perda de massa de 55% atribuída a perdas de cadeias alquila da decomposição das micelas e perdas de água ocluídas na interface orgânica/inorgânica. Acima de 350 °C ocorre a combustão do surfactante e de compostos orgânicos residuais e a perda de água resultante de reações de desidroxilação na superfície do silicato. Podemos observar que acima de 450 °C os processos que envolvem a queima do direcionador foram concluídos, mas a desidroxilação pode ser ainda observada (ARAÚJO e JARONIEC, 2000; PASTORE, 1998).

Para curva da Figura 22b observa-se apenas uma inflexão até aproximadamente 130 °C, atribuída a água fisissorvida remanescente. Este fato evidencia que o surfactante foi totalmente removido. A perda de massa total apresentada pelas amostras MCM-41 sintetizada e calcinada foram de 62 e 28%, respectivamente.

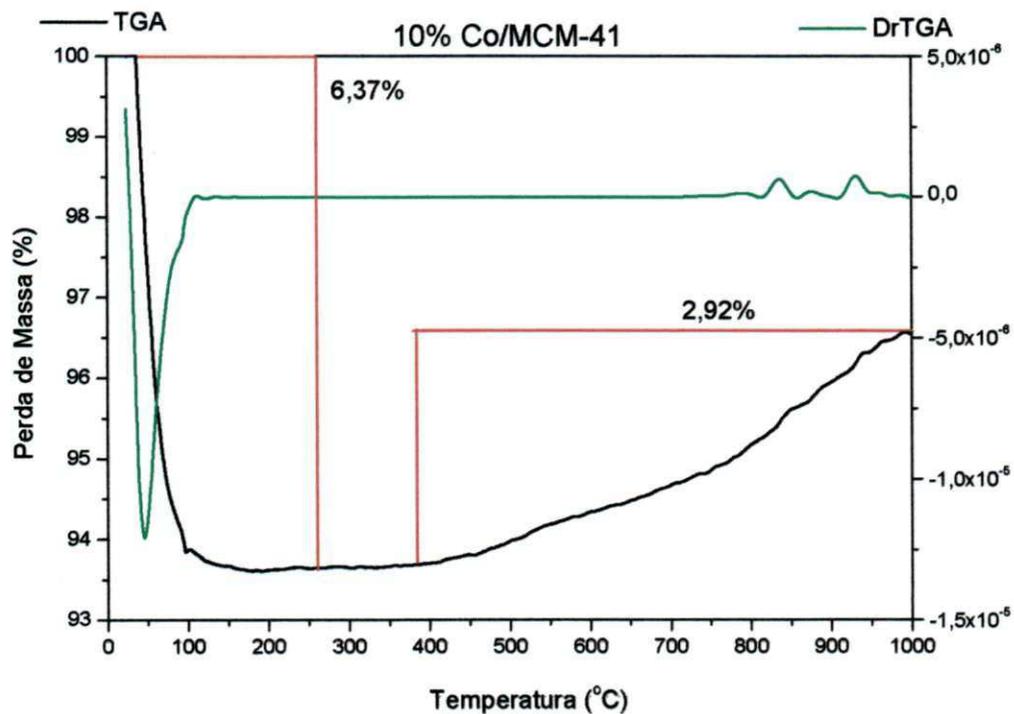
Dessa forma, com base nestes resultados e em diversos trabalhos, já mencionados, o processo de calcinação a 540 °C por 6 h sob fluxo de nitrogênio e ar retirou todo o direcionador ocluído da estrutura mesoporosa.

As curvas de TG/DTG dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação são mostradas na Figura 23.

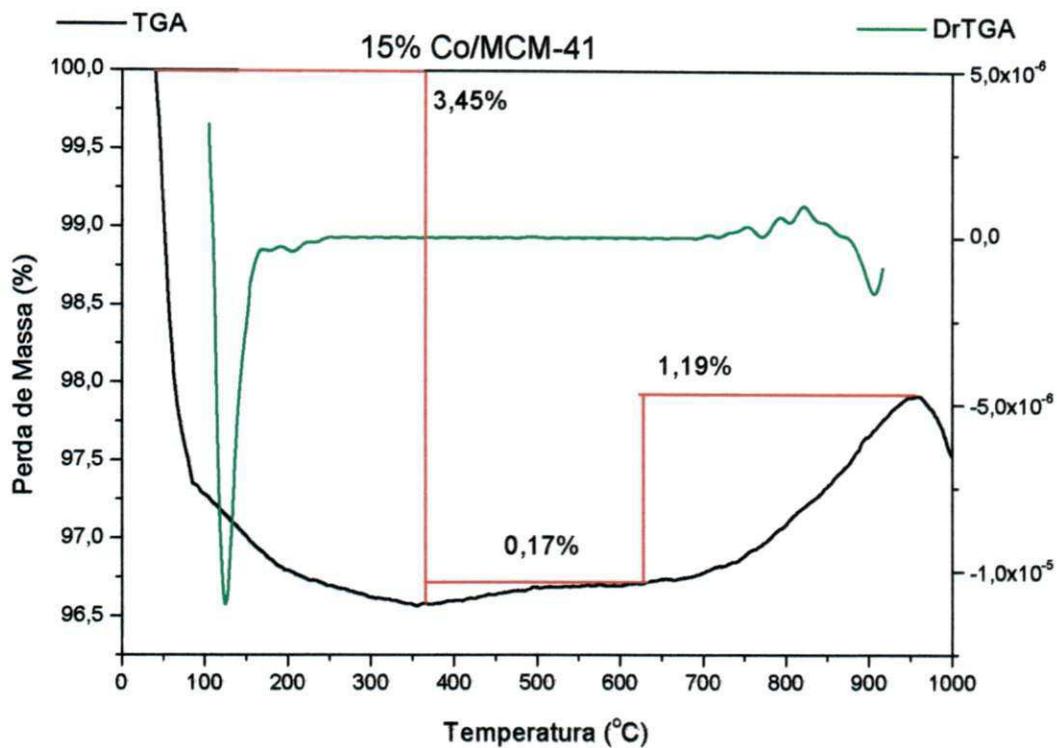
(a)



(b)



(c)



(d)

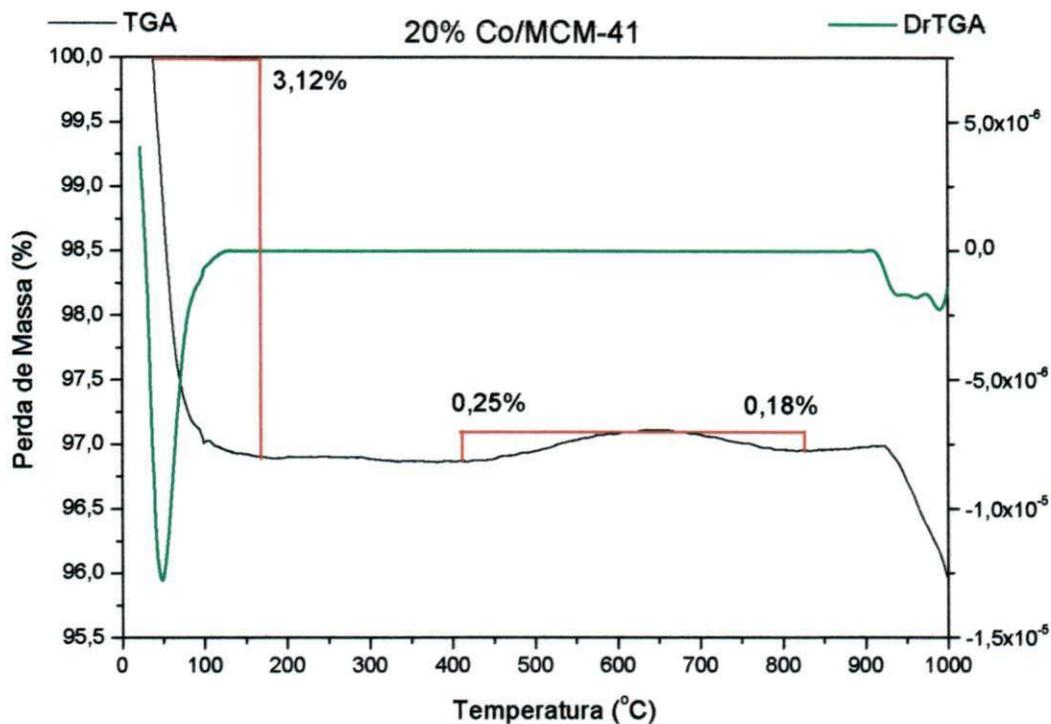


Figura 23. Curvas Termogravimétricas TG/DTG dos catalisadores com (a) 5%, (b) 10% (c) 15% e (d) 20% Co/MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 9. Dados do intervalo de temperatura da segunda inflexão do DTG para os catalisadores 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41

| Catalisadores | Intervalo de Temperatura (°C) |
|----------------------|--------------------------------------|
| 5% Co/MCM-41 | 795-1000 |
| 10% Co/MCM-41 | 355-1000 |
| 15% Co/MCM-41 | 340-955 |
| 20% Co/MCM-41 | 430-645 |

Fonte: Dados da Pesquisa

A partir dos termogramas obtidos verificou-se a presença de duas inflexões com perdas e ganhos de massa para todas as amostras. A primeira inflexão, dada até 376, 215, 386 e 227 °C foi marcada por uma perda de massa de 3,5; 6,4; 3,5; 3,1% para os catalisadores com 5, 10, 15 e 20% Co/MCM-41, respectivamente. Esta perda foi atribuída à remoção de água adsorvida (umidade) e à decomposição total do nitrato de cobalto, onde íons nitratos foram liberando NO_x para formar Co_3O_4 (SHAHEEN, 2007). Como podemos observar, ocorreu na segunda inflexão um ganho de massa para todos os catalisadores atribuídos a oxidação do CoO a Co_3O_4 em diferentes intervalos de temperaturas, como mostra a Tabela 9.

4.1.3.2 Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Figura 24 mostra os perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41 após o processo de impregnação e calcinação.

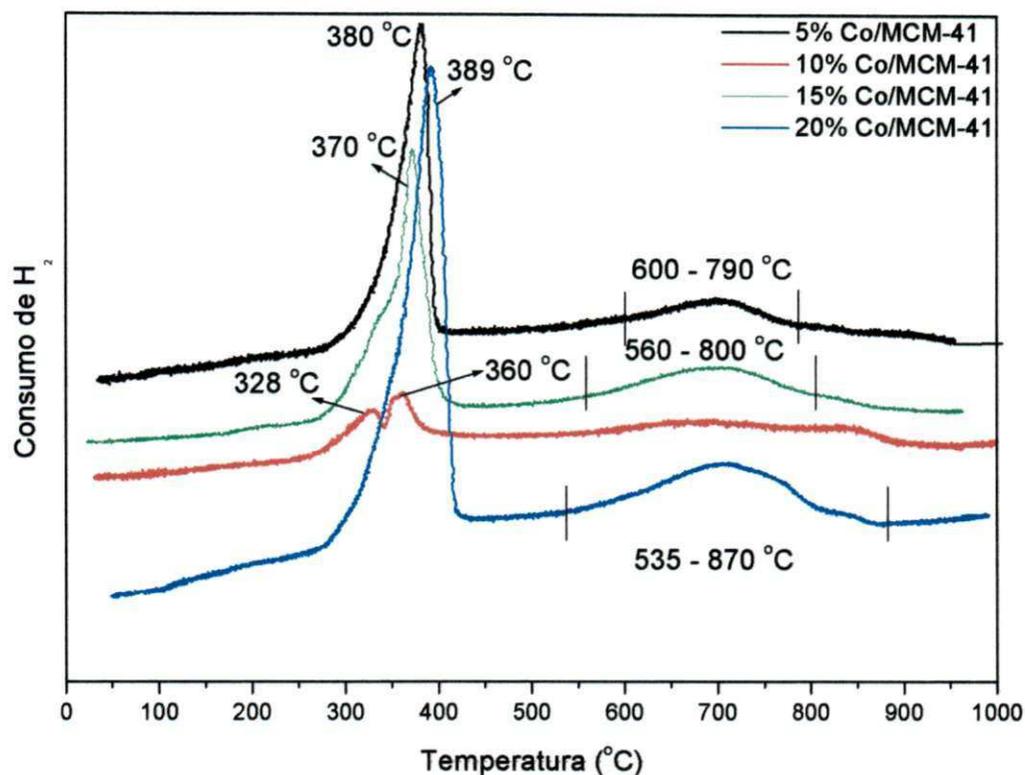


Figura 24. Perfis de RTP dos catalisadores: 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

Através dos perfis de RTP verifica-se que, independente de teor de metal (Co) incorporado ao suporte (MCM-41), apresentam duas regiões distintas de redução indicando a presença de diferentes espécies de cobalto reduzidas. A primeira região marcada por um pico entre 320 e 390 °C foi designado a dois passos de redução do Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$). A segunda região definida por um ombro entre 550 – 900 °C para os catalisadores 5%, 15% e 20%Co/MCM-41 pode ser atribuído a redução de espécies de óxido de cobalto (Co^{2+} e Co^{+3}) que interage com o suporte e dificulta ser reduzido. Outra hipótese seria a presença do silicato de cobalto que não foram observadas no DRX, provavelmente devido ao pequeno tamanho do cristalito (SUVANTO & PAKKANEN, 2000; STORSÆTER et al., 2005).

Percebe-se que os picos do catalisador com 10% de cobalto foram bem inferiores em relação aos demais, indicando a dificuldade de redução do metal (Co).

Baseado no que foi mostrado nos resultados de DRX, o catalisador com 10% de cobalto após o processo de impregnação e calcinação não manteve a estrutura mesoporosa (desmoronou). No entanto, pode-se afirmar que o óxido de cobalto ficou inascesível ao hidrogênio, pois os mesmos ficaram recobertos pela sílica.

4.1.4 Caracterização Morfológica

4.1.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 25 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura em diferentes resoluções da MCM-41 Calcinação. Através das micrografias da MCM-41 Calcinação com ampliação de 500x e 2000x revelaram que a morfologia das partículas para os materiais mesoporosos é variável. Observou-se que a amostra é constituída de partículas que formam agregados irregulares que, medidos na Figura 25a, apresentou tamanho na faixa de 2,78 μm . No entanto, a presença de partículas irregulares não quer dizer que o material obtido seja uma peneira mesoporosa desorganizada.

Um mecanismo foi proposto por CAI et al. (1999) para explicar as morfologias encontradas Figura 26 : em solução concentrada, muitos núcleos micela-silicato são formados e crescem em um primeiro estágio, seguindo-se a agregação destes núcleos. Por causa da mais alta concentração das micelas cilíndricas na solução concentrada, o alto grau de supersaturação conduz a uma rápida nucleação e crescimento em não-equilíbrio. Como resultado, centros de coordenação não-hexagonais são formados.

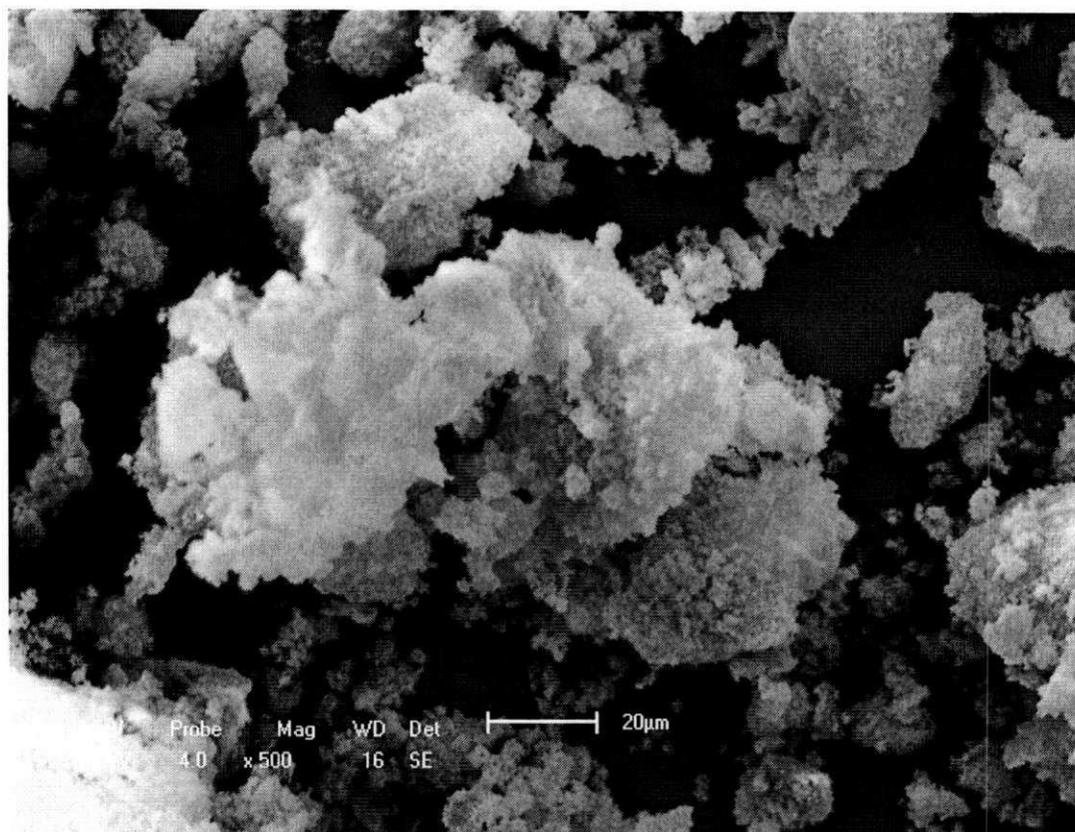
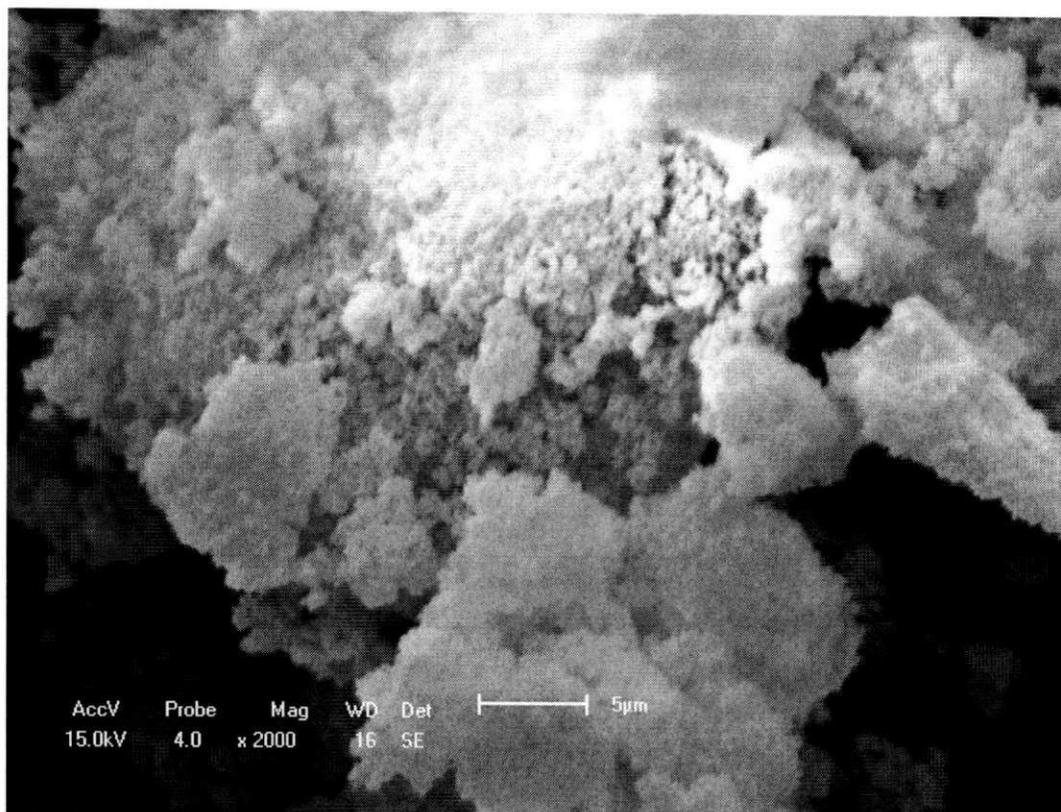


Figura 25. Micrografias da amostra MCM-41 calcinada.

Fonte: Dados da Pesquisa

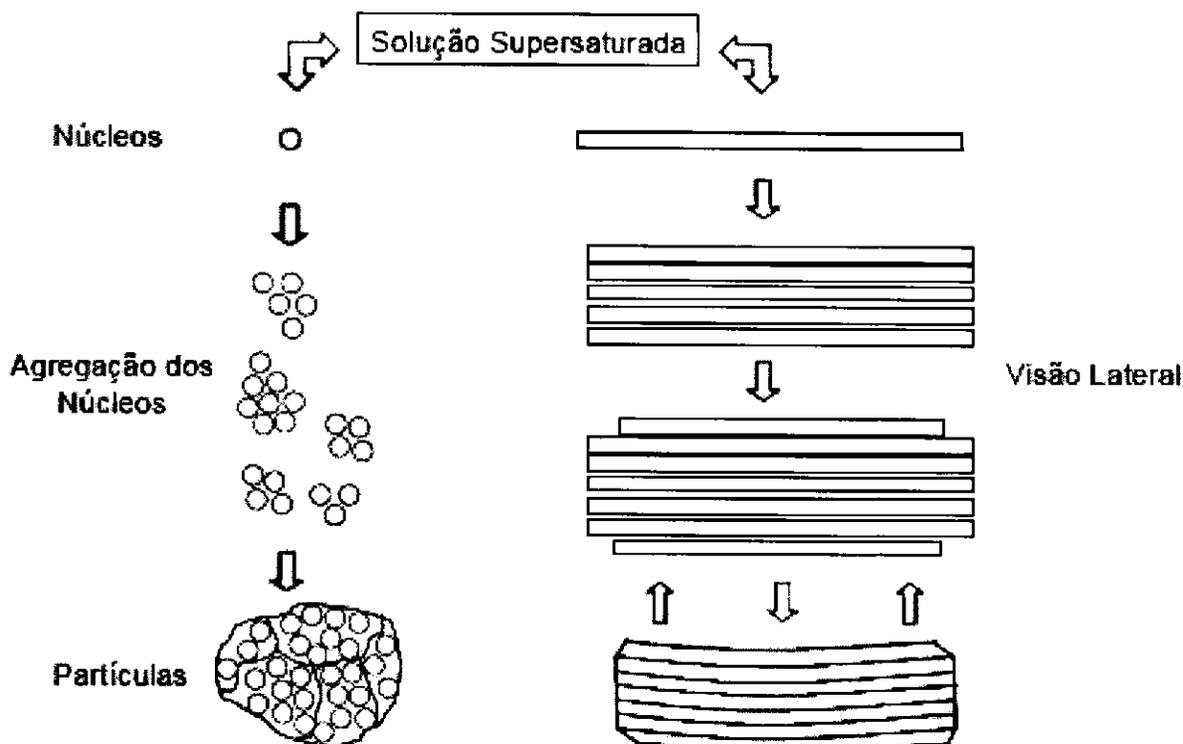


Figura 26. Mecanismo para a formação das partículas de MCM-41

Fonte: CAI et al., 1999.

GOMES (2005) utilizando o mesmo processo de síntese para obtenção da peneira mesoporosa MCM-41 obteve micrografias semelhantes as que foram encontradas neste trabalho. A justificativa para obtenção de amostras com partículas irregulares possivelmente está ligada ao tipo de fonte de sílica utilizada. Como a sílica pirolisada é difícil de solubilizar, a nucleação heterogênea sobre as partículas é favorecida na solução supersaturada. Assim a solubilização da sílica é acompanhada pela formação muito rápida de um grande número de núcleos, que devido a supersaturação do sistema levam a produção de agregados de pequenos cristalitos, não permitindo a organização de partículas com visível hábito hexagonal. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é mais indicada para avaliação e verificação do arranjo hexagonal.

SELVAM et al (2001), ao comparar diversos trabalhos sobre a MCM-41, afirmam que os agregados deste material têm uma estrutura em vários níveis, compreendendo mesoporos, cristalitos e partículas dentro de aglomerados, como apresentado na Figura 27. Tipicamente os cristalitos têm dimensões nanométricas

(até 100 nm) enquanto as partículas têm dimensões sub-micrométricas (entre 0,3 e 0,8 μm). Os aglomerados têm dimensões que variam conforme o método de síntese. Os autores, através de uma análise matemática fractal dos dados de adsorção para vários materiais, demonstraram que a superfície dos mesoporos é “lisa” em escala molecular, ou seja, não há formação de protuberâncias ou afunilamentos do raio de mesoporo na síntese da MCM-41.

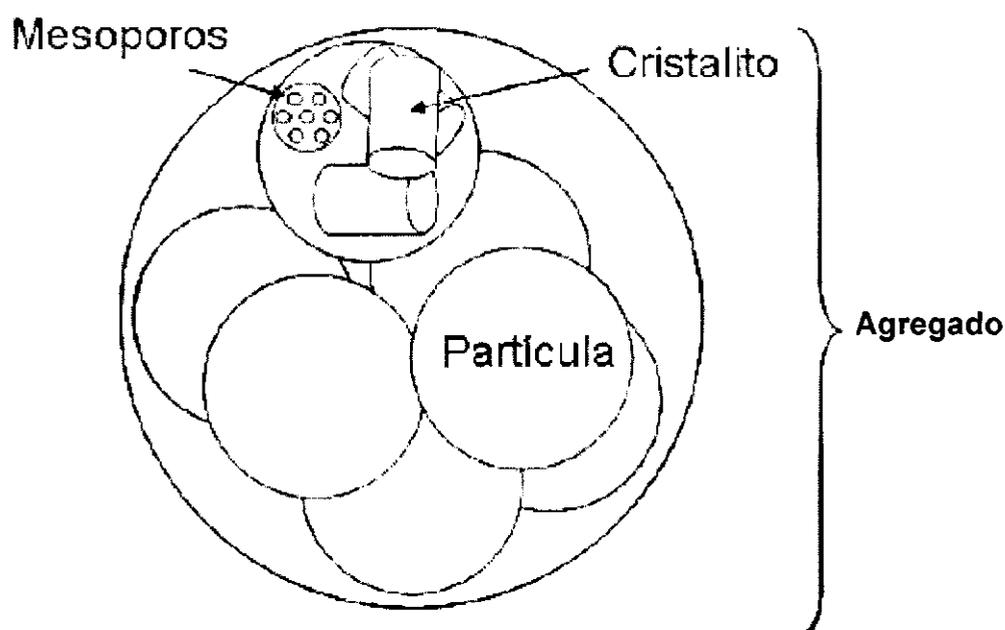


Figura 27. Meso- e macroestrutura da MCM-41.

Fonte: SELVAM et al, 2005.

As Figuras 28, 29, 30 e 31 mostram imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura em diferentes resoluções dos catalisadores 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41, respectivamente.

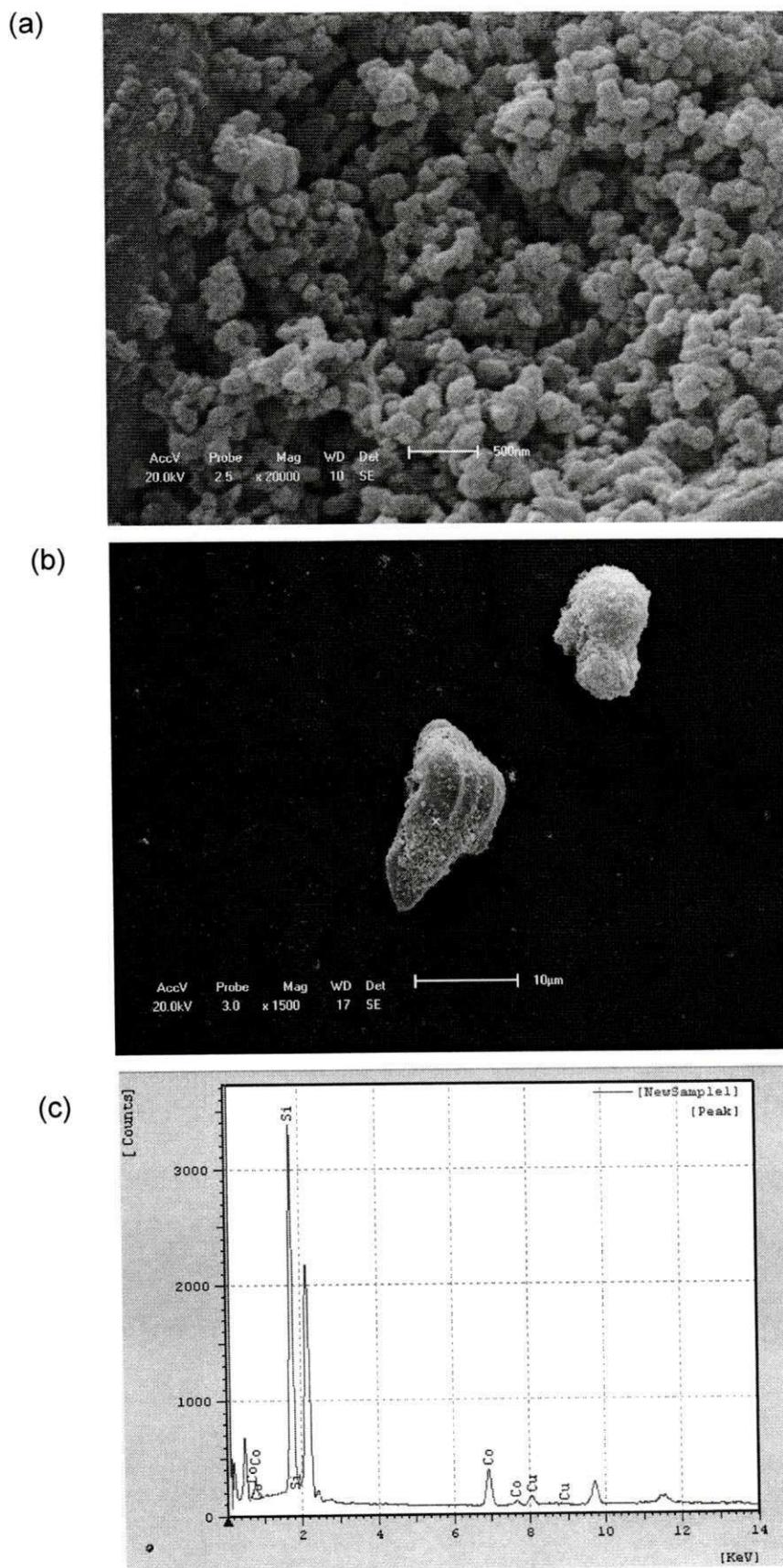


Figura 28. Micrografias do catalisador 5% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

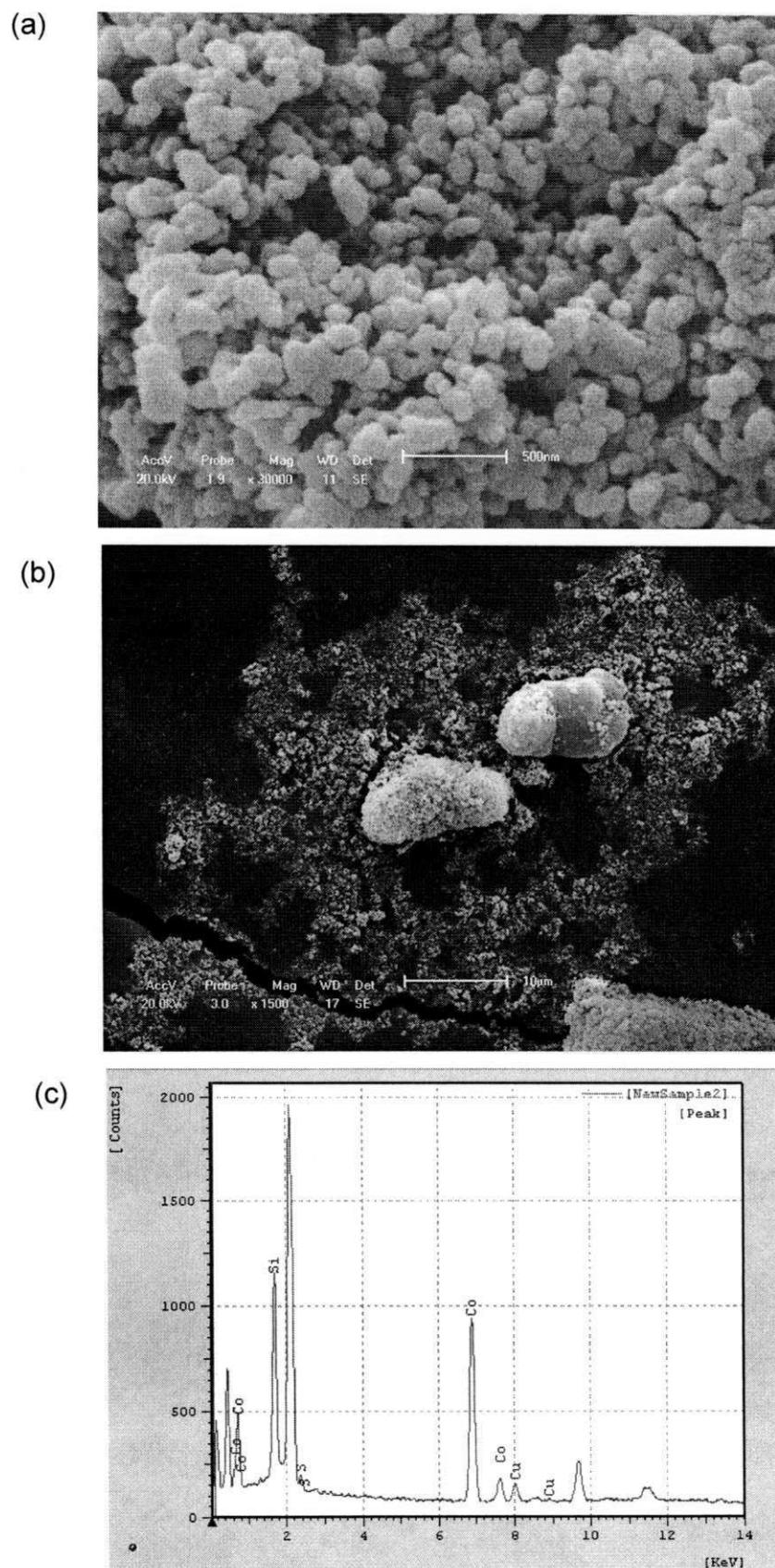


Figura 29. Micrografias do catalisador 10% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

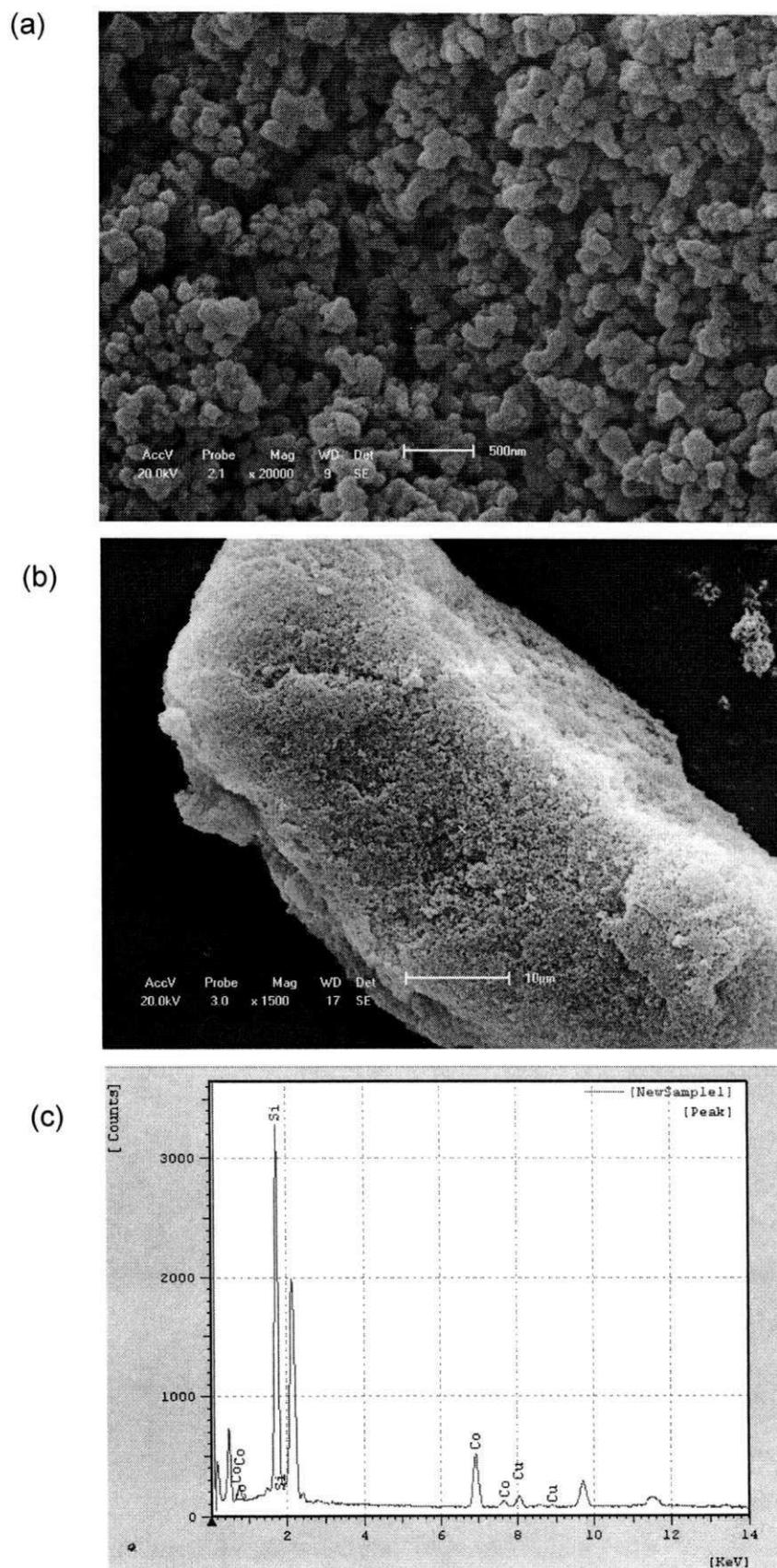


Figura 30. Micrografias do catalisador 15% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

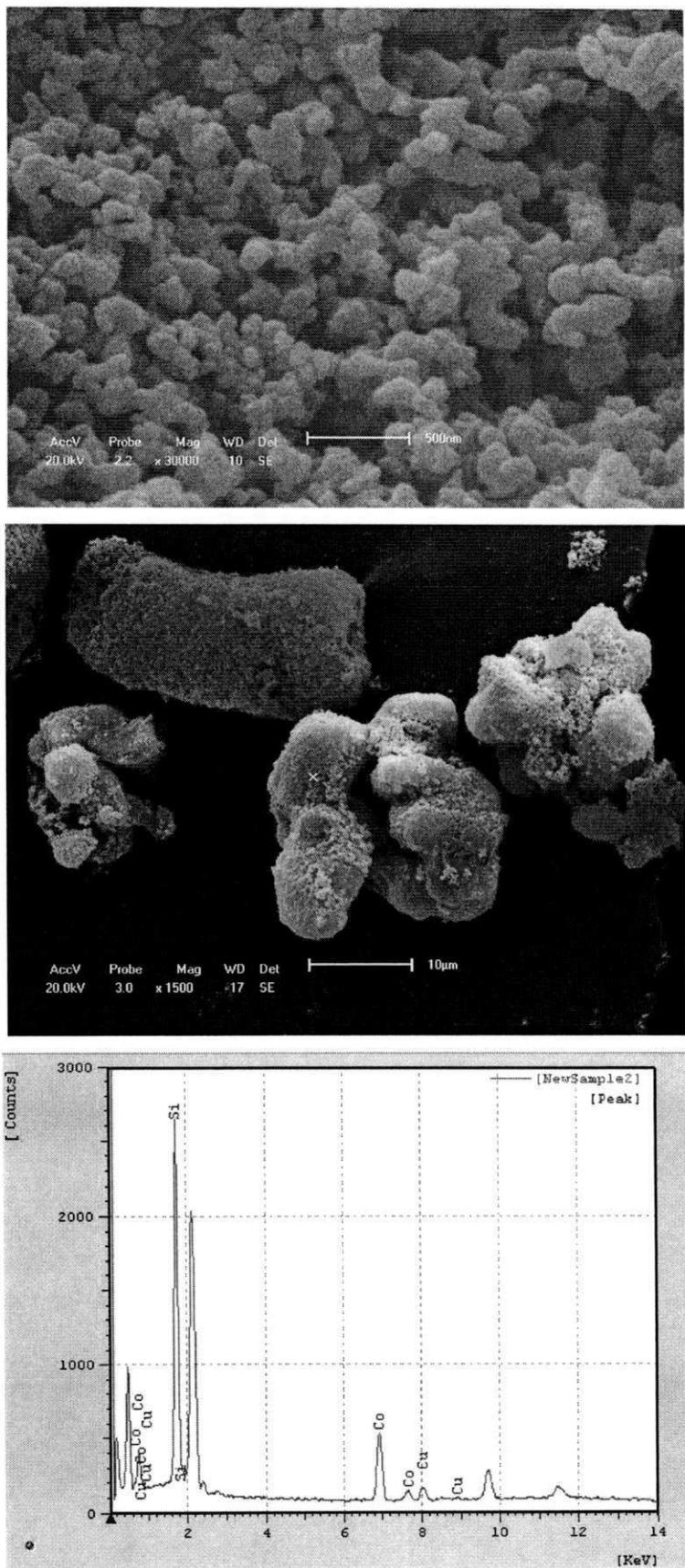


Figura 31. Micrografias do catalisador 20% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

Pode-se observar através das micrografias apresentadas nas Figuras 28 (a, b), 29 (a, b), 30 (a, b) e 31 (a, b) que os catalisadores após o processo de impregnação do cobalto ao suporte (MCM-41) apresentaram morfologias similares em forma arredondada e de bastões sextavados, respectivamente. É possível perceber que as partículas formam agregados de tamanhos irregulares que, medidos no item *a* de cada Figura (28, 29, 30, 31), apresentou tamanho na faixa de 350 e 500 nm. Entre os agregados de partículas, verificou-se a presença de espaços vazios que são atribuídos, provavelmente, aos canais presentes na peneira molecular mesoporosa.

Através de uma análise química pontual utilizando o EDS (Figuras 28c, 29c, 30c e 31c) acoplado ao equipamento do MEV, verifica-se a presença do cobalto na peneira molecular mesoporosa MCM-41.

4.1.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 32 (a,b) mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em diferentes resoluções da amostra MCM-41 Calcinada.

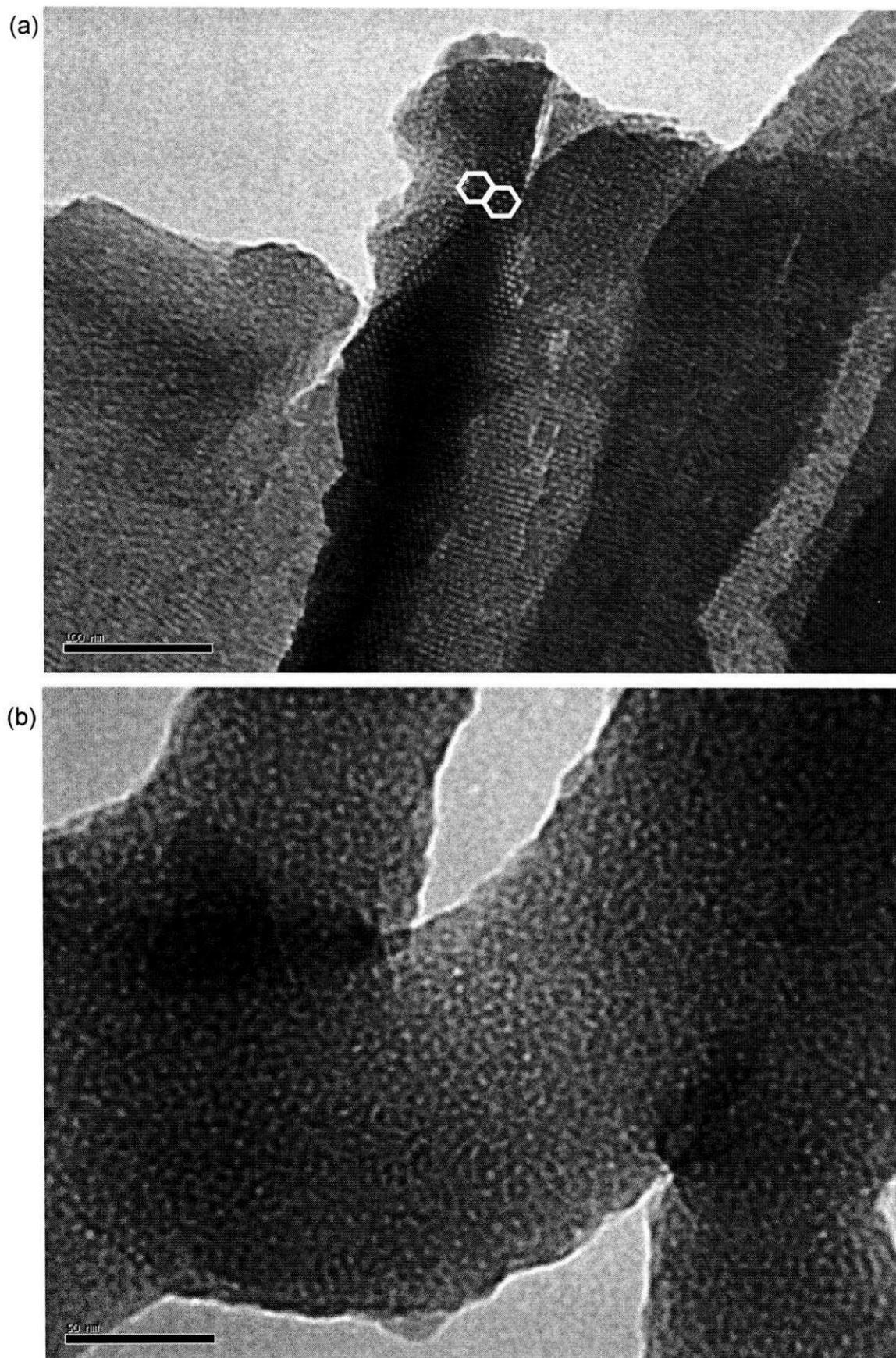


Figura 32. Micrografias da amostra MCM-41 calcinada.

Fonte: Dados da Pesquisa

Através das micrografias verifica-se que após o processo de calcinação a estrutura mesoporosa é preservada. É possível perceber que algumas partículas estão alinhadas o suficiente de tal forma que o arranjo regular hexagonal torna-se evidente. Como, também, são observadas irregularidades de partículas que foram discutidas anteriormente. Verifica-se que os mesoporos apresentam diâmetros, aproximadamente, de 2,5 nm (medidos na Figura 32 a). Podemos observar que a micrografia apresenta diferentes tonalidades, campos claros e escuros. A diferença no contraste são devidas às diferentes espessuras de material.

As Figuras 33, 34, 35 e 36 mostram imagens obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão em diferentes resoluções dos catalisadores 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41, respectivamente.

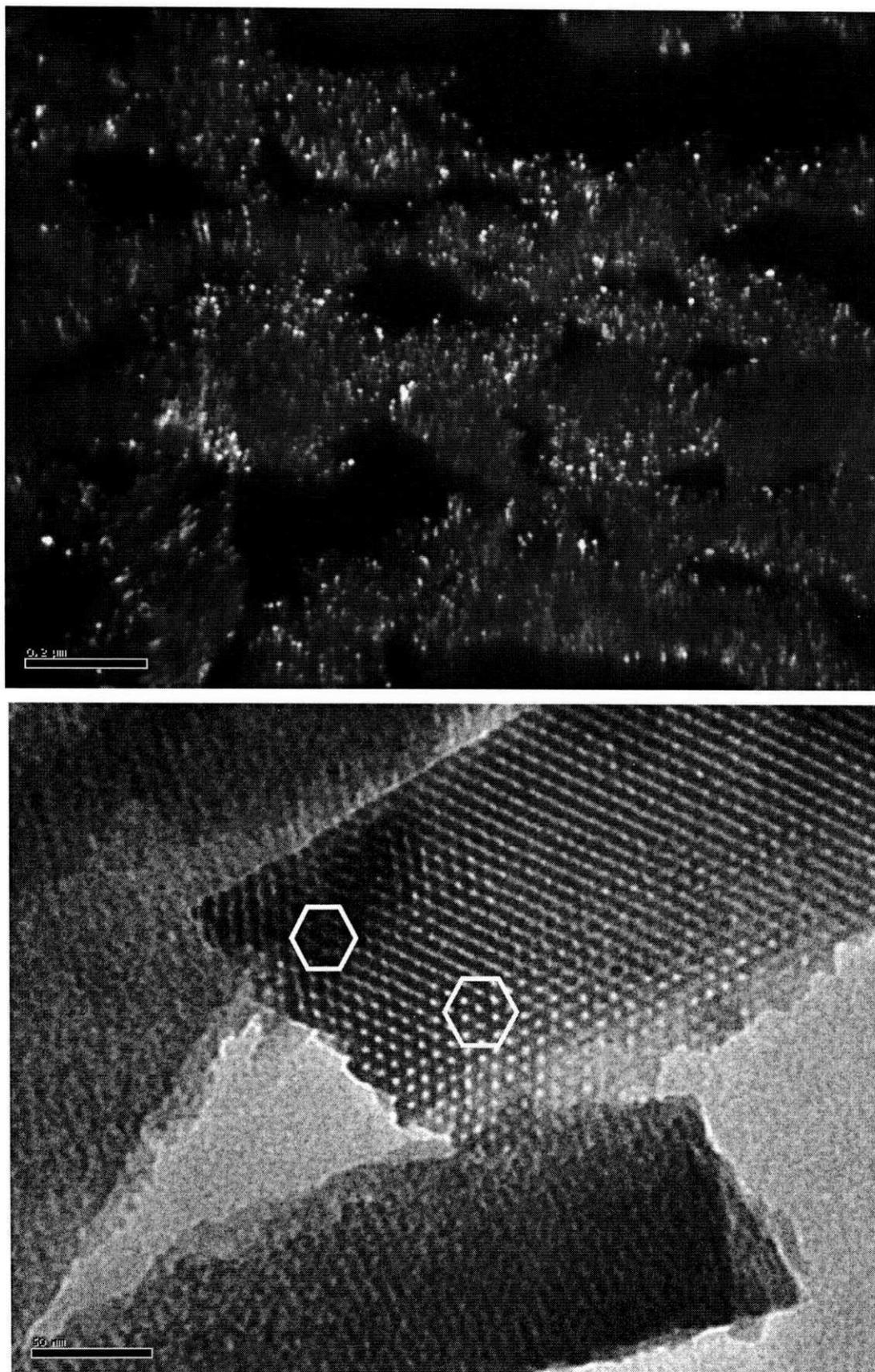


Figura 33. Micrografias do catalisador 5% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

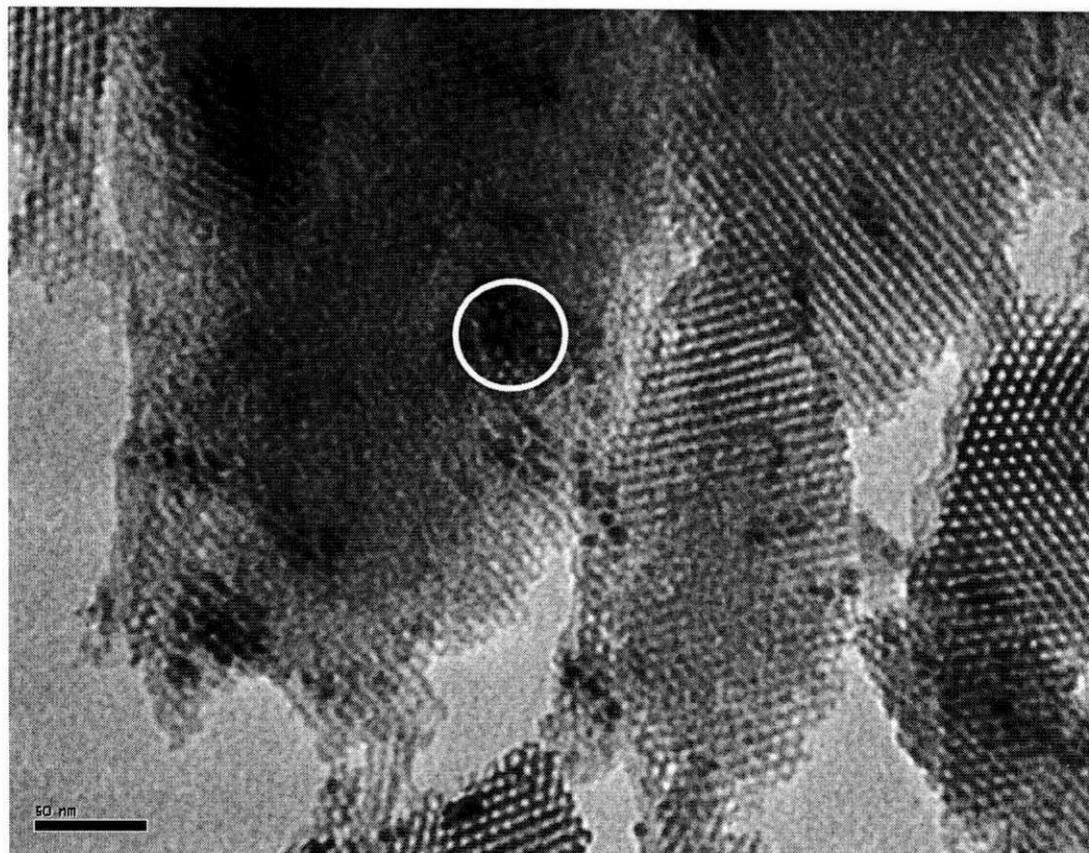
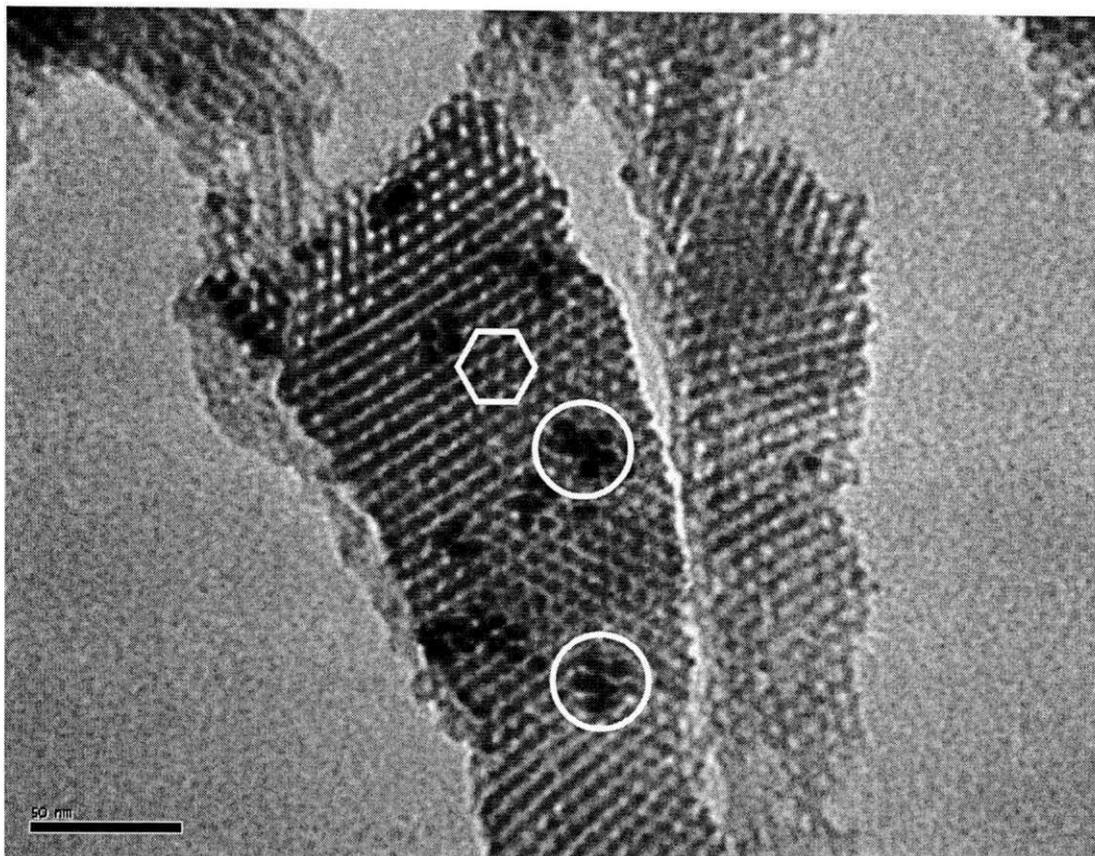


Figura 34. Micrografias do catalisador 10% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

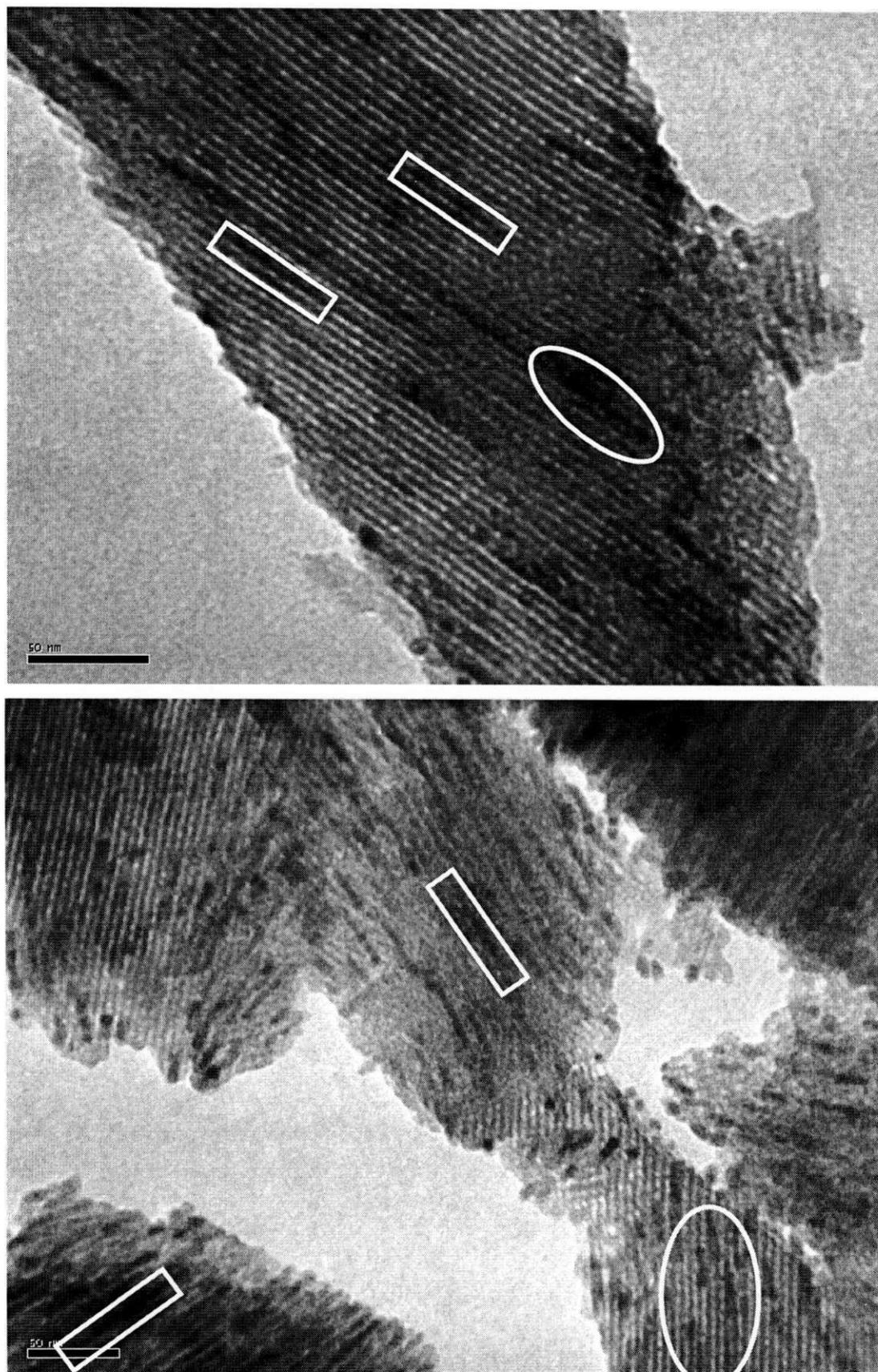


Figura 35. Micrografias do catalisador 15% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

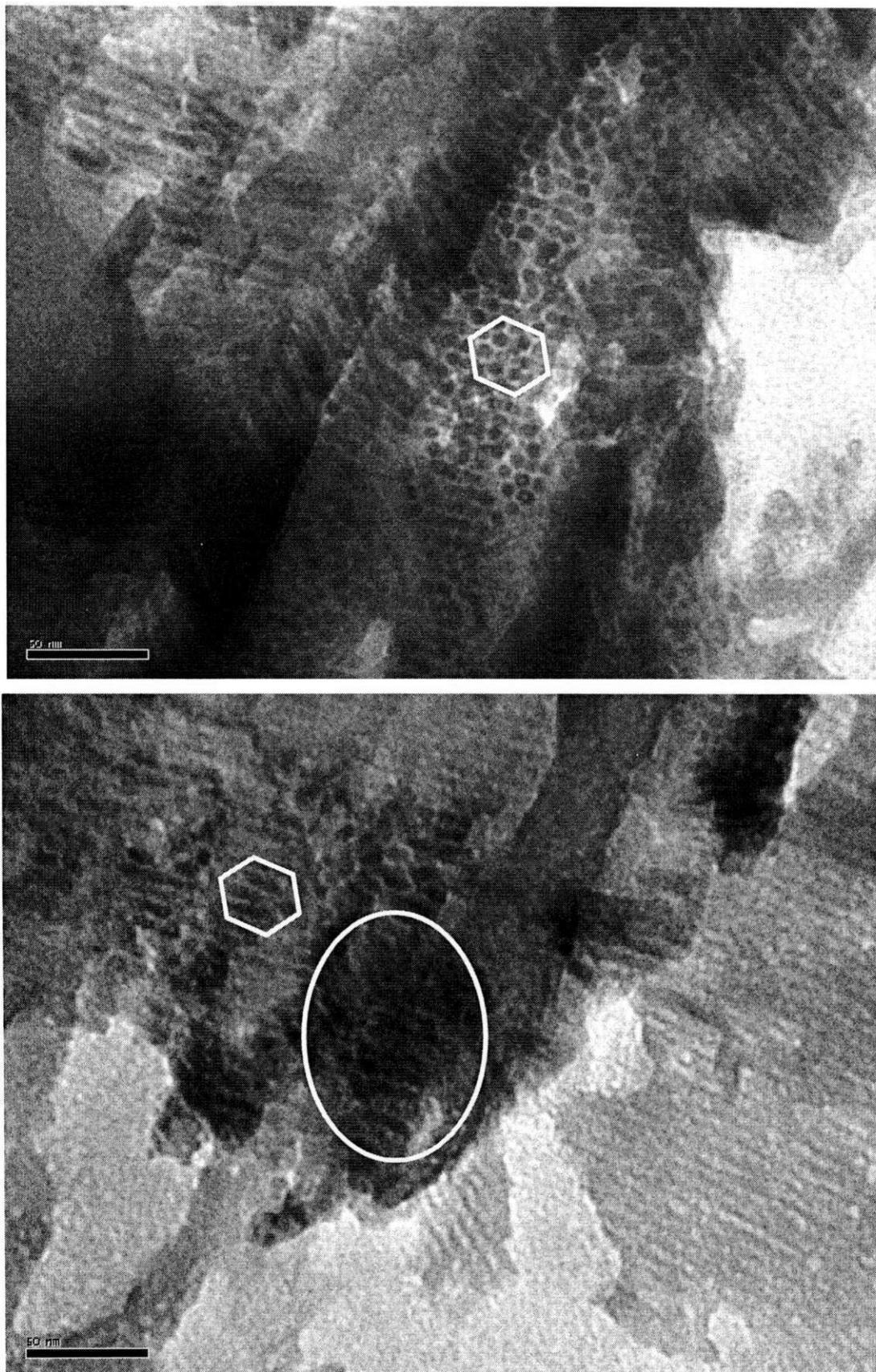


Figura 36. Micrografias do catalisador 20% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da Pesquisa

Verifica-se através das micrografias apresentadas nas Figuras 33, 35 e 36 a distribuição heterogênea das partículas de cobalto em todos os catalisadores, os quais apresentaram tamanho de partículas de cobalto, aproximadamente, entre 1,5 e 2 nm. Os processos de ativação (calcinação e redução) nos catalisadores (5%, 10% e 15% Co/MCM-41) não afetaram a estrutura mesoporosa dos mesmos, estando em concordância com os resultados de DRX. Todos os catalisadores apresentaram arranjo regular hexagonal evidente, assim, como, apresentaram regiões indefinidas.

Na Figura 34 pode-se observar que o catalisador 10% Co/MCM-41 apresentou agregados de partículas de cobalto.

4.1.5 Caracterização Textural

4.1.5.1 Adsorção Física de N₂

A Figura 37 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C referente às amostras MCM-41 Calcinação.

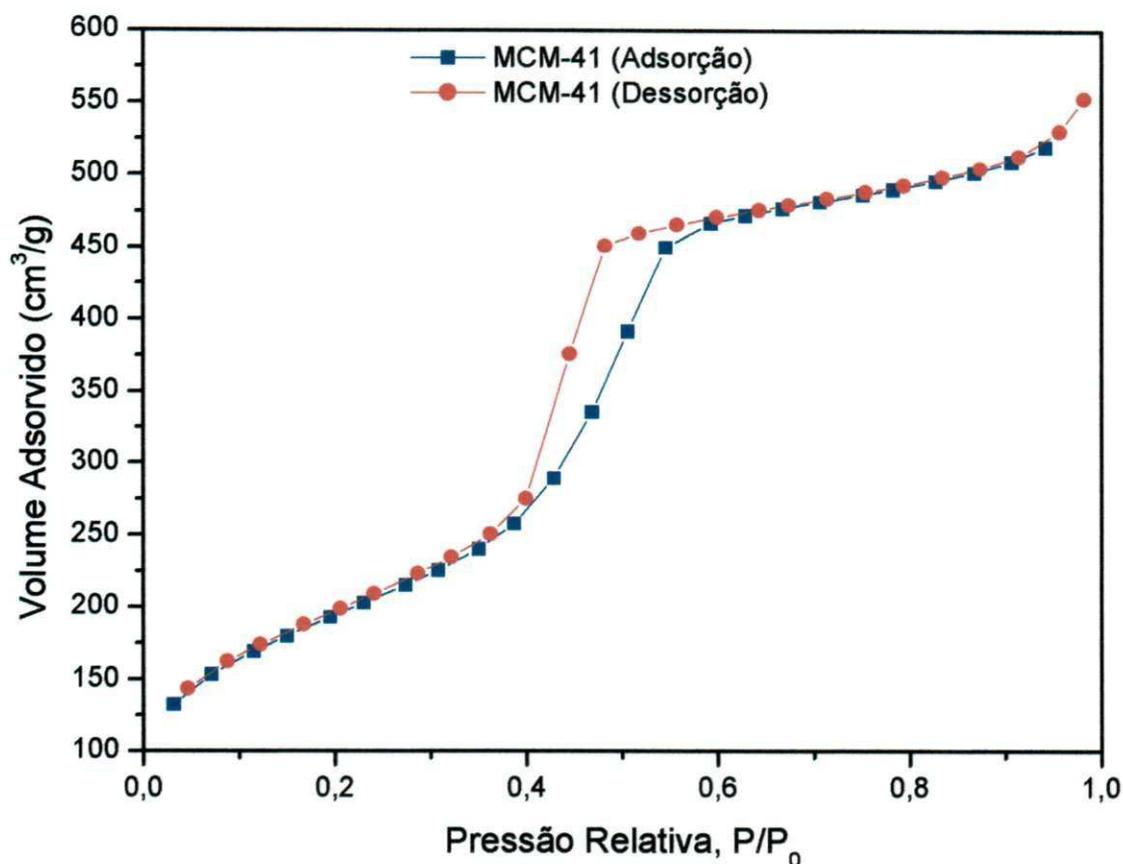


Figura 37. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C da amostra de MCM-41 calcinada.

Fonte: Dados da Pesquisa.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 são do Tipo IV, relativas a materiais mesoporosos (LEOFANTI et al., 1998). Três regiões podem ser distinguidas: a primeira, dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,4 - 0,6$, ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (SCHMIDT et al., 1995; SUVANTO et al., 2000).

A curva de dessorção apresentou "loop" de histerese do tipo H2 a pressões parciais (P/P_0) entre 0,4 – 0,6. Este comportamento corresponde a materiais porosos

constituídos por cilindros abertos nas duas extremidades (SELVAM et al., 2001; KHODACOV et al., 2005).

As Figuras 38 e 39 mostram as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196 °C referente aos catalisadores 5% Co/MCM-41, 10% Co/MCM-41, 15% Co/MCM-41 e 20% Co/MCM-41.

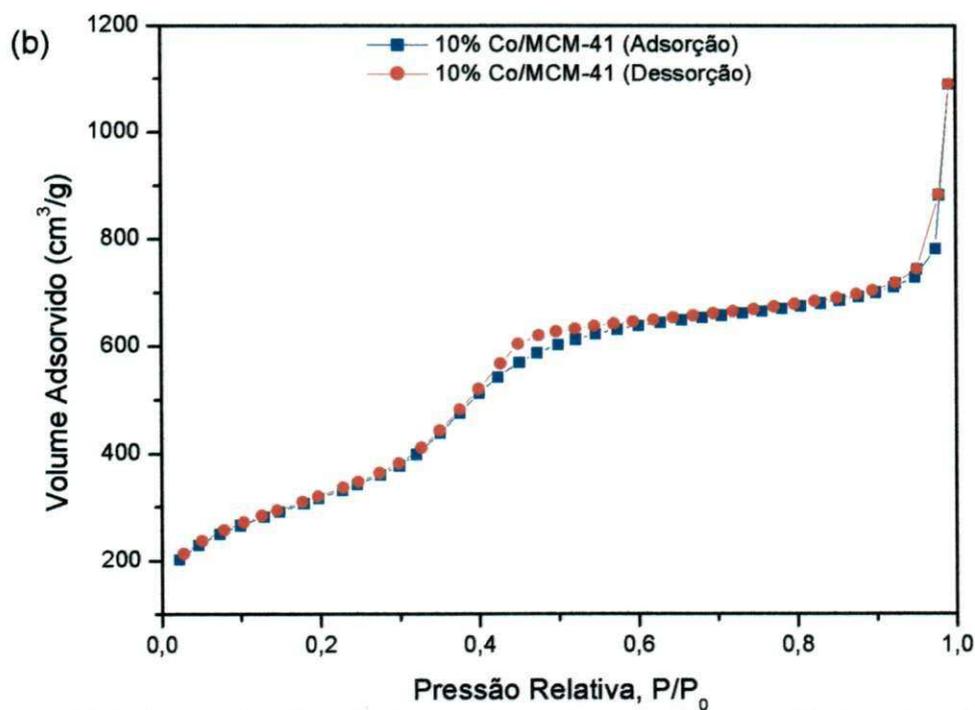
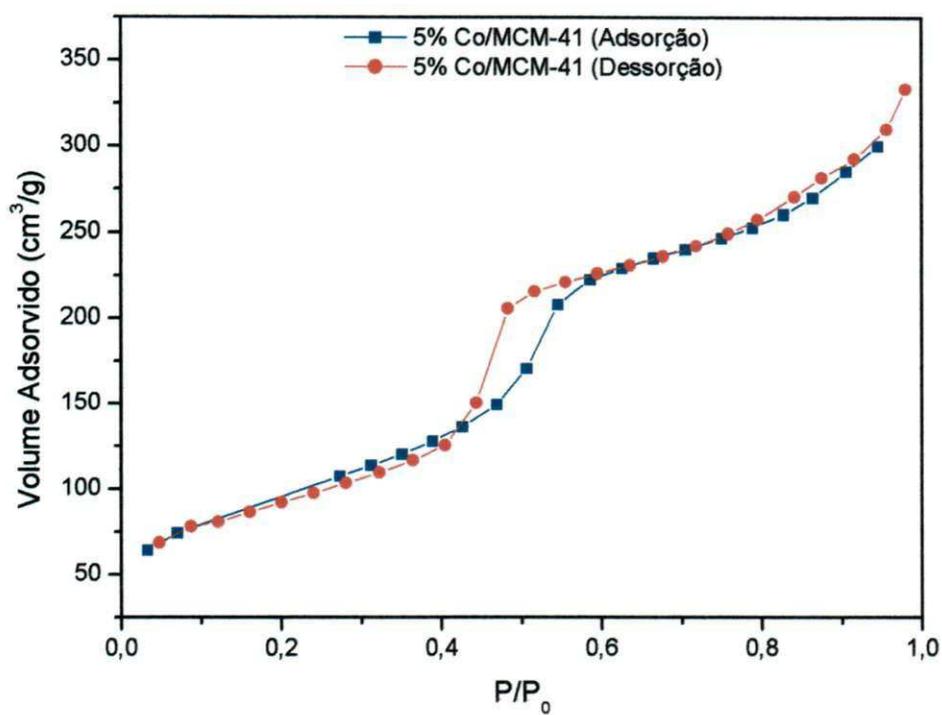
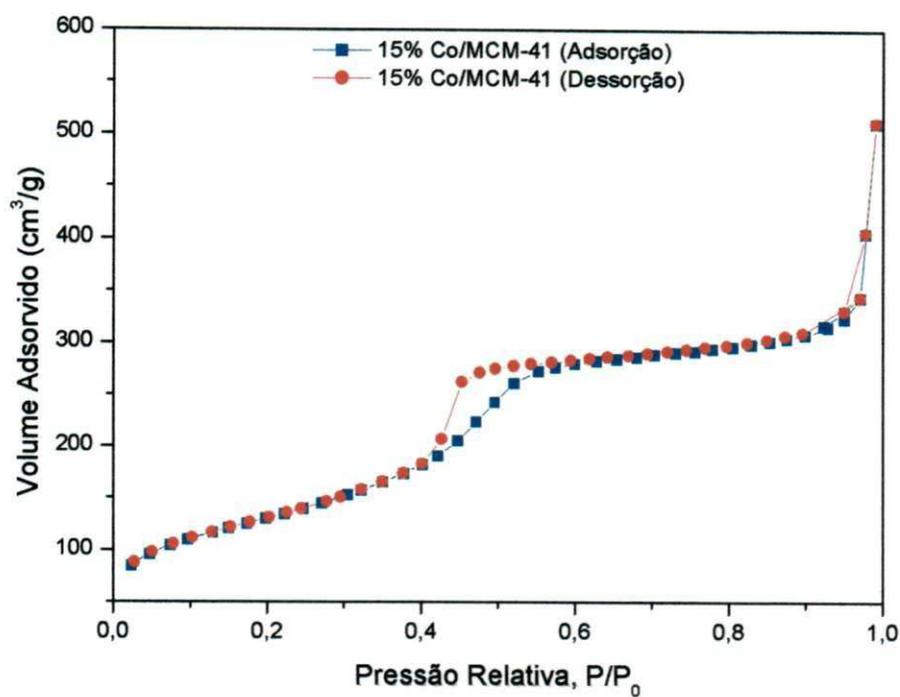


Figura 38. Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C dos catalisadores de (a) 5% Co/MCM-41 (b) 10% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da pesquisa.

(c)



(d)

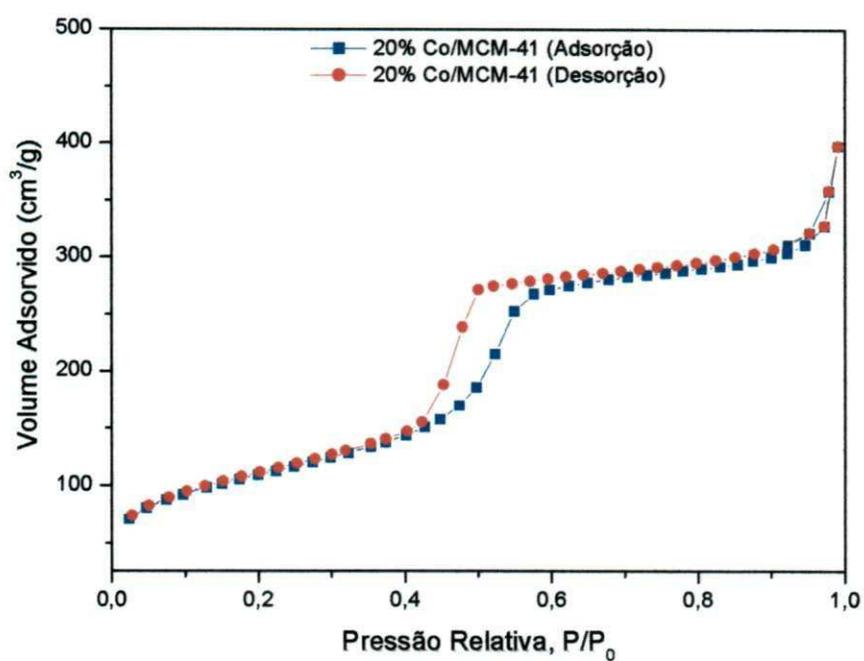


Figura 39. Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C dos catalisadores: (a) 15% Co/MCM-41 e (b) 20% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da pesquisa

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os catalisadores 5% Co/MCM-41, 10% Co/MCM-41, 15% Co/MCM-41 e 20% Co/MCM-41 apresentaram perfis similares, sendo tipicamente do Tipo IV (LEOFANTI et al., 1998). As três regiões mostradas referem-se as mesmas etapas descritas anteriormente para Figura 37.

As curvas de dessorção para os catalisadores 5% Co/MCM-41, 15% Co/MCM-41 e 20% Co/MCM-41 apresentaram *loop* de histerese do tipo H2 a pressões parciais (P/P_0) entre 0,4 – 0,6. Verifica-se que ao aumentarmos o teor de metal sobre o suporte o *loop* de histerese torna-se mais largo para este catalisador. Este fato pode ser atribuído, ao fenômeno de condensação capilar dentro dos mesoporos (FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989; SELVARAJ et al., 2005). Para o catalisador 10% Co/MCM-41 o *loop* de histerese apresentado pela curva de dessorção foi muito pequeno devido a irregularidade do tamanho de partículas apresentado. Como mostrado no DRX o processo de impregnação e calcinação comprometeram a estrutura mesoporosa.

Histereses são comuns em materiais mesoporosos e podem ser atribuídas às formas dos poros alongadas ou em forma de cilindros uniformes (KRUK e JARONIEC, 2001).

A Tabela 10 apresenta os resultados, calculados a partir das isotermas, do diâmetro e volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, das amostras: MCM-41 Calcinada, 5% Co/MCM-41, 10% Co/MCM-41, 15% Co/MCM-41 e 20% Co/MCM-41.

Tabela 10. Análise textural das amostras: MCM-41 Sintetizada, 5% Co/MCM-41, 10% Co/MCM-41, 15% Co/MCM-41 e 20% Co/MCM-41

| Amostras | S_{BET} (m ² /g) | S^{ext} (m ² /g) | V_p^{micro} (cm ³ /g) | V_p^{meso} (cm ³ /g) | V_p^{total} (cm ³ /g) | D_p (nm) | D_p^{Ads} (nm) | D_p^{Des} (nm) |
|-----------------------|---|---|--|---|--|------------------------------|--|--|
| MCM-41 Calcificada | 693 | 81 | 0,70 | 0,08 | 0,78 | 0,49 | 0,39 | 0,35 |
| 5% Co/MCM-41 | 349 | 160 | 0,24 | 0,20 | 0,45 | 0,37 | 0,41 | 0,39 |
| 10% Co/MCM-41 | 1185 | 138 | 0,90 | 0,79 | 1,69 | 0,57 | 0,31 | 0,31 |
| 15% Co/MCM-41 | 476 | 70 | 0,39 | 0,41 | 0,80 | 0,66 | 0,38 | 0,36 |
| 20% Co/MCM-41 | 386 | 60 | 0,38 | 0,24 | 0,62 | 0,64 | 0,45 | 0,38 |

Fonte: Dados da pesquisa.

Verificou-se que os valores de área superficial específica (S_{BET}) e de volume de microporos (V_p^{total}) reduziram à medida que os teores de metal impregnado aumentaram. Um dos motivos principais desta diminuição é o bloqueio de poros do suporte pelos óxidos de cobalto (Co_2O_3 , Co_3O_4) formados pela decomposição dos sais impregnados (SILVA, 2004; MOHAMED; ALI; EISSA, 2005).

Foi observado, em todos os catalisadores, que os valores da área externa bem menor do que os de área superficial específica, constituindo de 11% a 15% da área superficial específica, apontando a natureza porosa desses materiais e sugerindo a presença de mesoporos. Normalmente, os catalisadores possuem valores de área externa muito menor do que a área superficial específica, e isso são importantes para evitar envenenamentos e perda de atividade (CIOLA, 1981; LEOFANTI et al., 1997).

O catalisador com 10% Co/MCM-41 apresentou área superficial específica maior do que as demais amostras. Por não manter a estrutura do catalisador após o processo de impregnação e calcinação,

Uma combinação de técnicas (DRX, BET, MET) demonstraram que a MCM-41 têm uma estrutura multi-níveis que inclui mesoporos, cristalitos e grãos dentro das partículas originais. (SELVAM et al., 2001).

4.1.6 Teste Catalítico: Reação de Fischer-Tropsch

A partir das caracterizações realizadas foram selecionados dois catalisadores, 5% e 15% Co/MCM-41, para serem avaliados cataliticamente na reação de Fischer-Tropsch.

A Figura 40 apresenta a atividade dos catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41 através das curvas da produção de hidrocarbonetos em duas temperaturas de reação.

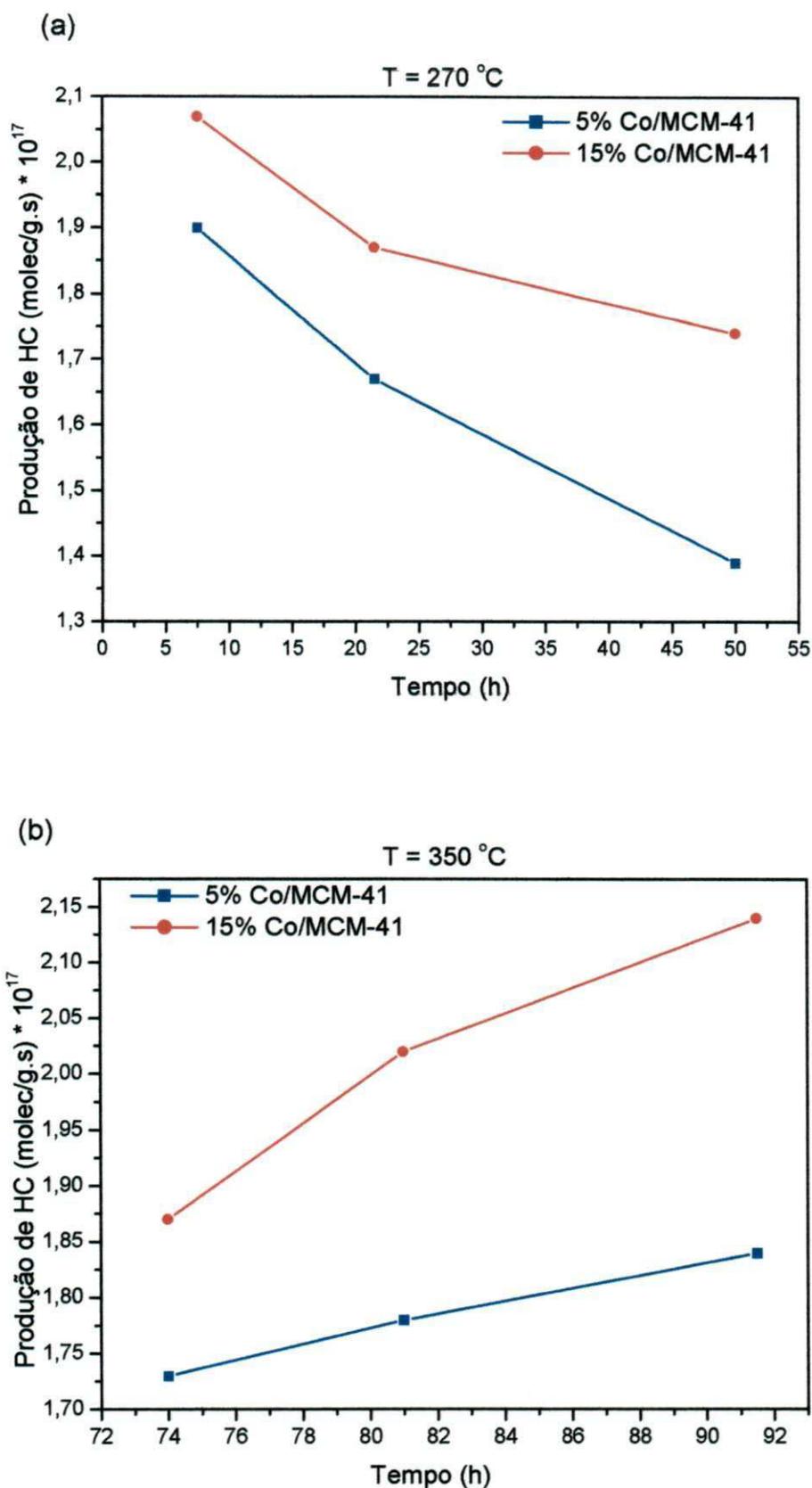


Figura 40. Produção de hidrocarbonetos total dos catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41 nas temperaturas (a) T = 250 °C e (b) T = 350 °C em função do tempo de reação.

Fonte: Dados da pesquisa.

Verificou-se na Figura 40 (a e b) que os catalisadores (5%Co/MCM-41 e 15%Co/MCM-41) apresentaram comportamento semelhantes. Ambos, alcançaram um estado pseudo-estacionário a 7,5 h de reação e após esse tempo as curvas apresentaram decaimento na produção de hidrocarbonetos. Essa tendência evidencia um processo de desativação, por bloqueio dos poros, causado pela deposição do coque ou pela reoxidação parcial do cobalto na superfície do catalisador causado pela água ou produtos oxigenados produzidos pela dissociação do CO, isto tornou os sítios catalíticos inacessíveis a reação. HO et al. (1990) relatou que utilizando catalisadores de Co suportados em sílica atingiu o estado pseudo-estacionário em, aproximadamente, 7 h de reação e que após 24 h de reação o catalisador começou a desativar por bloqueio dos poros.

Após 50 h de reação elevou-se a temperatura no sentido de recuperar a atividade dos catalisadores. No entanto, percebe-se que a produção de hidrocarbonetos aumentou e com 91,5 h de reação o catalisador 15% Co/MCM-41 chegou a atingir a 350 °C um valor superior ao valor inicial a $T = 270$ °C. O catalisador com 5% Co/MCM-41 apresentou comportamento similar.

A Figura 41 (a e b) mostra as curvas de conversão do CO em função do tempo de reação. Pode-se observar que o catalisador com 5% Co/MCM-41 apresentou conversão do CO maior do que o catalisador 15% Co/MCM-41 quando a reação atingiu o estado de pseudo-estacionário (7,5 h), porém a formação de hidrocarbonetos foi levemente maior para o catalisador 15% Co/MCM-41. Este fato pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos presentes neste catalisador (15% Co/MCM-41).

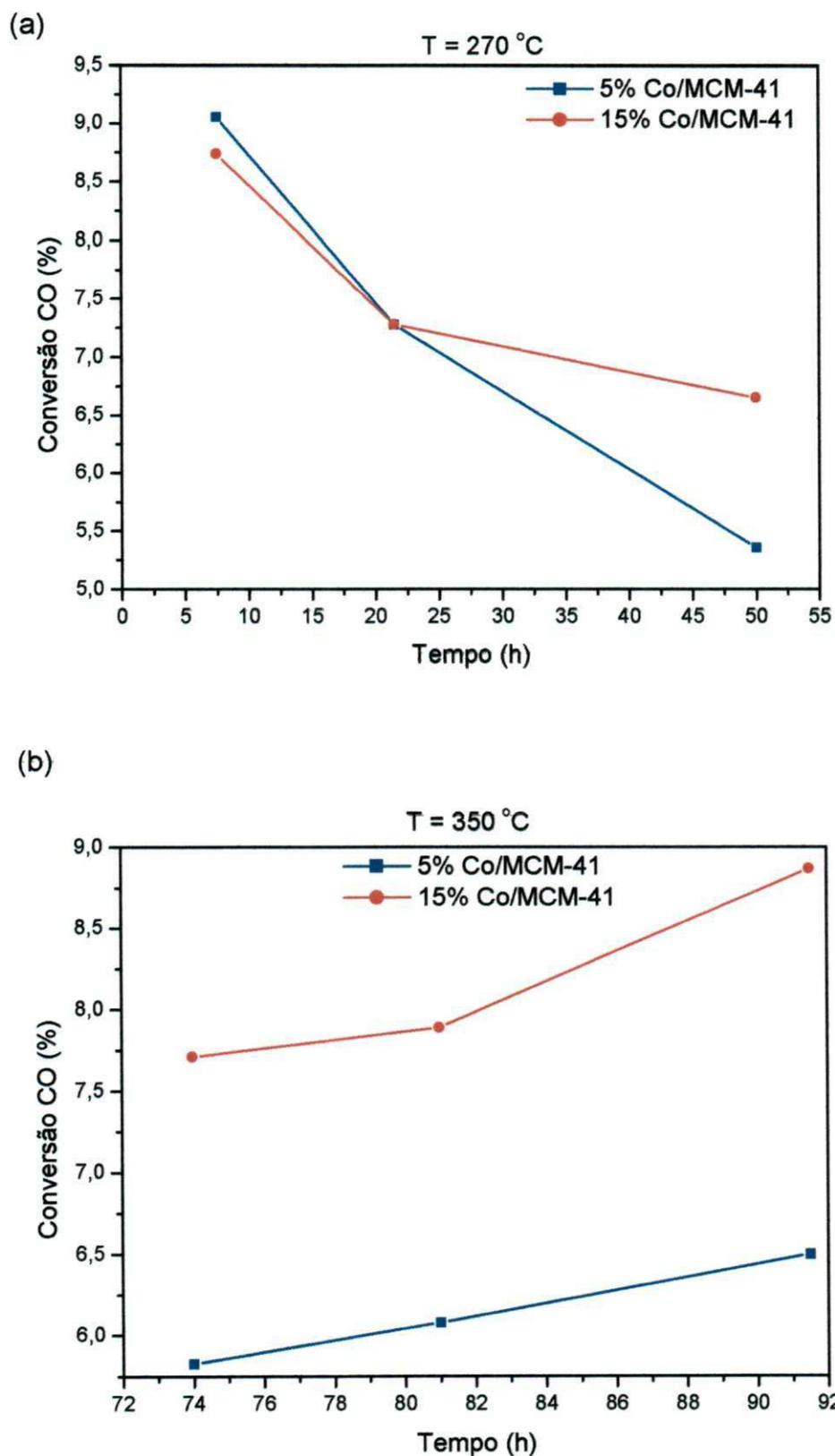


Figura 41. Curva de conversão do CO (%) dos catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41 nas T = 250 °C (a) e T = 350 °C (b).

Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela 11 mostra a seletividade ao metano e a razão das olefinas e parafinas formadas em função do tempo de reação para os catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41.

Tabela 11. Seletividade ao metano e a razão das olefinas e parafinas formadas em função do tempo de reação para os catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41.

| Catalisador 5% Co/MCM-41 | | | | | | |
|----------------------------------|------------|-------------|-----------|------------|-----------|-------------|
| Temperatura (°C) | 270 | | | 350 | | |
| Tempo (h) | 7,5 | 21,5 | 50 | 74 | 81 | 91,5 |
| Olefinas/Parafinas | 0,64 | 0,79 | 0,59 | 0,54 | 0,56 | 0,54 |
| Metano (%) | 45,04 | 52,22 | 63,79 | 73,24 | 71,35 | 67,55 |
| Catalisador 15% Co/MCM-41 | | | | | | |
| Temperatura (°C) | 270 | | | 350 | | |
| Tempo (h) | 7,5 | 21,5 | 50 | 74 | 81 | 91,5 |
| Olefinas/Parafinas | 0,18 | 0,20 | 0,22 | 0,55 | 0,52 | 0,48 |
| Metano (%) | 47,86 | 55,13 | 58,43 | 52,74 | 58,31 | 51,42 |

Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando os dados da Tabela 11 verifica-se que o catalisador 5% Co/MCM-41 até 21,5 h de reação apresentou seletividade a metano menor do que catalisador 15% Co/MCM-41. Entretanto, após esse período o catalisador 5% Co/MCM-41 apresentou altas seletividades a metano. O catalisador 15% Co/MCM-41 apresentou alta seletividade a metano, porém manteve uma maior estabilidade em relação ao catalisador 5% Co/MCM-41.

KHODAKOV et al. (2002) realizaram estudos sobre a influência do suporte sobre os catalisadores de cobalto (5% Co), utilizando peneiras moleculares mesoporosas (MCM-41) com diferentes tamanhos de poros, e observaram que independente do tamanho de poro do suporte os catalisadores apresentaram alta seletividade a metano. DUVENHAGE e COVILLE (1997) relataram em seus estudos que os catalisadores de cobalto suportados em TiO₂ e SiO₂, também, tendem a ser seletivo a metano.

Para justificar este fato foram dadas três suposições: primeiro, a alta seletividade a metano foi atribuído a adsorção do CO nos sítios fracos. Geralmente, supõe-se, que hidrocarbonetos pesados são favorecidos quando o CO e seus intermediários são fortemente adsorvidos pelos sítios do metal (ZHANG et al., 2003; SONG et al., 2006). Segundo, alta seletividade a metano pode ser favorecida devido a baixa dispersão do cobalto na superfície do catalisador e a fase de óxido de cobalto não reduzido. Este fato conduz a reação de deslocamento de água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, aumentando a razão H_2/CO na superfície do catalisador (GIRARDON et al., 2005). Vale ressaltar, que a reação de deslocamento de água favorece a formação do CO_2 . No entanto, nossos dados não estão de acordo com essa afirmação, visto que, não foi detectado a presença de CO_2 entre os produtos da reação.

E, em terceiro lugar, este fato pode ser atribuído as limitações difusionais do CO nos poros do catalisador, que poderia aumentar a razão H_2/CO e, conseqüentemente, aumentar a seletividade a metano (LAPSZEWICZ et al., 1993; KRAUM et al., 1999).

Verifica-se que os catalisadores em estudo apresentaram comportamento oposto em relação a razão olefinas/parafinas, visto que, com o aumento da temperatura essa razão aumentou para o catalisador com 15% Co/MCM-41, indicando que a formação de olefinas foi favorecida, enquanto para o catalisador 5% Co/MCM-41 essa razão diminuiu. Estes resultados são característicos da presença das limitações de transporte e das reações secundárias. IGLESIA et al. (1993) mostraram que as limitações de transporte de hidrocarbonetos na produção relativa de parafinas e olefinas segue dois caminhos. Primeiro, apenas hidrocarbonetos são formados por reações secundárias devido a baixa reatividade de alcanos. Segundo, a difusividade do hidrogenio é maior do que a do CO; a razão H_2/CO aumenta com a porosidade e favorece a produção de moléculas saturadas. A importância das reações secundárias depende da densidade de sítios ativos e das restrições difusionais causada pelos produtos nos poros do catalisador.

De acordo com a Figura 42 pode-se observar a quantidade de olefinas e

parafinas formadas nos tempos de 21,5 h e 81 h de reação nas temperaturas de 270 °C e 350 °C, respectivamente, para os catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41.

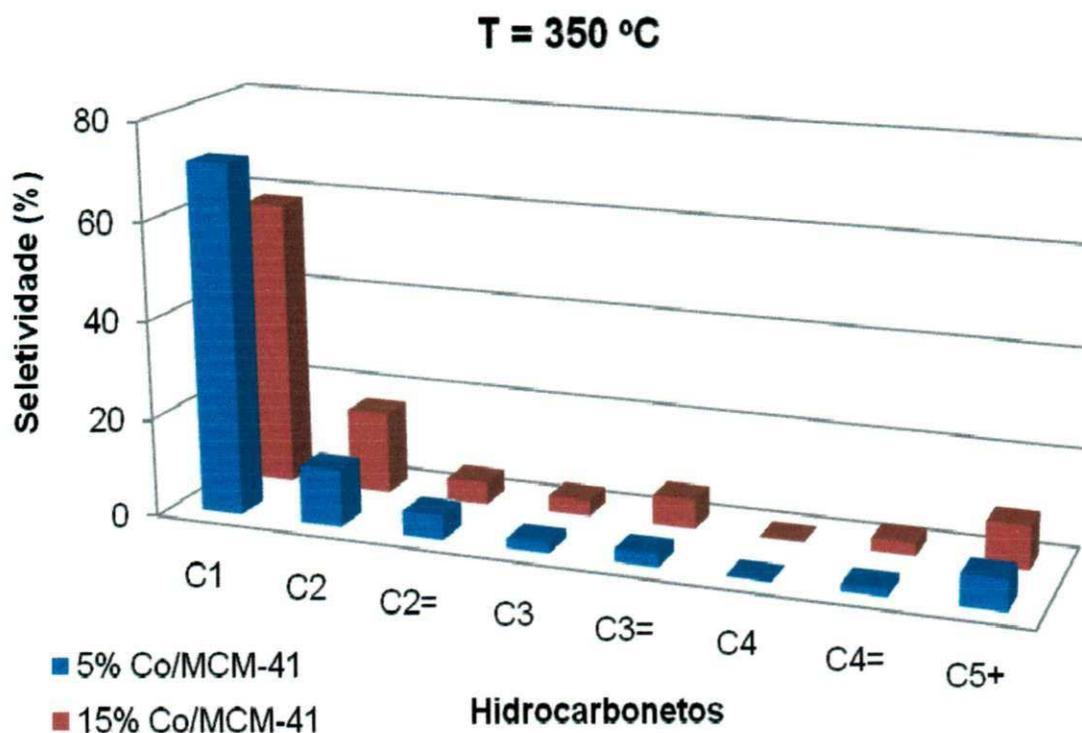
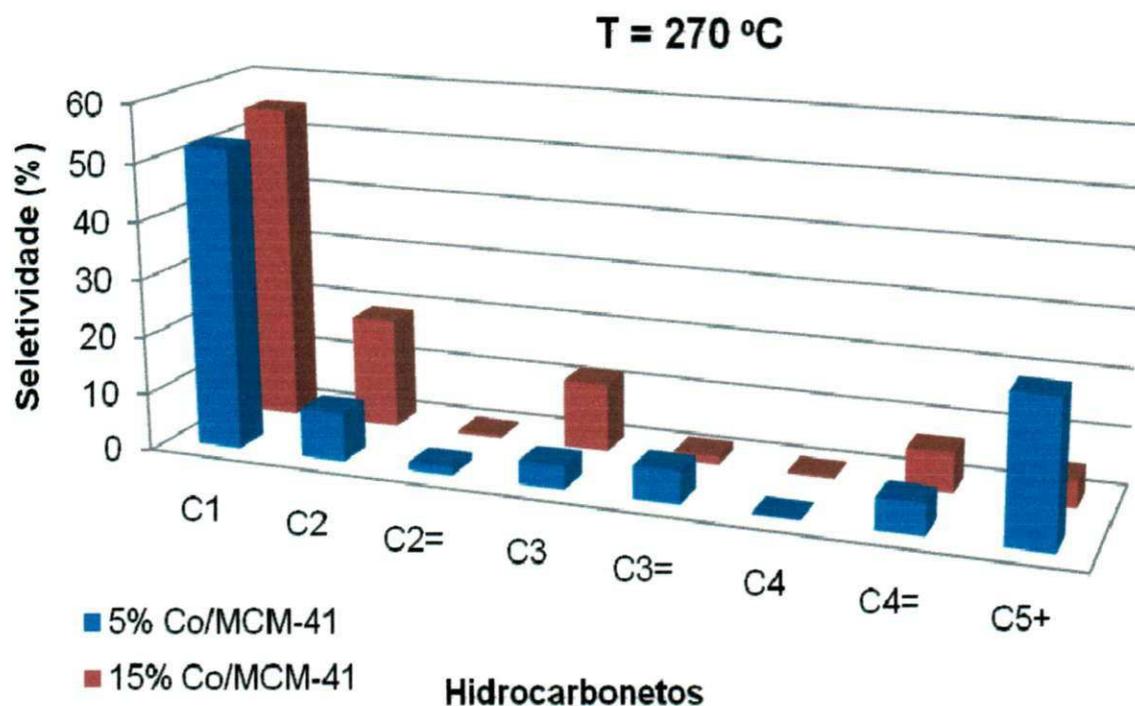


Figura 44. Olefinas e Parafinas formadas no tempo de 21,5 e 81 h de reação nas temperaturas de 270 e 350 °C, respectivamente, dos catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41.

Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela 12 mostra a seletividade do metano, dos hidrocarbonetos leves (C_2-C_4) e hidrocarbonetos líquidos C_5^+ formados no tempo de 21,5 e 81 h de reação nas temperaturas de 270 e 350 °C, respectivamente, para os catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41.

Tabela 12. Seletividade do metano, dos hidrocarbonetos leves (C_2-C_4) e hidrocarbonetos líquidos C_5^+ formados no tempo de 21,5 e 81 h de reação nas temperaturas de 270 e 350 °C, respectivamente, para os catalisadores 5% e 15% Co/MCM-41.

| $t = 21,5 \text{ h}, T = 270 \text{ }^\circ\text{C}$ | | | |
|--|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Catalisadores | Seletividade (%) | | |
| | CH_4 | C_2-C_4 | C_5^+ |
| 5% Co/MCM-41 | 52,22 | 24,94 | 22,84 |
| 15% Co/MCM-41 | 55,13 | 40,02 | 4,84 |
| $t = 81 \text{ h}, T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ | | | |
| Catalisadores | Seletividade (%) | | |
| | CH_4 | C_2-C_4 | C_5^+ |
| 5% Co/MCM-41 | 71,35 | 22,43 | 6,22 |
| 15% Co/MCM-41 | 58,31 | 33,01 | 8,68 |

Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando os dados de Tabela 12 pode-se verificar que no $t = 21,5 \text{ h}$ a $T = 270 \text{ }^\circ\text{C}$ a seletividade a hidrocarbonetos líquidos C_5^+ para o catalisador 5% Co/MCM-41 foi maior. Com o aumento da temperatura, independente do teor de cobalto, a seletividade a C_5^+ foi baixa. No entanto, o catalisador 15% Co/MCM-41 apresentou alta seletividade a hidrocarbonetos leves (C_2-C_4) – GLP de alto valor agregado independente do tempo e da temperatura que foi analisado. De acordo com os estudos realizados por PANPRANOT et al. (2002) utilizando peneiras moleculares mesoporosas (MCM-41) apresentaram catalisadores mais ativos (RuCo/MCM-41), em pressões atmosféricas, obteve maior formação de (C_2-C_4) em relação ao C_5^+ e, conseqüentemente, baixa seletividade a metano. Este fenômeno foi atribuído por KHODACOV et al. (2002) apud ANDERSON et al. (1949) a limitações de transferência de massa. Foi sugerido que a taxa elevada de difusão do hidrogênio

dentro dos poros cheios com produtos líquidos, comparada com a do monóxido de carbono, causou um aumento na razão H_2/CO nos poros do catalisador, causando, assim um deslocamento para uma maior produção de hidrocarbonetos leves.

KHODAKOV et al. (2002) utilizando catalisadores de cobalto observaram baixa seletividade a C_5^+ ocasionado, provavelmente, pela alta seletividade a metano.

O comportamento catalítico dos catalisadores (Co/MCM-41) foi estudado a pressão atmosférica e a conversões baixas de CO ($H_2/CO = 2$). Altas pressões e altas conversões do CO conduziram, provavelmente, a saturações dos poros nos catalisadores pelos produtos líquidos da reação. A concentração dos hidrocarbonetos adsorvidos nos poros catalisadores, especialmente, as mais pesadas dependem da pressão parcial do leito do catalisador. A pressão parcial dos produtos e os níveis de seletividade e conversão depende da pressão total do reator. Um mesmo aumento na pressão total, na seletividade e conversão poderia resultar na condensação de hidrocarbonetos, que geralmente estão no estado gasoso na pressão atmosférica (KHODACOV et al., 2002; SONG et al., 2006).

O rendimento dos produtos da reação depende da pressão parcial. Sabe-se que a pressão na reação de Fischer-Tropsch afeta a probabilidade de crescimento e terminação da cadeia como também as taxas de reações secundárias. IGLESIA et al. (1993), por exemplo, mostrou que a probabilidade de terminação da cadeia para parafinas nos catalisadores Co/TiO₂ diminuiu com o aumento da pressão de 540 para 2000 KPa.

Assim, as concentrações de hidrocarbonetos mais pesados nos poros dos catalisadores e, conseqüentemente, limitações de transferência de massa poderiam ser mais severas em pressões total mais elevada e altas conversões de CO, do que na pressão atmosférica e baixas pressões de CO (KHODACOV et al., 2002).

5 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho: preparação da peneira molecular MCM-41, em escala de laboratório, bem como a síntese de catalisadores Co/MCM-41, via impregnação úmida, com teores de (5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41), avaliação dos catalisadores (5% e 15% Co/MCM-41) na reação de Fischer-Tropsch) é possível chegar as seguintes conclusões:

Caracterizações

Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Verifica-se que após a calcinação todo o bromo (Br) foi removido indicando que o processo de calcinação conseguiu remover todo surfactante ocluído na estrutura mesoporosa.

Para os catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41 dos percentuais do cobalto incorporado ao suporte (MCM-41) ficaram muito próximos aos valores teóricos, evidenciando a eficiência da impregnação úmida.

Difração de Raios-X (DRX)

A análise de Difração de Raios-X da peneira molecular mesoporosa MCM-41 é considerada de alta qualidade, por apresentar seis reflexões. Através dos parâmetros cristalográficos, após a calcinação, observou-se que o parâmetro de rede (a_H) diminuiu significando que a quantidade de silanóis (Q^3) diminuiu em benefício das espécies Q^4 . Mediante os resultados de tamanhos

médios dos cristalitos das amostras, observou-se se tratar de materiais nanocristalinos.

Os catalisadores 5%, 15% e 20% Co/MCM-41 apresentaram picos delicadamente atenuados característicos do óxido de cobalto confirmando a eficiência do processo de impregnação e calcinação. Exceto o catalisador 10%Co/MCM-41 apresentou o comportamento descrito anteriormente evidenciando que o processo de impregnação não foi eficiente.

Análises Térmicas (ATD/TG)

A partir das análises térmicas foi possível confirmar o que o processo de calcinação nas condições empregadas, $T = 540^{\circ}\text{C}$ por 6 h sob fluxo de N_2 e Ar, eliminou totalmente o direcionador (CTABr) ocluído na estrutura mesoporosa.

Para as amostras calcinadas (5%, 10%, 15% e 20% Co/MCM-41) a 450°C verificou-se que os sais são totalmente decompostos sobre o suporte (MCM-41).

Redução a Temperatura Programada (RTP)

Os perfis de RTP dos catalisadores (5%, 15% e 20% Co/MCM-41) permitiram verificar a presença de picos distintos que pode ser causada pela dispersão do cobalto, o tamanho de partículas e a interação entre a peneira molecular mesoporosa MCM-41 e as espécies do óxido de cobalto. Os picos de redução situados em altas temperaturas mostram dificuldades de redução dos íons de cobalto, demonstrando que a temperatura de redução do cobalto depende da localização do mesmo na estrutura mesoporosa.

Para o catalisador 10%Co/MCM-41, observa-se picos bem inferiores aos demais catalisadores. Este fato indica a dificuldade de redução do cobalto.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados referentes à microscopia eletrônica de varredura mostraram que as amostras analisadas são constituídas de aglomerados e/ou agregados de pequenos cristais.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas por MET mostraram claramente a presença de partículas de cobalto bem disperso para os catalisadores 5%, 15% e 20% Co/MCM-41, evidenciando a eficiência da impregnação úmida.

Para o catalisador 10% Co/MCM-41, verifica-se aglomerados de partículas, indicando que a impregnação não foi eficiente.

Adsorção Física de Nitrogênio

Diante dos resultados de adsorção física de N₂, as isotermas de adsorção – dessorção para os todos os catalisadores (Co/MCM-41) foram do tipo IV com histerese do tipo H2 correspondente a materiais porosos constituídos por cilindros abertos nas duas extremidades.

Os valores de área superficial específica (S_{BET}) e de volume de total de poros ($V_{\text{P}}^{\text{total}}$) reduziram à medida que os teores de metal impregnado aumentaram. Todas as amostras da série Co/MCM-41 apresentaram tanto microporos quanto mesoporos intracristalinos, porém os volumes microporosos foram superiores aos de mesoporos para os catalisadores com 5% e 15% de Cobalto impregnados.

Avaliação catalítica

O catalisador 15% Co/MCM-41 apresentou maior atividade em relação ao catalisador 5% Co/MCM-41.

Os catalisadores (5% e 15% Co/MCM-41) após atingir o estado pseudo-estacionário (7,5 h) apresentaram perda na atividade catalítica que foi atribuído ao bloqueio dos poros causado, provavelmente, pela deposição de coque ou pela reoxidação parcial do cobalto na superfície do catalisador causado pela água ou produtos oxigenados produzidos pela dissociação do CO.

Os catalisadores com dois teores de cobalto mostraram diferentes propriedades de adsorção. A alta seletividade a metano observada nos catalisadores de cobalto foi atribuída a baixa redutibilidade das pequenas partículas de cobalto e as limitações difusionais do CO nos poros do catalisador. A seletividade a metano foi estável para o catalisador 15% Co/MCM-41, apresentando percentual em torno de 50% durante todo processo de avaliação.

A seletividade a hidrocarbonetos leves apresenta tendência similar a do metano. A taxa de reação e a produção de hidrocarbonetos leves (C_2-C_4) de alto valor agregado é favorecida pelo aumento da temperatura de reação. A razão olefinas/parafinas foi favorecida pelo aumento da temperatura devido as limitações de transporte e a reações secundárias.

O catalisador 5% Co/MCM-41 apresentou alta seletividade a hidrocarbonetos líquidos na faixa de C_5^+ no tempo de 21,5 h na temperatura de 270 °C. O aumento da temperatura (270 – 350 °C) desfavoreceu a formação dos hidrocarbonetos líquidos na faixa C_5^+ para ambos os catalisadores, devido a reações secundárias, por exemplo a adsorção de α -olefinas, como também as limitações de difusão. A seletividade destes hidrocarbonetos tende a ser maior em pressões mais elevadas (acima de 20 atm).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao presente trabalho, sugerem-se as seguintes propostas:

- Avaliar os catalisadores cataliticamente preparados neste trabalho em condições de pressão mais elevadas de modo a maximizar o rendimento a hidrocarbonetos líquidos na faixa de gasolina e diesel.
- Adicionar pequenas quantidades de metais nobres como Rutênio sobre os catalisadores de cobalto, visando melhorar características como: redutibilidade, dispersão metálica, propriedades de desativação, rendimentos a hidrocarbonetos líquidos.
- Utilizar como suporte a estrutura mesoporosa SBA-15 por apresentar maior estabilidade estrutural em relação a MCM-41.
- Utilizar a técnica de impregnação a vácuo para incorporar o metal na estrutura mesoporosa.
- Ativar os catalisadores através dos processos de “Calcinação Rápida” e “Ativação Rápida”; com a finalidade de aumentar o efeito da redutibilidade e da dispersão metálica.

Obs: A calcinação rápida consiste em submeter os pré-catalisadores a elevadas taxas de aquecimento e por um período de tempo mais curto que os realizados tradicionalmente.

- Caracterizar os catalisadores através da técnica de Quimissorção de H₂ com o objetivo de verificar a dispersão metálica e influência do metal, além de dar uma idéia global do catalisador metálico.

REFERÊNCIAS

- ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 345-367, 1996.
- ALFREDSSON, V.; ANDERSON, M.; Structure of MCM-48 Reveles by Transmission Electron Microscopy. **Chemistry of Materials**. v. 8, p. 11-41, 1996.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, p. 41–49, 2004.
- ALMEIDA, E. L. F.; DUNHAM, F. B.; BOMTEMPO, J. V.; BICALHO, R. G. 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. Outubro, 2002.
- ANJOS, M. A. dos; TAVARES, E. T.; MENDES, A. S. Relatório sobre a inclusão da nanotecnologia no fundo setorial de Petróleo e Gás (CT-Petro). Brasília, mar. 2004.
- ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M. Determination of the surface area and mesopore volume for lanthanide-incorporated MCM-41 materials by using high resolution thermogravimetry. **Thermochimica Acta**. v. 345, p. 173-177, 2000.
- AUERBACH, S. M.; FORD, M. H.; MONSON, P. A. New Insights into zeolite formation from molecular modeling. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 10, p. 220-225, 2005.
- BARBOSA, C. P. M., SILVA, T. L. V. Crise energética: contribuições para a redução de impactos sobre a indústria fluminense decorrente de um contingenciamento da oferta de gás natural. In: Cd-Room **Rio Oil & Gas Expo and Conference**. Realizado no periodo de 15 a 18 de setembro de 2008. Rio de Janeiro - RJ.

BARTHOLOMEW, C.H.; REUEL, R.C. Effects of Support and Dispersion on the CO Hydrogenation Activity/ Selectivity Properties of Cobalt. **Journal of Catalysis** v. 85, p.78-88, 1984.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B. and SCHLENKER, J. L. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10840, 1992.

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.

BEN – Dados Preliminares do Balanço Energético Nacional. Ministério de Minas e Energia, Brasília – DF, 2007.

BENGOA, J. F.; ALVAREZ, A. M.; CAGNOLI, M. V.; GALLEGOS, N. G.; YERAMIÁN, A. A.; MARCHETTI, S; G. Fischer-Tropsch reaction on Fe/Zeolite-L system. Structure and catalytic behavior. **Materials Letters**, v. 53, p.6-11, 2002.

BESSEL, S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 126, p. 235-244, 1995.

BIZ, S.; OCCELLI, M. Synthesis and Characterization of mesostructured Materials. **Catalysis Rev Science Engineering**. v. 40, p. 329, 1998.

BIARDI, G.; BALDI, G. Three-phase catalytic reactors. **Catalysis Today**. v. 52, p. 223- 234, 1999.

BOND, G. C. The Modification of Catalytic Properties by Metal-Support Interactions, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 11, p. 1-10, 1982.

BORODKO, Y., SOMORJAI, G. A. Catalytic Hydrogenation of Carbon Oxides-a 10-Year Perspective. **Applied Catalysis A: General**., v. 186, p. 355-362, 1999.

BOSCO, F. GTL: um esforço para viabilizar a reservas de gás natural. **Revista Petro & Química**. Ano XXVIII, nº. 257, Fevereiro de 2006, p. 28.

BRINKER, C.J. Porous inorganic materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, p. 798 – 805, 1996.

CAERO, L. C.; VEGA, D. H.; SOLÍS, J. R. Caracterizacion de catalizadores para HDT soportados es materials mesoporosos modificados con Ce, La y Sm. **Revista Mexicana de Ingenieria Química**. v. 1, p. 111-117, 2002.

CAI, Q.; LIN, W.-Y.; XIAO, F.-S.; PANG, W.-Q.; CHEN, X.-H.; ZOU, B.-S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 32, p. 1-15, 1999.

CALLARI, R. **Produção de óleo diesel limpo a partir do gás natural: estudo da viabilidade técnico – econômica para instalação de uma planta GTL (Gas-to-Liquids) no Brasil**. Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2007.

CALLEJA, C.; LUCAS, A. de; GRIEKEN, R. V. Co/HZSM-5 catalyst for syngas conversion: influence of process variables. **Fuel**, v. 74, p. 445-451, 1995.

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

CHEN, CONG-YAN , XIAO, SI-QUN, DAVIS, M. E. Studies on ordered mesoporous materials. III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite. **Microporous Materials**. v. 4. p. 1-20, 1995.

CHEN, X.; HUANG, L.; LI, Q. Hydrothermal transformation and characterization of porous silica templated by surfactants. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 8460 – 8467, 1997.

CHENG, C.-F.; HO, D.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. **Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions**, v. 93, n. 1, p. 193-197, 1997.

CHENG, C.-F.; ZHOU, W.; PARK, D.H.; KLINOWSKI, J.; HARGREAVES, M.; GLADDEN, L.F. Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Journal American Society - Faraday Transactions**, v. 93, n. 2, p. 359 – 363, 1997.

CHU, W.; CHERNAVSKII, P. A.; GENGEMBRE, L.; PANKINA, G. A.; FONGARLAND, P.; KHODAKOV, A. Y. Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 252, p. 215 – 230, 2007.

CIESLA, U., SCHUTH, F. Ordered Mesoporous Materials. **Materiais Microporous e de Mesoporous**. v. 27, p. 131–149, 1999.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Ed. Moderna, Ed. da Universidade de São Paulo, 1981. 377 p.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeólitas as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 298-312, 2003.

COSTA, H. K. M. Aspecto regulatórios da distribuição de gás canalizado. **Revista Petro & Química**. Ano XXX. No. 289. Outubro de 2006. p. 60.

CULLITY, B. D., "Elements of X-ray Diffraction." Addison-Wesley, London, 1978.

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

DAVIS, R. J. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 396-405, 2003.

DEGNAN JR., T. F. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysis for the petroleum and petrochemical industries. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 32-46, 2003.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process – Commercial aspect. **Catalysis Today**. v. 6, p. 183 – 206, 1990.

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 139-344, 1996.

DRY, M. E. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, p. 1-3, 2004.

DUVENHAGEN, D.J.; COVILLE, N.J. Fe:Co/TiO₂ bimetallic catalysts for the Fischer-Tropsch reaction I. Characterization and reactor studies. **Applied Catalysis. A: General**. v. 153, p. 43–67, 1997.

FERREIRA, R. L. P.; BOMTEMPO, J. V.; ALMEIDA, E. L. F. de. Estudo das inovações tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Anais do 2^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, UFRJ, 2003.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989, 352 p.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A.G.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F. Alkaline lyotropic silicate – Surfactant liquid crystals. **Journal American Chemistry Society**, v. 119, p. 3596 – 3610, 1997.

FLORY, P. J. Molecular size distribution in linear condensation polymers. **Journal American Chemistry Society** v. 58, p. 1877-1885, 1936.

GAI, P. L.; ROPER, R.; WHITE, M. G. Recent advances in nanocatalysis research.

Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 6, p. 401-406, 2002.

GOMES, Eliezer Ladeia. **Síntese de Peneiras Moleculares contendo Nióbio ou Titânio e Aplicação em Epoxidação Catalítica**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos. 2005. p.184. São Carlos - SP

GUEZI, L.; KIRIESI, I. Zeolite supported mono- and bimetallic systems: structure and performance as CO hydrogenation catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 375-394, 1999.

GIRARDON, J.S.; LERMONTOV, A.S.; GENGEMBRE, L.; CHERNAVSKII, P.A.; CONSTANT, A.G.; KHODAKOV, A.Y. Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica – supported Fischer-Tropsch Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 339 – 352, 2005.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.L.; CIESLA, U.; LEONOWICZ, M.E.; FENG, P.; GIER, T.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHEMELKA, B.F.; SCHÜTH, F.; STUCKY, G.D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1176 – 1191, 1994.

INAGAKI, S., FUKUSHIMA, K., KURODA, K. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. **Journal of Chemical Society**. v. 8, p. 680, 1993.

INGLEZAKIS, V. J. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 281, p. 68-79, 2005.

IGLESIA, E., REYES, S. C., MADON, R. J., AND SOLED, S. L., **Advances in Catalysis and Related Subjects**, v. 39, p. 221, 1993.

IGLESIA, E., SOLED, S. L., BAUMGARTNER, J. E., REYES, S. C. Synthesis and catalytic Properties of Eggshell cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**. v. 153, p. 108-122, 1995.

JACOBS, G.; DAS, T. K.; ZHANG, Y.; LI, J.; RACOILLET, G.; DAVIS, B. H. Fischer–

Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 233, p. 263–281, 2002.

JARONIEC, M., KRUK, M., SHIN, H. J., RYOO, R., SAKAMOTO, Y. AND TERASAKI, O. Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 48, p. 127-134, 2001.

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

KIM, J.M.; KWAK, J.H.; JUN, S.; RYOO, R. Ion Exchange and thermal stability of MCM-41. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 16742 – 16747, 1995.

KHODAKOV, A. Y.; BECHARA, R.; GRIBOVAL-CONSTANT, A. Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density. **Applied Catalysis A: General**. v. 254, p. 273-288, 2003.

KHODAKOV, A. Y., GRIBOVAL-CONSTANT, A., BECHARA, R. AND ZHOLOBENKO, V. L. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas. **Journal of Catalysis**. v. 206, p. 230–241, 2002.

KHODAKOV, A. Y., ZHOLOBENKO, V. L., BECHARA, R., DOMINIQUE, D. Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 79, p. 29–39, 2005.

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

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH; W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S.

Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**. v. 359, p. 710 – 712, 1992.

KRSTIĆ, V. **Catalizadores de Rh-soportado e su aplicación em la hidrogenación de crotonaldehído**. 2005. 259 f. Tese de Doutorado. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Cantabria.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas adsorption characterization of ordered organic – inorganic nanocomposite materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3169 – 3183, 2001.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYONG RYOO KO, C. H. Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction. **Journal of Molecular Catalysis B**. v. 104, p. 292-301, 2000.

LAPSEWICZ, J. A., LOEH, H. J., AND CHIPPERFIELD, J. R., **Journal of Chemistry Society. Chemistry Communication**. 913 (1993).

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, 1998.

LEVORSEN, A. I. *Geology of Petroleum*. Editora Tulsa Oklahoma: AAPG, 2001. 2^a Edition. 2001.

LI, Q.; DAI, X.P.; XU, J.P.; YU, C.C.; SHEN, S.K.; **Chinese Journal of Catalysis**. v. 22 (5) p. 468-470, 2001.

LIRA, E.; LOPEZ, C. M.; OROPEZA, F.; BARTOLINI, M.; ALVAREZ, J.; GOLDWASSER, M.; LINARES, F. L.; LAMONIER, J. F., ZURITA, M. J. P. HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 281, p. 146 – 153, 2008.

MARCHETTI, S. G. **Curso: Espectroscopia Mossbauer e Síntese de Fischer-Tropsch** realizado no período 11 a 15 de Dezembro de 2006, em Campina Grande – PB.

MARTÍNEZ, A., LÓPEZ, C., MÁRQUEZ, F., DÍAZ, I. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. **Journal of Catalysis**. v. 220, p. 486–499, 2003.

MARANHÃO, R. A importância do gás natural. **Revista Petro & Química**. Ano XXVII. Nº. 257. Fevereiro de 2004. p. 40.

MARTÍN, J. P. G., **Tecnologías de conversión de gas natural a líquidos - Parte I: producción de gas de síntesis**. Boletín de Informaciones Petroleras. Repsol-Ypf, 2001.

MENDES, F. M. T. **Hidrogenação do CO em catalisadores Cobalto/Nióbia/Alumina**. Tese de Doutorado. PEQ/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

MASCARENHAS A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras Moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola Edição especial – Maio 2001.

MOHAMED, M. M.; ALI, I. O.; EISSA, N. A. Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/HZSM-5 zeolites prepared by different methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, p. 93-102, 2005.

MOHAMED, M. M.; GOMA, N.S.; EL-MOSELHY, M.; EISSA, N.A. Comparison of the structural properties of isomorphously substituted Fe in mordenite zeolites prepared by different methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, p. 331–337, 2003.

MONNIER, A.; SCHUTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R. S.; STUCKY, G. D.; KRISHNAMURTHY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. **Science**, v. 261, p. 1299-1303, 1993.

OHTSUKA, Y.; TAKAHASHI, Y.; NOGUCHI, M.; ARAI, T.; TAKASAKI, S.; TSUBOUCHI, N.; WANG, Y. Novel utilization of mesoporous molecular sieves as supports of cobalt catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 89, p. 419-429, 2004.

OLIVEIRA, A. www.comciencia.br. Consulta realizada em: 11/12/2008.

ON, D. T.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **Applied Catalysis**, v. 222, p. 299-357, 2001.

PASTORE, H. O. **Contribuição para o estudo da formação de peneiras moleculares mesoporosas**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. 1998.

PATZLAFF, J.; LIU, Y.; GRAFFMANN, C.; GAUBE, J. Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 109-119, 1999.

PANPRANOT, J.; GOODWIN Jr, J. G.; SAYARI, A. Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, p. 269 – 284, 2002.

PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. **Catalysis Today**, v. 41, p. 251-259, 1998.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, p. 281-305, 1997.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v. 41, p. 129-137, 1998.

RANGEL, L. P.; BÜCHLER, P. M. Estudo do Nitrogênio na Combustão do Gás Natural. **Química Nova**, v. 28, N^o. 6, p. 957-963, 2005.

RYOO, R.; JUN, S. Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 Using Salt Effects during the Crystallization Process. **Journal Physical Chemical B**, v. 101, p. 317-320. 1997.

RODRIGUES, R. C.; BOMTEMPO, J. V. Comparação técnico-econômica das alternativas tecnológicas para processos GTL. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., **Anais do 3^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Salvador, 2005.

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.

SASOL. Quickreport. 2005. Disponível em: [sasol.quickreport.co.za/sasol ar_2005/comment...](http://sasol.quickreport.co.za/sasol_ar_2005/comment...) Acesso em: 3 abr. 2007.

SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 3-12, 1999.

SCHMIDT, R., STOCKER, M., HANSEN, E., AKPORAYE, D.; ELLESTAD, OLE HENRIK. MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 3, p. 443-448, 1995.

SELVARAJ, M.; LEE, K.; YOO, K. S.; LEE, T. G. Synthesis of 2-acetyl-6-methoxynaphthalene using mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-MCM-41}$ molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 81, p. 343-355, 2005.

SELVAM, P.; BATHIA, S.K.; SONWANE, C.G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 3237 – 3261, 2001.

SHAHEEN, W.M. Effects of thermal treatment and doping with cobalt and manganese oxides on surface and catalytic properties of ferric oxide. **Materials Chemistry and Physics**. v. 101, p. 182–190, 2007.

SHI, B.; KEOGH, R. A.; BURTRON H. D. Fischer–Tropsch synthesis: The formation of branched hydrocarbons in the Fe and Co catalyzed reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 234, p. 85–97, 2005.

SHERMAN, J. D. Ion Exchange Separations With Molecular Sieve Zeolites: **Science and Technology**, NATO ASI Series, Boston, 1984.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. 2004. 203 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisador de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo**. 2005. 208 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SONG, D., LI, J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 247, p. 206–212, 2006.

STORSÆTER, 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.

STRANGES, A. N. The US bureau of mines synthetic fuel programme, 1920-1950: German connections and American Advances. **Annals of Science**, v. 54, p. 29-68, 1997.

STUCKY, G.D.; HUO, Q.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHACHT, S.; VOIGT-MARTIN, I.G.; SCHÜTH, F. Directed synthesis of organic / inorganic composite structures. **Studies Surface Science and Catalysis**, v. 105, p. 3 – 28, 1997.

SUVANTO, S. AND PAKKANEN, T. A. Temperature programmed studies of Co on MCM-41 and SiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 164, p. 273 – 280, 2000.

SUVANTO, S.; HUKKAMAKI, J.; PAKKEAMAKI, T. T.; PAKKANEN, T. A. High-Cobalt-Loaded MCM-41 via Gas-Phase Method. **Langmuir**. v. 16, p. 4109-4115, 2000.

TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. Industrial application of solid-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, p. 399-434, 1999.

TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 77, p. 1 – 45, 2005.

THOMAS, J. E. Fundamentos da Engenharia de Petróleo. Editora Interciência Ltda. PETROBRAS, 2001.

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

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2075 - 2090. 1996.

ZHANG, J.L.; CHEN, J.G.; REN, J.; SUN, Y.H. Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its

influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, p. 121 – 133, 2003.

YAGI, F.; KANAI, R.; WAKAMATSU, S.; KAJIYAMA, R.; SUEHIRO, Y.; SHIMURA, M. Development of synthesis gas production catalyst and process. **Catalysis Today**, v. 104, p. 2 - 6, 2005.

YANAGISAWA, T., SHIMIZU, T., KURODA, K., KATO, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their conversion to microporous materials. **Bull. Chemical Society Reviews. Japan**. v. 63, p. 988, 1990.

YIN, D.; LI, W.; YANG, W.; XIANG, H.; SUN, Y., ZHONG, B.; PENG, S. Mesoporous HSM molecular sieves supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 47, p. 15 - 24, 2001.

WANG, X.; DOU, T.; XIAO, Y. Synthesis of double-mesopore silica using aqueous ammonia as catalyst. **Chemical Communications**, p. 1035 – 1036, 1998.

WENDER, I. Reactions of syngas. **Fuel Processing Technology**. v. 48, p. 189 - 297, 1996.

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

WINJNGAARDEN, R. J.; KRONBERG, A.; WESTERTERP, K. R. Industrial Catalysis: optimizing catalysts and process. New York: Wiley-VCH, 1996.

www.mme.gov.br. Consulta realizada em 05/01/2007.

www.gasnet.com.br. Autor/Fonte – Diário do Comércio Indústria e Serviços/CTGás, Outubro de 2006. Consulta realizada em 05/01/2007.

ANEXO

I – Planilha de cálculo para preparação da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

Síntese do material [CTA]Si-MCM-41

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997 (93) 193.*
 “Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41”

Composição otimizada: 1 SiO₂ : 0,27 CTABr : 0,19 TMAOH : 40 H₂O

| Preto= valor fixo | Azul = Resultado | | Vermelho= variável indep. | | | |
|------------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|-----------------------------|---|
| N.º de autoclaves: | 15 | unidades | | | | |
| Massa de Gel | 100 | g | | | | |
| Reagentes | Proporção | MM (g.mol ⁻¹) | m (g) | % mássica | Massa (g) no meio reacional | |
| SiO ₂ -Aerosil | 1 | 60,08 | 60,08 | 0,067 | 6,70 | g |
| C ₁₆ Br | 0,27 | 364,45 | 98,40 | 0,110 | 10,98 | g |
| TMAOH | 0,19 | 91,15 | 17,32 | 0,019 | 1,93 | g |
| H ₂ O total | 40 | 18,02 | 720,61 | 0,804 | 80,39 | g |
| | | Soma= | 896,42 | | 100,00 | g |
| Massas que devem ser pesadas | | | Massa final = 10 g | | | |
| TMAOH.5H ₂ O | 3,84 | g* | | | | |
| C ₁₆ Br | 10,98 | g | | | | |
| H ₂ O | 78,48 | g | | | | |
| SiO ₂ | 6,70 | g | | | | |
| Mistura final | 100,00 | g | | | | |

* Obs.: 49,7 % da massa do composto TMAOH.5H₂O corresponde à massa de água

| Preparação: | | | |
|---|-------|--|----------------------|
| 1. Dissolva | 3,84 | g de TMAOH.5H ₂ O e | 10,98 g de CTMABr em |
| | 78,48 | g de água deionizada. | |
| 2. Agite à temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor. | | | |
| 3. Adicionar lentamente | 6,70 | g de sílica a esta solução e homogeneizar. | |
| 4. Manter 2 h sob agitação e em seguida colocar | | 6,66666667 | g de mistura em |
| cada uma das | 15 | autoclaves. | |
| Envelhecer 24 h a 20°C, submeter a 150°C por 2 dias | | | |

II – Cálculo do tamanho do cristalito baseado na equação de Scherrer

Todos seguiram padrão de Si.

5% CoMCM-41

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: A5COMCM42.TXT

| No. | <2Theta> | < d > | < FWHM > | <Cristalito> | <Microdeformação> | Intensidade I | I/I ₀ |
|-----|----------|---------|----------|--------------|-------------------|---------------|------------------|
| 02 | 2.3400 | 7.72479 | 0.1528 | 64.00 | 0.027704 | 54 | 19 |
| 03 | 2.6029 | 3.91504 | 0.2615 | 33.36 | 0.047779 | 278 | 100 |
| 04 | 2.9600 | 9.82422 | 0.2500 | 35.06 | 0.039984 | 191 | 69 |
| 39 | 36,8138 | 2,43949 | 0,2277 | x | x | 78 | 28 |

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 44.14 nm
Microdeformação Média <e> = 0.038489 %

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: A5COMCM42.TXT

15%CoMCM-41

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: A15COMCM42.TXT

| No. | <2Theta> | < d > | < FWHM > | <Cristalito> | <Microdeformação> | Intensidade | I/I ₀ |
|-----|----------|---------|----------|--------------|-------------------|-------------|------------------|
| 01 | 1.6522 | 3.42751 | 0.1526 | 64.30 | 0.039054 | 956 | 100 |
| 02 | 2.6400 | 3.43852 | 0.1300 | 81.34 | 0.019320 | 40 | 4 |
| 03 | 2.8233 | 1.26795 | 0.2333 | 37.90 | 0.038778 | 111 | 12 |
| 04 | 3.2600 | 7.08030 | 0.2400 | 36.69 | 0.034694 | 48 | 5 |
| 05 | 36.6800 | 2.44808 | 0.2000 | 45.81 | 0.002512 | 34 | 4 |
| 06 | 36.7800 | 2.44165 | 0.4960 | 17.76 | 0.006462 | 50 | 5 |

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 47.30 nm
Microdeformação Média <e> = 0.023470 %

Só foram detectados esses 6 picos!

20% CoMCM-41

Arquivo: A20COMCM42.TXT

| No. | <2Theta> | < d > | < FWHM > | <Cristalito> | <Microdeformação> | Intensidade | I/I ₀ |
|-----|----------|---------|----------|--------------|-------------------|-------------|------------------|
| 01 | 1.6157 | 4.63440 | 0.1302 | 81.70 | 0.031429 | 1341 | 100 |
| 02 | 2.4800 | 5.59547 | 0.1300 | 81.43 | 0.020545 | 56 | 4 |
| 03 | 2.5800 | 4.21602 | 0.0000 | X | X | 111 | 8 |
| 04 | 2.7400 | 2.21835 | 0.2000 | 45.33 | 0.033405 | 204 | 15 |
| 05 | 3.1200 | 8.29512 | 0.2048 | 44.04 | 0.030196 | 116 | 9 |
| 06 | 31.3375 | 2.85217 | 0.1550 | 60.56 | 0.002213 | 41 | 3 |
| 07 | 36.9217 | 2.43260 | 0.2184 | 41.64 | 0.002745 | 123 | 9 |
| 08 | 65.3140 | 1.42752 | 0.2120 | 49.21 | 0.001363 | 41 | 3 |

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 57.70 nm
Microdeformação Média <e> = 0.017414 %

Só foram detectados esses 8 picos!