

## TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES  $C_{O}/SBA-15$  E  $R_{U}/C_{O}/SBA-15$  A PARTIR DAS FONTES DE SÍLICA TETRAETILORTOSILICATO (TEOS) E CINZAS DA CASCA DE ARROZ (CCA) DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH.

**Aluno:** Jocielys Jovelino Rodrigues

CAMPINA GRANDE  
2015

JOCIELYS JOVELINO RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES  $\text{Co/SBA-15}$  E  $\text{Ru/Co/SBA-15}$  A PARTIR DAS FONTES DE SÍLICA TETRAETILORTOSILICATO (TEOS) E CINZAS DA CASCA DE ARROZ (CCA) DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Área de Concentração:** Fenômenos de Superfície e Reações

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB  
2015

JOCIELYS JOVELINO RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES  $\text{Co/SBA-15}$  E  $\text{Ru/Co/SBA-15}$  A PARTIR DAS FONTES DE SÍLICA TETRAETILORTOSILICATO (TEOS) E CINZAS DA CASCA DE ARROZ (CCA) DESTINADOS À REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

TESE AVALIADA EM: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

**EXAMINADORES:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues – (UAEQ/UFCG)  
Orientadora

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Líbia de Sousa Conrado - (UAEQ UFCG)  
Examinador Interno

---

Dr<sup>a</sup>. Antonielly dos Santos Barbosa - (Pesquisadora/UFCG)  
Examinador Interno

---

Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior - (UAEQ/UFCG)  
Examinador Interno

---

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

---

Prof. Dr. José Nilton Silva - (UAEQ/UFCG)  
Examinador Externo

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me proporcionar forças para realizar todas as etapas deste trabalho.

A minha família, meu pai Joaquim Jovelino, minha mãe Josefa Rodrigues e minha irmã Josivânia por todo apoio e incentivo.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação, compreensão e presença em todas as etapas do trabalho.

Ao professor Fabiano André Narciso Fernandes, por todas as sugestões e contribuições para a construção deste trabalho.

Ao professor Hervé Michel Laborde, meu orientador no estágio docência.

A Márcia Gabriely pela realização dos testes catalíticos.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química e a coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos.

Aos meus amigos Pablo Gouveia, Wanessa Karla, Leandra Kelly, Etimógenes Duarte, Hermes Machado, Solange Freire e Paula Castro por tantos anos de amizade e por todos os momentos compartilhados.

A todos que compõem o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, em especial aos parceiros nos experimentos, Erivaldo Lima, Raphael Eduardo e Janaina Marinho.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

*"A vida é uma oportunidade, aproveite-a...  
A vida é beleza, admire-a...  
A vida é felicidade, deguste-a...  
A vida é um sonho, torne-o realidade...  
A vida é um desafio, enfrente-o...  
A vida é um dever, cumpra-o...  
A vida é um jogo, jogue-o...  
A vida é preciosa, cuide dela...  
A vida é uma riqueza, conserve-a...  
A vida é amor, goze-o...  
A vida é um mistério, descubra-o...  
A vida é promessa, cumpra-a...  
A vida é tristeza, supere-a...  
A vida é um hino, cante-o...  
A vida é uma luta, aceite-a...  
A vida é aventura, arrisque-a...  
A vida é alegria, mereça-a...  
A vida é vida, defenda-a..."*

***Madre Teresa de Calcutá***

## PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

### ***Artigos completos publicados em periódicos***

NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Preparation and Characterization of Catalysts Fe/SBA-15 for Fischer Tropsch Synthesis. ***Materials Science Forum*** v. 805, p. 678, 2015.

RODRIGUES, J. J.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. Rapid synthesis of mesoporous molecular sieve SBA-15 by different techniques with microwave assistance. ***Materials Science Forum***. v. 805, p. 684, 2015.

RODRIGUES, J. J.; ANDRADE, L. L.; DE PAULA, G. M.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and Characterization of Molecular Sieve SBA-15 and Catalysts Co/SBA-15 and Ru/Co/SBA-15. ***Materials Science Forum***. v. 798-799, p. 100-105, 2014.

RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer-Tropsch synthesis. ***Applied Catalysis. A, General***, v. 468, p. 32-37, 2013.

SILVA, V. J.; RODRIGUES, J. J.; SOARES, R. R.; NAPOLITANO, M. N.; RODRIGUES, M. G. F. . Cobalt supported on ZSM-5 zeolite using kaolin as silicon and aluminum sources for Fischer-Tropsch synthesis. ***Brazilian Journal of Petroleum and Gas***, v. 7, p. 83-94, 2013.

RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors. ***Journal of Natural Gas Chemistry***, v. 21, p. 722-728, 2012.

### ***Artigos aceitos para publicação em periódicos***

RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; EDUARDO, R. S.; MARINHO, J. C.; RODRIGUES, M. G. F. . Study of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 catalysts prepared by microwave heating method and application in synthesis of biodiesel. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, 2015.

***Trabalhos completos publicados em anais de congressos***

RODRIGUES, J. J.; EDUARDO, R. S.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo de Catalisadores Co/SBA-15 preparados com cinzas da casca de arroz. 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, 2014.

RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo da peneira molecular SBA-15 e do Catalisador 10%Co/SBA-15 preparado via Microondas. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

EDUARDO, R. S.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação do catalisador Fe/Cu/K/SBA-15 na síntese de Fischer tropsch. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

EDUARDO, R. S.; RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação de catalisadores de níquel e cobalto suportados em SBA-15 na síntese do biodiesel de soja. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; EDUARDO, R. S.; MARINHO, J. C.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo da acidez das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 aplicadas na reação do Biodiesel de soja. 9º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2014.

LIMA, E. G.; RODRIGUES, J. J.; MARINHO, J. C.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DO TIPO (Co/SBA-15 e Co/VD) APLICADOS NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA. 9º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2014.

LIMA L. A.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15. 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5 Congresso Iberoamericano de Cerâmica, Natal, 2013.

PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. Uso de argila como fonte de sílica para síntese da peneira molecular SBA-15. 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5 Congresso Iberoamericano de Cerâmica, Natal, 2013.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, E. G.; MARINHO, J. C.; RODRIGUES, M. G. F. Obtenção do Biodiesel utilizando óleo de soja e catalisadores Co/SBA-15 e Mo/SBA-15: Influência do suporte e do método de preparação. 17° Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, Gramado, 2013.

EDUARDO, R. S.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação do catalisador 5%Ni/SBA-15 sintetizado com cinzas da casca de arroz como fonte de sílica na obtenção do biodiesel utilizando Óleo de Soja. 17° Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, Gramado, 2013.

PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. Influência da fonte de sílica na síntese e caracterização de catalisadores Co/SBA-15. 7 ° PDPetro - Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Aracaju, 2013.

NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização do catalisador Fe/SBA-15 visando sua utilização na Reação de Fischer-Tropsch. Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA9)/ Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (IBA1), Recife, 2012.

LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR 20% Co/SBA-15. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2012.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; SILVA, V. J.; RODRIGUES, M. G. F. A series of



Co/SBA-15 and Co/ZSM-5 catalyst: Synthesis and characterization. The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanosstructured materials, São Carlos, 2012.

NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F.; PECCHI, G. Nanoparticle of Fe inserted in SBA-15: characterization by TEM. The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanosstructured materials, São Carlos, 2012.

LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and Characterization of SBA-15 and ZSM-5 molecular sieves containing iron. The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanosstructured materials, São Carlos, 2012.

LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE CATALYSTS 20 wt.% Fe/SBA-15. 7th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Foz do Iguaçu, 2012.

### ***Resumos expandidos publicados em anais de congressos***

LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. Microwave synthesis of catalysts Co/SBA-15. XXII International Materials Research Congress, Cancun, 2013.

EDUARDO, R. S.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamentos térmico e ácido da casca de arroz para ser utilizada como fonte de sílica na preparação da peneira molecular SBA-15. 17º Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, Gramado, 2013.

RODRIGUES, J. J.; PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. . Uso de fontes de sílica: TEOS e sílica aerosil na síntese da peneira molecular

SBA-15. IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise, Maceió, 2012.

LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; QUINTELA, P. H. L.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese da Peneira Molecular SBA-15: Efeito da Calcinação. IX ENCAT - Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise, Maceió, 2012.

***Resumos publicados em anais de congressos***

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; MARINHO, J. C.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Al supported catalysts on SBA-15 for the synthesis of bio-diesel. 11th European Congress on Catalysis EuropaCat-XI, Lyon, 2013.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo, desenvolver peneiras moleculares utilizando fontes de sílica convencional (TEOS) e alternativa (cinza da casca de arroz), utilizá-las como suportes para catalisadores de Cobalto destinados à síntese de Fischer-Tropsch, e também, investigar o efeito da introdução de rutênio como promotor na reação acima mencionada. Preparou-se a SBA-15 a partir de um gel com composição molar: 1.0 FONTE DE SÍLICA: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H<sub>2</sub>O. Os catalisadores foram preparados pelo processo de impregnação úmida utilizando solução de 0,1 M de (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). Na sequência, foi incorporado o promotor rutênio usando solução aquosa de 0,1M de Cloreto de Rutênio (RuCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O). As amostras foram caracterizadas por DRX, EDX, TG/ATD, MEV, MET, RTP e adsorção física de N<sub>2</sub>. A reação de Fischer-Tropsch foi conduzida em reator leito de lama durante 6 horas de reação a 240°C e pressão de 20 bar, utilizando uma relação molar H<sub>2</sub>/CO = 1. A obtenção da SBA-15 utilizando fontes de sílica convencional e alternativa pôde ser confirmada pelos difratogramas, com destaque para a SBA-15 obtida com a fonte alternativa cinzas da casca de arroz, resíduo agrícola produzido em longa escala e que praticamente não tem aplicação comercial. Os difratogramas dos catalisadores na faixa angular de 0-8° mostraram que após a impregnação dos metais e calcinação, não ocorreram modificações na estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos, observando-se os picos principais da fase do SBA-15. As análises de adsorção física de N<sub>2</sub> das peneiras moleculares SBA-15 (CCA) e SBA-15 (TEOS), mostram isotermas com perfil do tipo IV e histerese H1, características de materiais mesoporosos. As análises térmicas das peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) indicaram a eliminação do direcionador (Pluronic) no processo de calcinação. As áreas superficiais específicas dos catalisadores diminuem e o volume de poro varia, devido ao bloqueio parcial dos poros pelo cobalto e pelo promotor rutênio, mas a estrutura da peneira molecular SBA-15 não é alterada. Os perfis de RTP dos catalisadores das séries Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15 permitiram verificar a presença de picos distintos que pode ser causado pela redução dos óxidos de cobalto. A MET mostrou espécies de cobalto na forma esférica com tamanho de 20 nm, e após a co-impregnação com rutênio, houve uma melhor dispersão dessas espécies de cobalto resultando em partículas menores

com tamanho médio de 10 nm. Os resultados obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch pelos catalisadores, apresentaram altas seletividades a hidrocarbonetos  $C_5^+$  de alto valor agregado, bem como, verificou-se que a co-impregnação do promotor rutênio no catalisador Co/SBA-15, favoreceu o aumento da seletividade para hidrocarbonetos  $C_{5+}$  e diminuiu a seletividade para metano, com destaque para o desempenho do catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 preparado com as cinzas da casca de arroz.

**Palavras-Chave:** Fischer-Tropsch, SBA-15, cinza da casca de arroz, TEOS, cobalto, rutênio, reator leito de lama.

## ABSTRACT

The aim of this work was to prepare the mesoporous molecular sieve SBA-15 using conventional silica sources (TEOS) and alternative (Ash rice husk) and uses them as support for cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch process. And investigate the introduction of ruthenium as a promoter. It was prepared SBA-15 from a gel of molar composition : 1.0 silica source : 0.017 P123 : 5.7 HCl : 193 H<sub>2</sub>O. The catalysts were prepared by wet impregnation process using 0.1 M solution (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (Vetec). Following ruthenium promoter was incorporated using 0.1 M aqueous solution of ruthenium chloride (RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O). The samples were characterized by XRD, EDX, TG/DTA, SEM, TEM, TPR and adsorption of N<sub>2</sub>. The Fischer-Tropsch reaction is conducted at 240 °C, pressure of 20 bar using a molar ratio H<sub>2</sub>/CO = 1, on a slurry reactor for a reaction time of 8 h. Obtaining the SBA-15 silica using conventional sources and alternative could be confirmed by X ray diffraction, with emphasis on the SBA-15 obtained with the alternative source of rice husk ash, a residue of agriculture abundant and cheap that is usually discarded. The XRD patterns of the catalysts in the angular range 0-8° showed that after impregnation and calcination of the metal changes did not occur in the hexagonal structure of mesoporous materials, observing the main peaks of the phase of SBA-15. The physical adsorption of N<sub>2</sub> analysis of SBA-15 molecular sieves (CCA) and SBA-15 (TEOS) show with type IV isotherm profile and H1 hysteresis characteristics of mesoporous material. The thermal analysis of SBA-15 molecular sieves (TEOS) and SBA-15 (CCA) indicated the elimination of the template (Pluronic) in the calcination process. The specific surface areas of the catalysts decreases, and the pore volume changes due to partial blockage of the pores by cobalt and ruthenium promoter, but the structure of SBA-15 molecular sieve is not changed. TPR profiles of the catalysts of the series Co/SBA-15 and Ru/Co/SBA-15 evidenced the presence of distinctive peaks that can be caused by the reduction of cobalt oxides. TEM showed cobalt species on spherical 20 nm in size, and after co-impregnation with ruthenium was a better dispersion of these cobalt species resulting in particles with average size smaller than 10 nm. The results obtained from the Fischer-Tropsch the catalysts showed high selectivity to hydrocarbons C<sub>5+</sub> of high value, and it was found that co-

impregnation of the ruthenium promoter in the Co catalyst /SBA -15 promoted the increase of selectivity to C<sub>5</sub>+ hydrocarbons and decreased the selectivity to methane, highlighting the performance of the catalyst 20 % Co/0.5 % Ru/SBA-15 prepared with the ashes of the rice husk .

**Keywords:** Fischer-Tropsch, SBA-15, rice husk ash, TEOS, cobalt, ruthenium, slurry reactor.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	i
<b>LISTA TABELAS</b> .....	ii
<b>LISTA DE SIGLAS</b> .....	iii
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	23
<b>1.1 Objetivos</b> .....	26
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	26
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	26
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	27
<b>2.1 Breve histórico da síntese de Fischer-Tropsch</b> .....	27
<b>2.2 Processo de produção de combustíveis líquidos</b> .....	29
<b>2.3 Geração do gás de síntese</b> .....	29
<b>2.4 Conversão do gás de síntese</b> .....	30
2.4.1 <i>Mecanismos</i> .....	32
2.4.1.1 <i>Mecanismo alquil</i> .....	34
2.4.1.2 <i>Mecanismo Alquenil</i> .....	35
2.4.2 <i>Equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF)</i> .....	36
<b>2.5 Hidroprocessamento</b> .....	37
<b>2.6 Tipos de Reatores</b> .....	38
<b>2.7 Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch</b> .....	39
<b>2.8 Promotores</b> .....	41
<b>2.9 Suportes</b> .....	42
2.9.1 <i>Peneiras Moleculares</i> .....	43
2.9.1.1 <i>SBA-15</i> .....	46
2.9.1.2 <i>Mecanismo de Formação de Mesoporos</i> .....	46
<b>2.10 Fontes alternativas de silício usadas na síntese da SBA-15</b> .....	48
2.10.1 <i>Casca de Arroz</i> .....	48

<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>50</b>
3.1.1 Síntese da SBA-15.....	50
3.1.2 Tratamento Térmico da Peneira Molecular SBA-15.....	52
3.1.3 Preparação do catalisador Co/SBA-15 – Incorporação do Cobalto sobre o suporte SBA-15.....	52
3.1.4 Preparação do catalisador Ru/Co/SBA-15 – co-impregnação do Rutênio sobre o catalisador Co/SBA-15.....	53
3.1.5 Caracterização.....	54
3.1.5.1 Difração de Raios X (DRX).....	54
3.1.5.2 Espectrômetria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	55
3.1.5.3 Análise Térmica Diferencial (ATD).....	55
3.1.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
3.1.5.5 Adsorção Física de N <sub>2</sub> (BET).....	56
3.1.5.6 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	56
3.1.5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	57
3.2 Avaliação catalítica.....	57
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>60</b>
<b>4.1 Sílica obtida a partir da Casca de arroz (após tratamento térmico e ácido).....</b>	<b>60</b>
<b>4.2 Peneira Molecular SBA-15.....</b>	<b>61</b>
4.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	61
4.2.2 Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	64
4.2.3 Adsorção Física de N <sub>2</sub> (BET).....	64
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
4.2.5 Análise Térmica.....	68
<b>4.3 Catalisadores.....</b>	<b>70</b>
4.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	71
4.3.2 Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	75
4.3.3 Adsorção Física de N <sub>2</sub> (BET).....	75
4.3.4 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	79



<i>4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i> .....	82
<i>4.3.6 Avaliação Catalítica</i> .....	84
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	88
<b>6 REFERÊNCIAS</b> .....	91
<b>ANEXOS</b> .....	106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de três mecanismos básicos da reação de Fischer Tropsch: (a) Mecanismo de Carbeno, (b) Mecanismo de Hidroxicarbeno e (c) Mecanismo de Inserção de CO.....	33
Figura 2	Mecanismo alquil para a Síntese Fischer-Tropsch.....	34
Figura 3	Mecanismo alquenil para a Síntese Fischer-Tropsch.....	35
Figura 4	Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomos de C) calculada a partir da equação ASF em função de $\alpha$ .....	37
Figura 5	Esquemas de Reatores Típicos para a Síntese de Fischer Tropsch	38
Figura 6	Esquema ilustrativo da transferência de hidrogênio favorecida pelo metal promotor.....	41
Figura 7	Esquema do Mecanismo de promoção dos metais nobres sobre o catalisador: A) O metal promotor agrega partículas sobre o cobalto e B) Formação da liga metálica entre o cobalto e o metal promotor.	42
Figura 8	Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.....	44
Figura 9	Representação geral dos tipos de surfactantes. ....	44
Figura 10	Comportamento micelar em a) esfera, b) cilíndrica, c) bi camada, d) reversa, e) bicontínua e f) lipossoma.....	45
Figura 11	Mecanismo de formação da sílica mesoporosa.....	45
Figura 12	Fórmula estrutural do P123.....	46
Figura 13	Representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactante-sílica.....	47
Figura 14	Modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15.	51
Figura 15	Fluxograma geral para a síntese da SBA-15.....	51
Figura 16	Fluxograma para a deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15	53
Figura 17	Fluxograma para a co-impregnação do rutênio sobre o catalisador Co/SBA-15.....	53
Figura 18	Sistema reacional para a síntese de Fischer Tropsch.....	59
Figura 19	Difratograma de raios X da sílica obtida com cinzas da casca de arroz.....	60
Figura 20	Difratogramas de Raios X da peneira molecular SBA-15 (TEOS):	

	a) Sintetizada e b) Calcinada.....	61
Figura 21	Difratogramas de Raios X da peneira molecular SBA-15 (CCA): a) Sintetizada e b) Calcinada.....	62
Figura 22	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C da peneira molecular SBA-15 (TEOS) calcinada.....	66
Figura 23	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C da peneira molecular SBA-15 (CCA) calcinada.....	66
Figura 24	Imagens obtidas por MEV para a SBA-15 (TEOS).....	67
Figura 25	Imagens obtidas por MEV para a SBA-15 (CCA).....	68
Figura 26	Curvas TG e DTG para SBA-15 (TEOS) não calcinado.....	69
Figura 27	Curvas TG e DTG para SBA-15 (CCA) não calcinado.....	69
Figura 28	Difratogramas de Raios X do catalisador 20 % Co/SBA-15 (TEOS), após o processo de impregnação e calcinação.....	71
Figura 29	Difratogramas de Raios X do catalisador 20 % Co 0,5% Ru/SBA-15 (TEOS), após o processo de impregnação e calcinação.....	71
Figura 30	Difratogramas de Raios X do catalisador 20%Co/SBA-15 (CCA) após o processo de impregnação e calcinação.....	72
Figura 31	Difratogramas de Raios X do catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA) após o processo de impregnação e calcinação.....	72
Figura 32	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C do catalisador 20%Co/SBA-15 (CCA).....	77
Figura 33	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C do catalisador 20%Co/SBA-15 (TEOS).....	77
Figura 34	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C do catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA).....	78
Figura 35	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C do catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS).....	78
Figura 36	Perfis de RTP dos catalisadores: a) 20% Co/SBA-15 (TEOS) e b) 20% Co/SBA-15 (CCA).....	79
Figura 37	Perfis de RTP dos catalisadores: a) 20% Co/0,5% Ru/SBA-15 (TEOS) e b) 20% Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA).....	81
Figura 38	Análise de MET da amostra 20%Co/SBA-15 (TEOS).....	83
Figura 39	Análise de MET da amostra 20%Co/SBA-15 (CCA).....	83

Figura 40	Analise de MET da amostra 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS).....	84
Figura 41	Analise de MET da amostra 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA).....	84

**LISTA TABELAS**

Tabela 1	Condições de análises pelo EDX.....	55
Tabela 2	Valores dos ângulos $2^\theta$ , suas respectivas distâncias interplanares e o parâmetro mesoporoso $a_0$ para o plano(1 0 0).....	63
Tabela 3	Composição química da amostra de SBA-15.....	64
Tabela 4	Propriedades texturais das amostras de SBA-15.....	65
Tabela 5	Variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura para as amostras de SBA-15.....	70
Tabela 6	Valores dos ângulos $2^\theta$ , suas respectivas distâncias interplanares para os catalisadores.....	73
Tabela 7	Resultados de tamanhos médios de cristalitos dos catalisadores obtidos via Difração de Raios-X para os catalisadores.....	74
Tabela 8	Composição química dos catalisadores com 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15 na forma de óxidos e na forma de elementos.....	75
Tabela 9	Propriedades texturais dos catalisadores.....	76
Tabela 10	Seletividade a hidrocarbonetos leves ( $C_1$ - $C_4$ ) e hidrocarbonetos $C_5^+$ para os catalisadores testados, temperatura de 240°C e pressão de 20 bar.....	85

## LISTA DE SIGLAS

- $a_0$  - Parâmetro de rede  
ASF - Anderson-Schulz-Flory  
ATD - Análise Térmica Diferencial  
BET - Brunnauer, Emmet e Teller – Equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos  
BTL – Biomass to liquid  
CCA – Cinzas da Casca de arroz  
Co - Cobalto  
CTL - Coal-to-liquids  
DRX - Difração de Raios X  
EDX - Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva  
FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations  
GTL - Gas-To-Liquids  
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry  
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura  
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão  
M41S - Molbil 41 Synthesis  
PEO - Polioxietileno  
PMs - Peneiras Moleculares Mesoporosas  
PPO - Polioxipropileno  
P123 - Pluronic  
RTP - Redução a Temperatura Programada  
SASOL - South African Synthetic Oli Limited  
SBA - Santa Barbara Amorphous  
SFT- Síntese de Fischer-Tropsch  
Si - Silício  
TG - Termogravimétrica  
TEOS -Tetraetilortosilicato  
WGS - water-gas shift

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e energético vem se modificando ao longo dos anos, incentivando a pesquisa por novas rotas para produção de combustíveis, bem como o melhor aproveitamento das tecnologias existentes. Os processos denominados XTL (X to liquid), onde X representa a fonte de carbono a ser utilizada, são rotas capazes de converter esse carbono em hidrocarbonetos líquidos. Geralmente, podem ser utilizados como fonte de carbono o gás natural, o carvão e a biomassa. Os processos envolvendo a conversão de gás natural em líquidos são denominados “gas-to-liquid” (GTL), são denominados ainda “Coal-to-liquid” (CTL) quando é utilizado o carvão e “biomass-to-liquid” (BTL) quando se utiliza a biomassa como fonte de carbono. Na primeira etapa dos processos XTL a fonte de carbono é convertida em gás de síntese, uma mistura de CO e H<sub>2</sub>. Na segunda etapa do processo esse gás é convertido em hidrocarbonetos líquidos via síntese de Fischer-Tropsch (SFT) (LOOSDRECHT et al., 2013).

No caso específico do gás natural, este é composto aproximadamente de 90% de metano. A conversão desse metano em gás de síntese pode ser realizada por rotas como a reforma catalítica do gás metano, a oxidação parcial e a reforma autotérmica.

Apesar da tecnologia Fischer-Tropsch ser explorada há mais de cinquenta anos, ela ainda sofre limitações quanto à eficiência térmica, à desativação de catalisadores, ao controle de seletividade aos produtos, e aos altos custos operacionais envolvidos (MENDES, 2006; LOOSDRECHT et al., 2013). Dentro da tecnologia GTL, os reatores de escala laboratorial mais utilizados no processo de Fischer-Tropsch são: Reator Tubular de Leito Fixo e Reator de Leito de Lama.

Os catalisadores clássicos para a hidrogenação do CO são, principalmente, o Fe e o Co. Catalisadores a base de cobalto promovem maiores rendimentos, apresenta um tempo de vida útil mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro) e possuem atividade desprezível para a reação de Shift. A maior atividade por peso do metal, maior resistência à desativação pela água e a menor produção

de oxigenados são vantagens que os catalisadores contendo cobalto apresentam frente aos catalisadores à base de ferro (MARTÍNEZ *et al.*, 2003; INGA, 2012). Para melhorar o desempenho destes catalisadores geralmente são utilizados os chamados promotores.

Os metais nobres têm sido estudados para serem utilizados como promotores estruturais para catalisadores a base de cobalto. CHARLES *et al.*, 2012; XIONG *et al.*, (2008) e GONZALEZ *et al.*, (2009) estudaram o efeito do teor de rutênio em catalisadores Co/SBA-15 com 20 % de cobalto. A adição de rutênio em concentrações de 0,1 a 0,5 % favoreceu um aumento da conversão, baixa seletividade para metano e alta seletividade para  $C_5^+$ , estas condições são favoráveis a Síntese de Fischer-Tropsch.

Um ponto importante deste processo é a escolha de um suporte adequado, que favoreça a atividade e a seletividade da SFT. Dessa forma, a utilização de peneiras moleculares mesoporosas como suporte para catalisadores de cobalto tem se mostrado promissora (CAI e LI, 2008; XIANG e LI, 2006; JALAMA *et al.*, 2007).

Um material mesoporoso contendo apenas sílica na sua constituição, descoberto na Universidade de Santa Bárbara - Califórnia, está sendo usado como suporte para metais de transição. Este material denominado SBA-15 foi sintetizado hidrotermicamente em meio ácido. O produto final obtido apresenta uma estrutura altamente ordenada, com uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial ( $>700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Quando comparado aos materiais pertencentes à família M41S, este material mostrou uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica devido a maior espessura das paredes de seus poros (ZHAO *et al.*, 1998). São essas as características que tornam estes materiais alvo de grande interesse na área de catálise (TAGUCHI E SCHÜTH, 2005).

A matéria prima normalmente utilizada como fonte de Si para a síntese da peneira molecular SBA-15 é o TEOS (tetraetilortosilicato). A fonte de sílica pode ser selecionada através de critérios como disponibilidade, reatividade química e custo. A utilização do (TEOS) como fonte de sílica na síntese deste material onera o custo de preparação. Sob este aspecto é interessante testar novas fontes de sílica, tal como a cinza da casca de arroz, que apresenta em sua composição elevado teor de sílica e é encontrada no Brasil com muita facilidade além de ser uma matéria-prima barata e alternativa (DEY, *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 1998; CHAREONPANICH *et al.*, 2004;



OTHMAN, *et al.*, 2011; DEY, K. P., GHOSH, S.; NASKAR, K. M, 2013; LIMA, *et al.*, 2012; GRIFFIN, G. J., 2011; MUNIR, *et al.*, 2009; CHENG, *et al.*, 2012).

O grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV) tem desenvolvido e publicado vários trabalhos (SOUSA, 2009; RODRIGUES, 2012; SILVA, 2012; LIMA, 2011) que mostram resultados muito promissores na preparação de catalisadores aplicados especificamente na Síntese de Fischer-Tropsch.

Dentro deste contexto, este trabalho de doutorado, diferentemente dos trabalhos já desenvolvidos no LABNOV, buscou desenvolver peneiras moleculares SBA-15 modificando a fonte de sílica (TEOS) por fonte alternativa como a cinza da casca de arroz, e utilizar como suporte para a produção de catalisadores mais seletivos para obtenção de hidrocarbonetos líquidos na Síntese de Fischer-Tropsch.

Este trabalho de doutorado está organizado em cinco capítulos, neste primeiro capítulo está apresentada a introdução e logo em seguida os objetivos. No segundo capítulo, de Revisão Bibliográfica, apresenta-se uma visão geral sobre a síntese de Fischer-Tropsch, os principais mecanismos, reatores, com destaque para a escolha do suporte adequado para a obtenção de catalisadores comercialmente utilizados e também aborda a importância do uso de fontes alternativas de sílica; o terceiro capítulo descreve os procedimentos metodológicos utilizados nesta pesquisa; o quarto apresenta os resultados obtidos, com análise e discussão. Por fim, na Conclusão, tem-se a compilação de todos os resultados alcançados, desde as caracterizações até os testes catalíticos, definindo se as fontes de sílica utilizadas na preparação do suporte são viáveis ou não para uso na síntese de Fischer-Tropsch.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver peneiras moleculares a partir de fontes de sílica convencional (TEOS) e alternativa (cinza da casca de arroz), utiliza-las como suporte para catalisadores de Cobalto promovidos com Rutênio e avaliar o desempenho destes catalisadores na atividade e seletividade a produtos na Síntese de Fischer-Tropsch.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar a Peneira Molecular SBA-15 utilizando fontes de sílica distintas (TEOS e cinza da casca de arroz (CCA));
- Caracterizar os materiais sintetizados por diversas técnicas físico-químicas de análises tais como: Difração de Raios X (DRX), Análise Química através de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG), Adsorção física de N<sub>2</sub> e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Preparar os catalisadores Co/SBA-15, via impregnação úmida, com teor 20% de cobalto;
- Preparar o catalisador Ru/Co/SBA-15, via co-impregnação úmida, com teor de 0,5% de rutênio;
- Caracterizar os catalisadores pelas diversas técnicas: Difração de raios X (DRX), Análise química através de Raios X por energia dispersiva (EDX), Redução a temperatura programada (RTP), Microscopia Eletrônica de transmissão (MET) e adsorção física de N<sub>2</sub> ;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores e o efeito da adição do promotor rutênio na reação de Fischer Tropsch para obtenção de hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

## CAPÍTULO 2

### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Breve histórico da síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch foi realizada inicialmente na Alemanha, em seguida nos Estados Unidos impulsionada pelo interesse demonstrado pela Standard Oil. Em paralelo na década de 1940, ocorreu uma experiência japonesa de produção de combustíveis sintéticos. E por fim a experiência sul-africana, favorecida na criação da estatal Sasol na primeira metade da década de 1950 (TAVASOLI *et al.*, 2008; VOSLOO, 2001).

Até no início do século XX as necessidades energéticas da Alemanha, eram supridas pelas suas abundantes reservas de carvão. Este cenário começou a se modificar devido ao aparecimento dos automóveis movidos a diesel ou gasolina, bem como os navios que passaram a utilizar diesel ao invés de carvão como sua fonte de energia. Em meados de 1925 o professor alemão Franz Joseph Emil Fischer (1877-1947), diretor e fundador do Kaiser-Wilhelm Institute of Coal Research na Alemanha e o tcheco Dr. Hans Tropsch (1889-1935), descreveram um processo capaz de produzir hidrocarbonetos líquidos através do monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) na presença de catalisadores de metal, para serem utilizados como combustíveis para a indústria química (STRANGES, 2007).

O pico de produção das plantas de Fischer-Tropsch se deu em 1944 com uma produção de 4,1 milhões de barris. No período da II Guerra Mundial, 95 % da gasolina da força aérea e 50% das necessidades totais do país eram supridas por combustíveis sintéticos. Apesar de ser uma prioridade nos planos de Hitler acabar com a dependência do petróleo, a indústria de combustíveis sintéticos nunca chegou a resolver os problemas de abastecimento do país, devido principalmente à burocracia, escassez de matéria prima (metais para utilização como catalisadores) e o bombardeio dos aliados que destruíram grande parte das plantas em operação (SCHULZ, 1999; STRANGES, 2007).

Os Estados Unidos começaram a mostrar interesse pelo processo de produção de combustíveis sintéticos no fim da década de 20, sendo interrompido a partir da década de 30 devido à descoberta de grandes reservas de petróleo no Oeste do Texas e em Oklahoma. Após a segunda guerra mundial a síntese de Fischer Tropsch, voltou a ter destaque nos EUA o que levou a construção de duas plantas-piloto com insumo de carvão no Sul do país entre os anos de 1947 e 1949. No fim da década de 40, os Estados Unidos passaram a ser dependentes da importação de petróleo, visto que as reservas descobertas na década anterior eram exploradas na sua capacidade máxima e a demanda do produto não era acompanhada por novas descobertas. Com as duas crises do petróleo em meados da década de 1970 motivada pelo corte de oferta dos países do Oriente Médio, os EUA entraram numa crise energética que motivou a retomada do interesse das empresas pelos processos de conversão química de compostos de carbono (SCHULZ, 1999).

O programa sul-africano de combustíveis sintéticos teve início na década de 1950, com a criação da South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited, ou Sasol, a empresa foi fundada em Sasolburg pelo engenheiro químico Etienne Rousseau. A Sasol I como ficou conhecida, utilizava reator leito de lama, catalisadores de ferro e de cobalto e operava em baixas temperaturas. A planta produzia principalmente solventes para fabricação de tintas, butadieno e estireno para fabricação de plástico (SCHULZ, 1999).

Em meados de 1976, iniciou-se a construção da Sasol II, a segunda planta, esta com capacidade de produção dez vezes maior que a primeira. A planta utilizava catalisadores de cobalto, operava em altas temperaturas e diferentemente da anterior, produzindo combustíveis como gasolina, diesel e óleos pesados. Mesmo antes de a segunda planta ser concluída, iniciou-se a construção da terceira, no complexo de Secunda, esta utilizava a mesma tecnologia e a mesma capacidade de produção da segunda planta. Todas as plantas foram privatizadas em 1979. A partir do ano de 1997 foi criada a Sasol Synfuels International abrindo perspectivas para o seu desenvolvimento além das fronteiras do país (STEYNBERG *et al.*, 2004).

A retomada do interesse pelo processo ocorreu a partir da década de 70, após a intensificação dos conflitos políticos e religiosos no oriente médio ocorridos em 1973 e 1979, onde o mundo industrializado ocidental, que estava diante de um

petróleo abundante e barato, estava vedado das suas facilidades energéticas. Esses fatos contribuíram para que, a partir dos anos 80, houvesse a retomada aos estudos dos processos de conversão química de compostos de carbono e hidrogênio em líquidos combustíveis através da síntese de Fischer Tropsch (DRY, 2002).

## **2.2 Processo de produção de combustíveis líquidos**

O processo para a conversão do gás natural em produto líquido através da Síntese de Fischer-Tropsch pode ser resumidamente dividido em uma primeira etapa de geração do gás de síntese, uma segunda de conversão do gás de síntese em cadeias de hidrocarbonetos, e uma terceira para hidrocessamento e acabamento do produto. Porém, essas três etapas são industrialmente bem estabelecidas, de forma individual, já que seu uso combinado não é muito aplicado, favorecendo as metodologias que combinem essas etapas para a redução de custos (CROUCH, 2003).

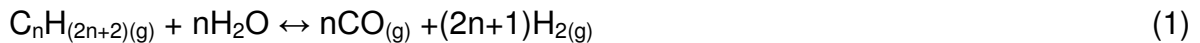
O gás de síntese é a matéria-prima para a síntese de Fischer-Tropsch sendo esta etapa, considerada uma das mais importantes da conversão do gás natural em hidrocarbonetos líquidos. Consiste em uma mistura de hidrogênio ( $H_2$ ) e monóxido de carbono (CO). A razão  $H_2/CO$  varia de acordo com o tipo de insumo, que pode ser qualquer material que contenha carbono e hidrogênio e também com o método de produção da mistura (AASBERG-PETERSEN *et al.*, 2011).

## **2.3 Geração do gás de síntese**

Em termos de investimentos, a geração do gás de síntese representa cerca de 30 a 50% dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, isto explica o enorme esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (WILHELM *et al.*, 2001).

Os principais processos utilizados para a conversão do gás natural em gás de síntese são: a reforma catalítica do gás metano, a oxidação parcial e a reforma autotérmica. Sendo a reforma a vapor e a oxidação parcial as duas principais rotas

empregadas na indústria. A Reforma a vapor do metano é uma reação endotérmica, na presença de catalisador a base de cobalto (Co) ou níquel (Ni). Opera com excesso de vapor, em relações estequiométricas de  $H_2O_v:CH_4$  variando de 2:1 a 4:1, com temperatura na faixa de 750 a 900°C, e pressão no intervalo de 20-50 atm. O processo ocorre conforme mostrado na equação 1 (VOSLOO, 2001).



Utilizando o gás metano como reagente nessa reação, obtêm a equação (2):



A oxidação parcial do metano é um processo não catalítico onde ocorre a reação do gás natural com oxigênio ( $O_2$ ) em alta temperatura e pressão, com o intuito de produzir o gás de síntese. A entrada do gás ocorre através dos queimadores, localizados no topo do reator, e o produto sai pelo fundo do reator. É um processo que não possui catalisador, dessa forma a temperatura do processo pode ser mais elevada, normalmente operando na faixa de 1200-1500°C, para que ocorra a conversão quase que completa do metano (VOSLOO, 2001).

O processo ocorre conforme mostrado na equação 3.



Aplicando esta reação ao gás metano, obtêm-se:



## 2.4 Conversão do gás de síntese: Mecanismo

Na síntese de Fischer Tropsch o gás de síntese é convertido em uma mistura de diversos tipos de hidrocarbonetos. A maior parte dos produtos formados são parafinas lineares,  $\alpha$ -olefinas e alcoóis lineares (DALAI E DAVIS, 2008).

A síntese de Fischer Tropsch é um processo de construção de cadeias carbônicas onde grupos monoméricos de (-CH<sub>2</sub>-) são “anexados” a uma cadeia carbônica. Entretanto, as reações que ocorrem e a forma com que ocorrem é matéria de controvérsias desde a década de 1930 e razão de muitos estudos desde então (VESSIA, 2006).

Os principais produtos da síntese são parafinas e olefinas, cujas reações são mostradas respectivamente nas equações 5 e 6:

Olefinas:



Parafinas:

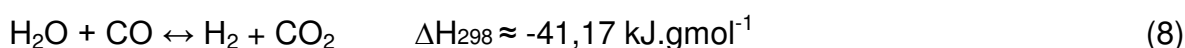


Estas reações são fortemente exotérmicas (DALAI e DAVIS, 2008), fazendo com que a remoção de calor do reator seja um ponto crítico do processo. Reações secundárias incluem a produção indesejada de metano (equação 7):

Metanação:



Além destas reações, há ainda a reação de deslocamento, que podem ocorrer em catalisadores suportados em ferro, também denominada reação “water-gas shift” (WGS) ou simplesmente reação “shift”, mostrada na equação (8).



Apesar da síntese de Fischer-Tropsch ser conhecida há mais de 90 anos, seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Alguns mecanismos

são propostos na literatura, sendo o de carbeno, o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO, os mais freqüentemente citados.

#### 2.4.1 Mecanismos

O mecanismo de carbeno como é conhecido foi proposto, por Fischer e Tropsch, em 1926. Nesse mecanismo são formados intermediários  $C_1$  adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie  $CH_x$  adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de  $C_xH_y$  adsorvida. O intermediário chave desse mecanismo é a espécie de metileno ( $CH_2$  adsorvido).

Os intermediários  $CH_2$  podem se formar com facilidade e em seqüência, reagir para formar os hidrocarbonetos de cadeia longa. A Figura 1(a) mostra uma representação esquemática da iniciação, propagação e terminação das cadeias carbônicas, de acordo com este mecanismo inicialmente ocorre a adsorção dissociativa de CO e de  $H_2$ , seguido pela reação superficial bimolecular e reação de formação do monômero, propagação e terminação da cadeia (PONEC e VAN BARNEVELD (1979) e BRADY e PETTIT (1980). A principal limitação desse mecanismo é a não formação de produtos oxigenados, que também estão em quantidades significativas nos produtos da reação (SHI *et al.*, 2005).

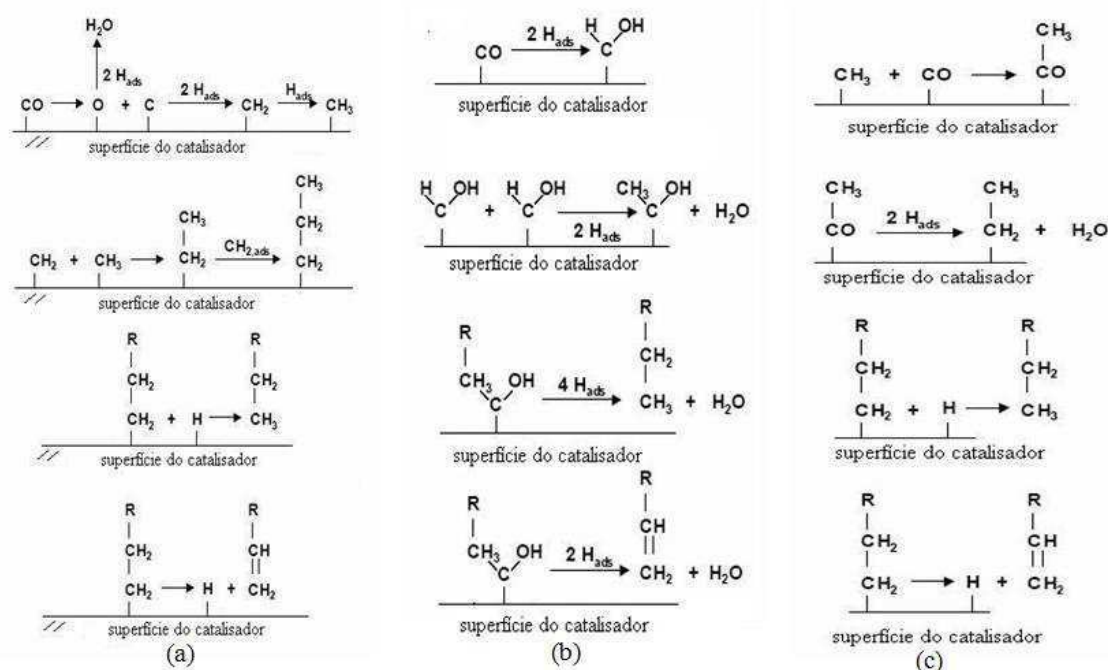
O mecanismo de Hidroxicarbeno propõe que o processo de crescimento da cadeia ocorre por meio de uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas com a eliminação de água. Nesse mecanismo, os intermediários chaves são as espécies de hidroxicarbeno formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido (Figura 1(b)).

O mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio e de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção. A base para o mecanismo está na observação de que a co-alimentação de álcoois, durante a síntese de Fischer-Tropsch, leva à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Uma dificuldade associada a este mecanismo é a interação de duas espécies hidroxicarbénos por meio da ligação dos carbonos eletrofílicos, para formar uma ligação C-C (KOLLAR, *et al.*, 2010; SHI *et al.*, 2005).



No mecanismo de Inserção de CO, o crescimento da cadeia ocorre via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Este mecanismo explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Inicialmente as espécies resultantes são hidrogenadas a uma cadeia alquila para que a reação de acoplamento de C-C ocorra.

Este mecanismo é apresentado na Figura 1(c), onde a espécie carbonil é o intermediário-chave. Este mecanismo baseia-se 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 (PICHLER E SCHULZ, 1970).

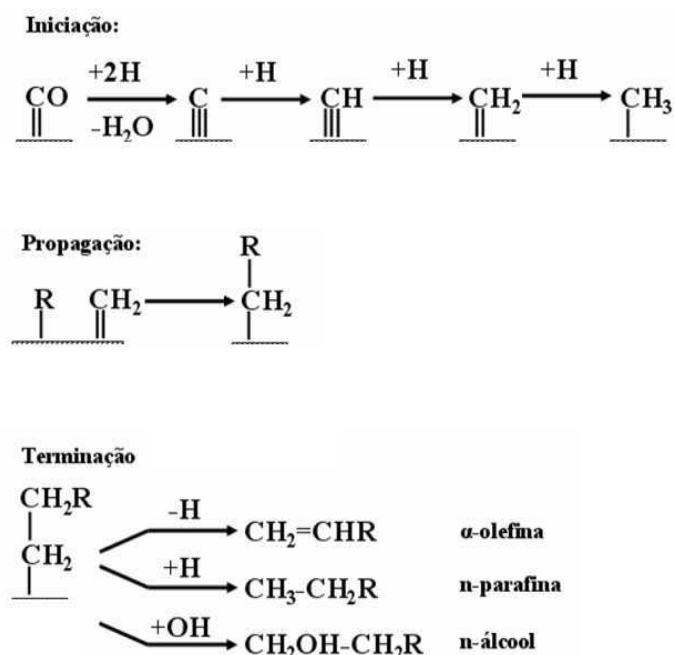


**Figura 1.** Esquema de três mecanismos básicos da reação de Fischer Tropsch: (a) Mecanismo de Carbeno, (b) Mecanismo de Hidroxicarbeno e (c) Mecanismo de Inserção de CO.

**Fonte:** (KOLLAR, *et al.*, 2010; SHI *et al.*, 2005).

### 2.4.1.1 Mecanismo Alquil

O mecanismo alquil (Figura 2) é, atualmente, o mais aceito para descrever o crescimento das cadeias de hidrocarbonetos na síntese de Fischer Tropsch. Segundo esse mecanismo o início da cadeia se dá pela dissociação do monóxido de carbono, através da quimissorção, gerando carbono e oxigênio. O oxigênio gerado deixa a superfície catalítica ao reagir com monóxido de carbono adsorvido, formando dióxido de carbono ou reagir com o hidrogênio adsorvido, formando água. O carbono adsorvido forma as espécies de superfície ( $=CH$ ),  $(-CH_2-)$  e  $(-CH_3)$  através de hidrogenação (STEYNBERG et al., 2004). Sendo o  $(-CH_2)$  monômero construtor das cadeias de hidrocarbonetos, produzindo como produtos primários as  $\alpha$ -olefinas e n-parafinas, podem ainda formar alcoóis, através da reação entre um alquil com uma hidroxila (OH) de superfície (STEYNBERG ET AL., 2004).

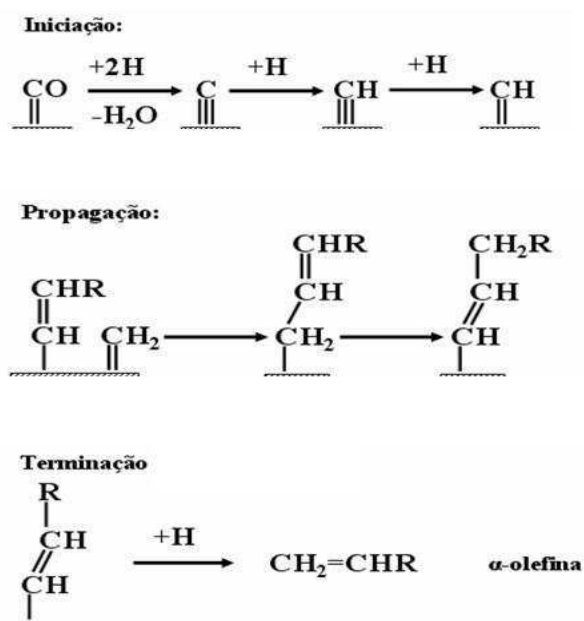


**Figura 2.** Mecanismo alquil para a Síntese Fischer-Tropsch.

**Fonte:** (Adaptado de STEYNBERG et al., 2004)

### 2.4.1.2 Mecanismo Alquenil

Foi proposto por MAITILIS (1989) como um mecanismo alternativo ao mecanismo alquênil (Figura 3). Nesse mecanismo, a adsorção do monóxido de carbono (CO) e sua transformação em espécies de superfície  $\text{CH}_x$  ocorre igual como ocorre no mecanismo alquil; entretanto a primeira ligação ocorre entre o metilidino ( $\equiv\text{CH}$ ) e o metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) originando o iniciador da cadeia, a espécie de vinil (alquenil de superfície  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). A propagação da cadeia ocorre pela adição do metileno a espécie vinil, dando origem a espécie alil ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}\text{Radical}$ ), em seguida, a espécie alil isomeriza dando origem a um alquenil ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Radical}$ ). A etapa de terminação do mecanismo se dá quando ocorrer a dessorção pela adição de um hidrogênio, formando assim uma  $\alpha$ -olefina.



**Figura 3.** Mecanismo alquenil para a Síntese Fischer-Tropsch.

**Fonte:** (Adaptado de STEYNBERG *et al.*, 2004)

## 2.4.2 Equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF)

Na síntese de Fischer Tropsch, a seletividade em hidrocarbonetos produzidos é determinada pelo desempenho do catalisador nas etapas de propagação e terminação da cadeia. A distribuição dos hidrocarbonetos derivados da síntese de Fischer Tropsch é geralmente descrita pelo modelo cinético de polimerização dos fragmentos intermediários, que pode ser representada pelo modelo matemático proposto por Anderson-Schulz-Flory (TAVAKOLI, 2008). Pelo modelo de distribuição dos produtos de ASF, a distribuição de hidrocarbonetos pode ser descrita pela equação 9:

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (9)$$

Onde  $m_n$  representa a fração mássica dos hidrocarbonetos com  $n$  carbonos dividida pelo número de carbonos desta cadeia,  $n$ .

O fator  $\alpha$  representa a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, independente de  $n$ , sendo definido de acordo com a equação 10

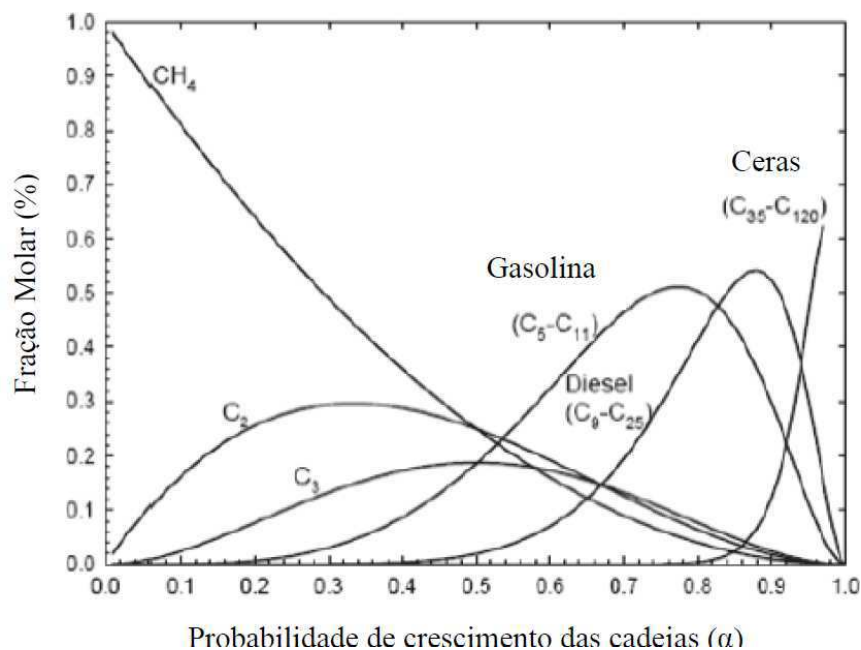
$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)} \quad (10)$$

Onde a velocidade de propagação da cadeia é representada por  $r_p$  e a velocidade de terminação da cadeia por  $r_t$ .

Para facilitar os cálculos do fator  $\alpha$  procede-se a linearização da equação (9):

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + \log\left[\frac{(1 - \alpha^2)}{\alpha}\right] \quad (11)$$

Assim, o fator  $\alpha$  determina a distribuição total do número de carbonos da Síntese de Fischer Tropsch, como mostrado na Figura 4:



**Figura 4.** Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomos de C) calculada a partir da equação ASF em função de  $\alpha$ .

**Fonte:** (Adaptado de VESSIA, 2006)

Observa-se na Figura 4 que valores de  $\alpha$  próximos a 0 possui uma seletividade a hidrocarbonetos leves, ou seja, com menor número de carbono. Enquanto a seletividade para hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas possui valores de  $\alpha$  próximos a 1. Observa-se, que o aumento do  $\alpha$  diminui exponencialmente a produção de metano ( $C_1$ ), assim como favorece a produção de hidrocarbonetos com mais de 20 carbonos ( $C_{20}^+$ ).

## 2.5 Hidroprocessamento

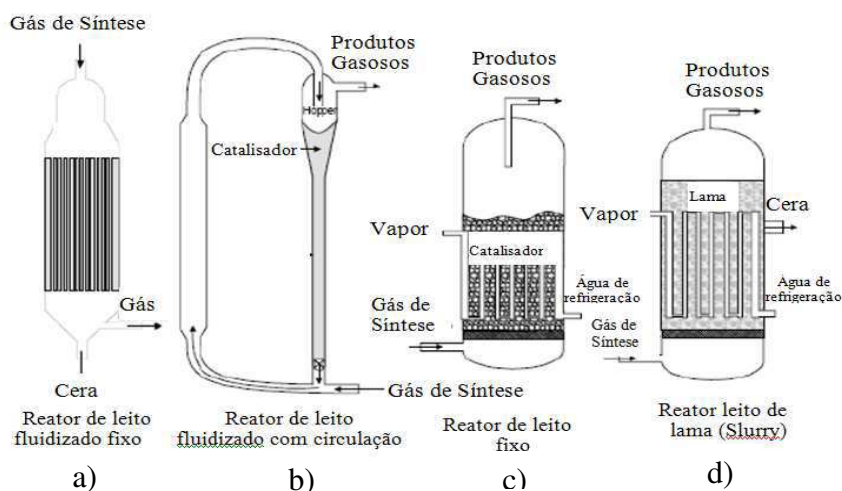
O hidroprocessamento consiste na etapa do processo utilizado para o tratamento da cera produzida na síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (KLERK, 2008; LUNFSFORD, 2000).

Os processos convencionais de refino como o hidrocraqueamento, destilação, reforma catalítica, alquilação e isomerização podem ser utilizadas nesta etapa.

## 2.6 Tipos de Reatores

O controle da temperatura e a remoção de calor do reator são parâmetros primordiais no projeto de reatores comerciais utilizados na síntese de Fischer Tropsch, para se obter uma seletividade ideal no decorrer da vida do catalisador. Nesse sentido, as companhias envolvidas em projetos GTL estão buscando reduzir custos nos diversos estágios do processo, para tornar esta tecnologia viável comercialmente (STEYNBERG *et al.*, 2004; BANISTER, J.; ABERDEEN, G. B, 2014).

Os principais tipos de reatores que, em parte, dependem do tipo de sistema catalítico usado incluem: o reator de leito fixo multitubular que consiste em milhares de finos tubos imersos em água para o controle da temperatura com superfície catalítica interna por onde passa o gás de síntese; O reator do tipo “slurry”, largamente utilizado, consistindo de elementos fluidos e sólidos, onde o catalisador não possui uma posição fixa, fluindo na forma de pequenas esferas juntamente com os demais componentes reagentes; E os reatores de leito fluidizado que são caracterizados pelo comportamento fluido dos catalisadores. Na Figura 5 está apresentado um esquema dos reatores.



**Figura 5.** Esquemas de Reatores Típicos para a Síntese de Fischer Tropsch

**Fonte:** STEEN e SCHULZ, 1999.

Neste trabalho foi utilizado o reator do tipo “Slurry”. Este tipo de reator proporciona altas taxas de transferência de massa, excelente troca térmica, mas, por outro lado, se operado em um único estágio, geralmente são obtidas baixas conversões. São caracterizados pela existência de três fases: a fase líquida contínua, a fase gasosa dispersa e o catalisador suspenso no fluido, cuja dinâmica é controlada pela temperatura, pressão e agitação do sistema. Nos reatores slurry geralmente a reação ocorre em condições brandas de temperatura e pressão. O gás de síntese é alimentado pelo fundo, sendo borbulhado na lama composta do fluido de partida, catalisador em suspensão e produtos da reação. Os gases reagentes se difundem das bolhas de gás por meio da fase líquida para a partícula do catalisador, onde reagem. Os hidrocarbonetos mais pesados permanecem em suspensão na fase slurry (lama), enquanto que os produtos gasosos e o syngas não convertido saem pelo topo (Figura 5(d)).

Comparado ao reator de leito fixo, o reator “slurry” apresenta como vantagens a utilização de partículas com menor diâmetro, facilitando a difusão, a operação é próxima da isotermicidade devido a excelente troca térmica e os catalisadores podem ser adicionados ou removidos durante a operação (FOGLER, 1999; JUNG *et al.*, 2010).

Uma desvantagem associada é o retorno do fluxo da fase gasosa que é borbulhada através da lama, que ocasiona significantes decréscimos na conversão e na produtividade do reator (DRY, 2002).

## **2.7 Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch**

Os metais mais utilizados como fase ativa na síntese de Fischer-Tropsch são os metais do Grupo VIII (Co, Ru, Ni, Fe) da Tabela Periódica. Estes exibem capacidade hidrogenante intermediária e são excelentes catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch.

Os catalisadores de ferro são bastante utilizados devido ao baixo custo relativo aos demais metais ativos para a síntese de Fischer Tropsch. Estes catalisadores possuem uma significativa atividade para a reação de “Shift”, tanto que uma razão bem pequena de  $H_2/CO$  no gás de alimentação pode ser utilizada. A atividade dos catalisadores de ferro decresce através da inibição dos produtos pela

água. Além disso, catalisadores a base de ferro são suscetíveis a uma maior desativação por oxidação e por deposição de coque (DRY, 2002; O'BRIEN *et al.*, 1997).

O rutênio é muito atrativo cataliticamente para processos de SFT, entretanto, possui um elevado custo em comparação aos catalisadores de ferro ou de cobalto e sua quantidade é limitada em reservas naturais, o que torna sua aplicação industrial dificultada, sendo utilizado apenas como promotor em teores próximos a 0,5 %.

O níquel tende a formar carbonila de níquel quando submetido a pressões elevadas, e operando a temperaturas elevadas favorece a seletividade da reação para a formação, principalmente de metano (XIONG *et al.*, 2009).

Catalisadores a base de cobalto promovem maiores rendimentos, apresenta um tempo de vida útil mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro) e possuem atividade desprezível para a reação de Shift. A maior atividade por peso do metal, maior resistência à desativação pela água e a menor produção de oxigenados são vantagens que os catalisadores contendo cobalto apresentam frente aos catalisadores à base de ferro (MARTÍNEZ *et al.*, 2003).

Os catalisadores a base de cobalto são capazes de gerar hidrocarbonetos de elevado peso molecular, além de promover a hidrogenação e produzir limitada quantidade de produtos oxigenados sendo que algumas de suas características permitem ao catalisador de cobalto atingir taxas de conversão superiores a dos catalisadores a base de ferro (BREEJEN *et al.*, 2010; ESPINOZA *et al.*, 1999; BOTES, F. G.; NIEMANTSVERDIET, J. W.; LOOSDRECHT, J. V. A., 2013.).

Sendo assim, o cobalto é bastante promissor para desenvolvimento de catalisadores destinados a STF. Contudo, deve-se realizar a dispersão do metal em suportes adequados e uma otimização entre custo e atividade/seletividade. (DRY, 2002; O'BRIEN *et al.*, 1997; KHASSIN *et al.*, 2001).

Estudos da síntese de Fischer Tropsch em reator de leito de lama, utilizando catalisadores de cobalto suportado em alumina, sílica e em particular na peneira molecular SBA-15, apresentaram maior seletividade para a faixa de  $C_5^+$  do que para as outras faixas de hidrocarbonetos (HOSSEINI *et al.*, 2004; GHAMPSON *et al.*, 2010; XIONG *et al.*, 2008; KHODAKOV *et al.*, 2007; CAI e LI, 2008.; O'SHEA *et al.*, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2011).



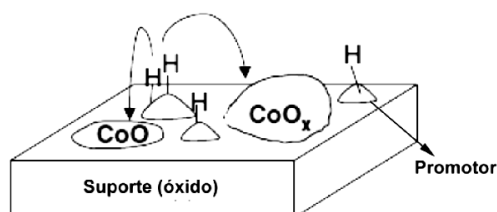
## 2.8 Promotores

Os Promotores consistem em substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades na preparação do catalisador, ocasionam melhorias nas suas propriedades catalíticas (HAGEN, 2006).

Os metais nobres têm sido estudados para serem utilizados como promotores estruturais para catalisadores a base de cobalto. A utilização de rutênio como promotor para catalisadores de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  favoreceu a redução de cobalto a óxidos, melhorou sua dispersão bem como elevou a seletividade de hidrocarbonetos  $\text{C}_5^+$  (KOGELBAUER *et al.* 1996; PARNIAN *et al.*, 2014).

Uma série de estudos sobre o efeito da utilização do rutênio como promotor para catalisadores a base de cobalto suportados na peneira molecular SBA-15 apontam que houve melhorias significativas nas propriedades catalíticas após a adição do promotor, com destaque para melhor redução e aumento na seletividade para hidrocarbonetos  $\text{C}_5^+$  (XIONG *et al.*, 2008; GONZALEZ *et al.*, 2009; RODRIGUES *et al.*, 2012; CAI E LI, 2008; HONG *et al.*, 2009, COOK *et al.*, 2014).

KAPOOR *et al.*, (1992) apontam que a facilidade de redução do cobalto na presença de metais nobres pode ser atribuída, ao fenômeno de *spillover* do hidrogênio conforme ilustrado na Figura 6. De acordo com estes autores nesse fenômeno ocorre a adsorção do hidrogênio, na forma atômica, pelo metal promotor e em seguida ocorre a redução do  $\text{CoO}_x$ . O efeito promotor dos metais nobres melhora a adsorção e a dissociação de moléculas de hidrogênio na vizinhança do catalisador. Sendo assim, o hidrogênio atômico pode ser transferido para o catalisador, ocasionando a sua redução em temperaturas menores.

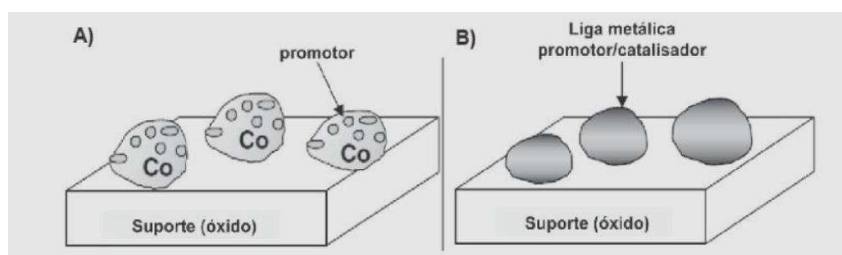


**Figura 6.** Esquema ilustrativo da transferência de hidrogênio favorecida pelo metal promotor.

**Fonte:** Adaptado de Morales e Weckhuysen (2006).

O aumento da redutibilidade dos óxidos de cobalto pela adição de um promotor metálico foi explicado por DIEHL e KHODAKOV (2009) através de dois fenômenos distintos, conforme ilustrado na Figura 7.

Os autores propuseram inicialmente que a redução do cobalto ocorre via modelo autocatalítico de nucleação e crescimento, neste modelo, os núcleos do metal são formados na superfície da partícula, facilitando o processo de redução, através da dissociação e *spillover* do hidrogênio. Ainda de acordo com DIEHL e KHODAKOV (2009), o segundo mecanismo utilizado para explicar a influência de metais nobres no processo de redução do cobalto, prevê a formação de ligas entre o cobalto e os metais nobres. Dessa forma, o cobalto fica ligado aos átomos do metal nobre nessas ligas.



**Figura 7.** Esquema do Mecanismo de promoção dos metais nobres sobre o catalisador: A) O metal promotor agrega partículas sobre o cobalto e B) Formação da liga metálica entre o cobalto e o metal promotor.

**Fonte:** Adaptado de Morales e Weckhuysen (2006).

## 2.9 Suportes

O suporte consiste de uma matriz sobre a qual é disperso o metal ativo para produção de catalisadores. A escolha do suporte para catalisadores destinados a síntese de Fischer Tropsch é ditada por diversas considerações, incluindo basicidade/acidez da superfície, efeito de dispersão, modificações eletrônicas e interações entre o metal e o suporte. Desse modo, os suportes mais empregados para catalisadores na STF são as sílicas, as alumina, titânia, magnesia e zirconia (CAI e LI 2008; YAO et al., 2014).

Atualmente, as pesquisas sobre catalisadores de Cobalto suportados se concentram no estudo da melhoria no desempenho quando utilizados suportes de

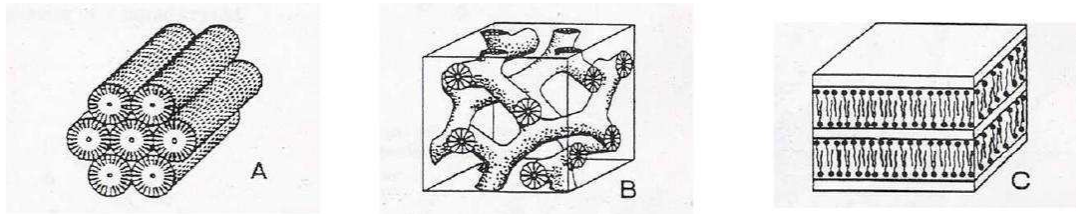
sílica mesoporosa, que promovam uma interação com as fases metálicas e consequente melhoria no desempenho do catalisador. Neste estudo será utilizada a peneira molecular SBA-15. (CAI; LI, 2008; XIANG; LI, 2006; JALAMA *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2012).

### 2.9.1 Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são definidas como sólidos porosos que possuem capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas, em suas estruturas cristalinas.

Na última década, as peneiras moleculares têm sido foco de pesquisas devido a seu enorme potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas como catalisadores heterogêneos, membranas para reator catalítico, dispositivo eletrônico, isolante, entre outros (HWANG *et al.*, 2003). A IUPAC classifica os materiais porosos de acordo com o tamanho do poro em microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (>50 nm).

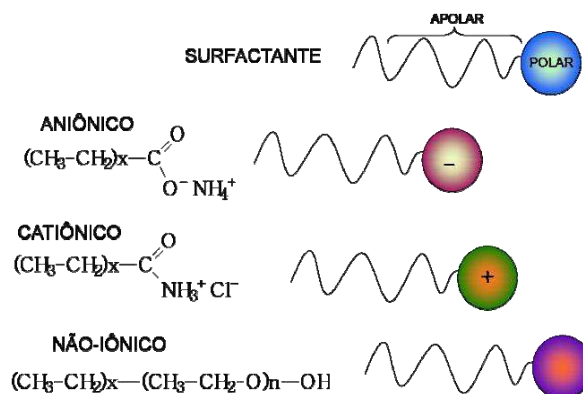
Um grande avanço na preparação de materiais porosos ocorreu em 1992, quando a Mobil Research and Development Corporation descreveu a síntese dos materiais mesoestruturados. Os pesquisadores publicaram a síntese de uma série de silicatos mesoporosos que denominaram de família M41S. Estes materiais foram sintetizados através de surfactantes catiônicos do tipo alquiltrimetilamonio (agente direcionador da estrutura). Os principais sólidos porosos desta família são: a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal; a MCM-48 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo presente. A Figura 8 ilustra um esquema representativo das estruturas desses materiais.



**Figura 8.** Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.  
**Fonte:** Rodrigues, 2011.

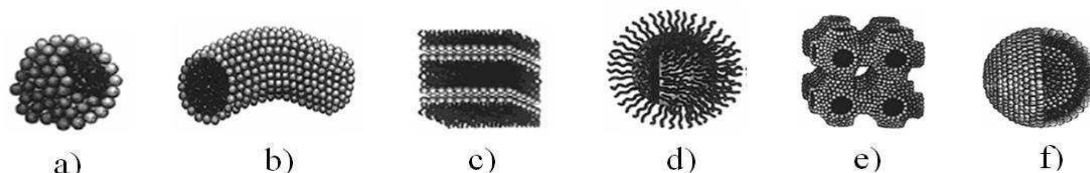
A partir da descoberta dos materiais mesoporosos M41S, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação nos mais diversos campos. Entre eles, um novo material foi descoberto por pesquisadores da Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara nos EUA. Esse material sintetizado tinha uma estrutura mesoporosa com um diâmetro de poros entre 4,6 - 30 nm, com alta área superficial, paredes com largas espessuras 3,1 - 6,4 nm e com uma estabilidade térmica maior do que os materiais mesoporosos descobertos anteriormente. Este material foi denominado de SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) (ZHAO *et al.*, 1998; JUNG *et al.*, 2004).

Essas sílicas mesoporosas são preparadas em meio ácido ( $\text{pH} < 2$ ), através do processo sol-gel usando como agente direcionador da estrutura um polímero tribloco do tipo (polietileno glicol) (polipropileno glicol) (polietileno glicol) e tetraetilortossilicado (TEOS) como fonte de sílica convencional. Os agentes direcionadores são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico, são em geral, moléculas volumosas contendo cabeças polares e caudas apolares, como pode ser verificado na Figura 9.



**Figura 9.** Representação geral dos tipos de surfactantes.  
**Fonte:** HOFFMANN *et al.*, 2006.

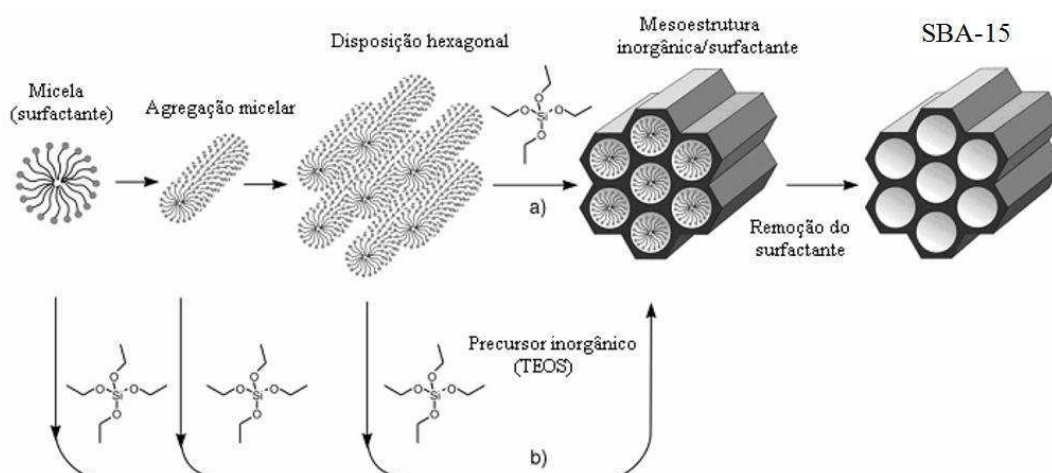
Em determinadas concentrações quando estão em solução, os surfactantes organizam-se em micelas (Figura 10). O tamanho das micelas assim como as estruturas que formam como um conjunto depende de determinadas variáveis, como a concentração de surfactante, a temperatura e o pH.



**Figura 10.** Comportamento micelar em a) esfera, b) cilíndrica, c) bi camada, d) reversa, e) bicontínua e f) lipossoma.

**Fonte:** Rodrigues, 2011.

Após a formação das micelas, ocorrem reações de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos sobre esses moldes dando origem a sílica mesoestruturada. A retirada do molde pode ser realizada através de tratamento térmico, obtendo-se então a sílica mesoporosa (SOLER-ILLIA *et al.*, 2002). A Figura 11 apresenta um esquema para este processo.

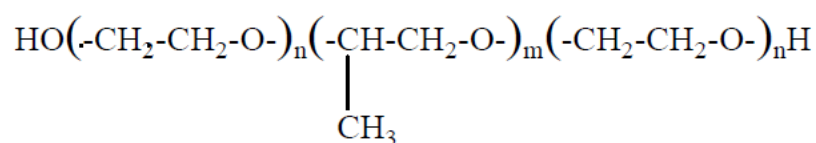


**Figura 11.** Mecanismo de formação da sílica mesoporosa.

**Fonte:** HOFFMANN *et al.*, 2006.

### 2.9.1.1 SBA-15

A SBA-15 pode ser sintetizada em meio ácido, utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica tradicional e o copolímero tribloco Pluronic PEO-PPO-PEO (P123–Aldrich) como direcionador. Os copolímeros triblocos são formados por um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos laterais de polioxietileno (PEO). A fórmula molecular deste copolímero é apresentada na Figura 12 em que  $m = 70$  e  $n = 20$  (ZHAO *et al.*, 1998).



**Figura 12** - Fórmula estrutural do P123.

**Fonte:** FUSCO *et al.*, 2006.

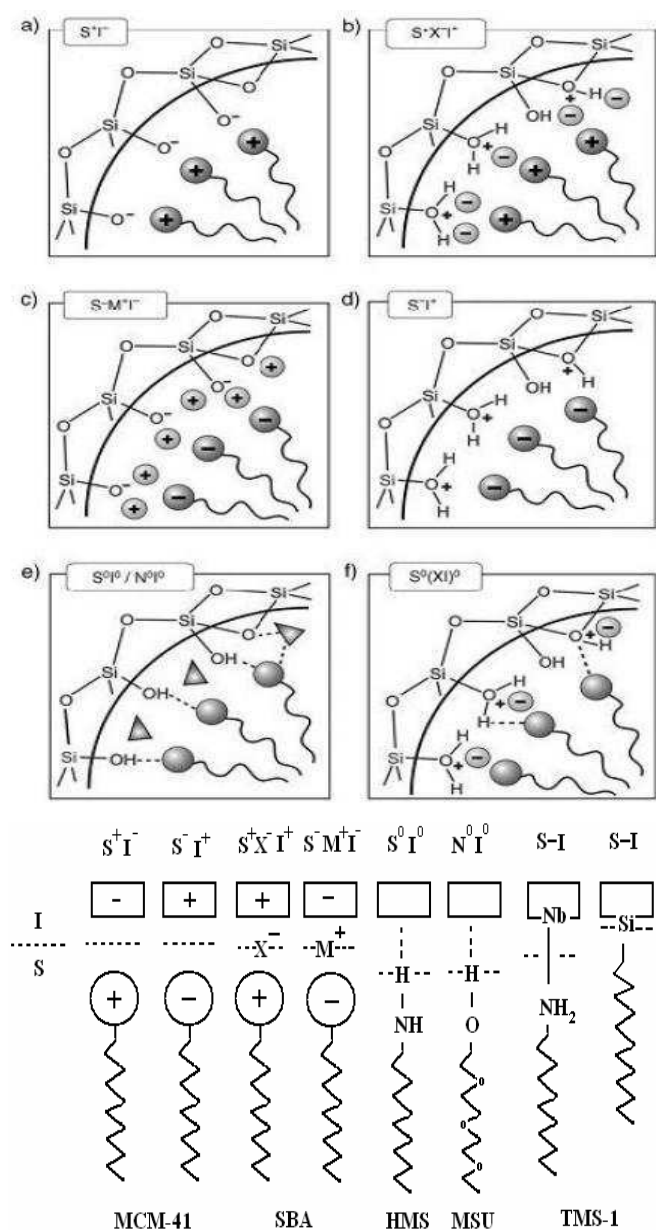
### 2.9.1.2 Mecanismo de formação de Mesoporos

Diversos modelos foram propostos para tentar explicar a formação de materiais mesoporosos e indicar uma base reacional para as várias rotas de síntese existentes. Estudos mais extensivos sobre mecanismo de formação das estruturas mesoporosas apontam que a densidade de cargas das espécies inorgânicas determina como o surfactante se associa a cada entidade inorgânica. Devido a estes efeitos, os pares íon-molécula se organizam num arranjo líquido cristalino preferencial. Dependendo do tipo de tensoativo, se aniônico ou catiônico e das espécies inorgânicas, podem ocorrer cinco rotas para a formação de fases mesoporosas (FIROUZI *et al.*, 1997; HUO *et al.*, 1996):

- 1) Rota  $S^+I^-$ : É utilizado como direcionador um surfactante catiônico com a fonte da estrutura para as espécies inorgânicas carregadas negativamente.
- 2) Rota  $S^-I^+$ : Envolve um surfactante aniônico com a fonte da estrutura para as espécies inorgânicas carregadas positivamente.
- 3) Rota  $S^+X^+I^-$ : O surfactante e a espécie inorgânica estão carregadas positivamente na presença de uma espécie de carga oposta que age como um contra íon.

- 4) Rota  $S^-X^+I^-$ : O surfactante e a espécie inorgânica estão carregadas negativamente na presença de uma espécie carregada positivamente agindo como um contra íon.
- 5) Rota  $S^0 I^0$ : O surfactante utilizado é não iônico e o meio favorece para a neutralidade da espécie inorgânica onde a interação entre as mesmas será por ligações de hidrogênio ou dipolo.

Na Figura 13 está apresentada a representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactante-sílica.



**Figura 13.** Representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactante-sílica.

**Fonte:** Adaptada de Soler-Illia *et al.*, 2002.

## 2.10 Fontes alternativas de silício usadas na síntese da SBA-15.

As peneiras moleculares têm sido amplamente usadas como catalisadores, adsorventes, entre outras aplicações. Diversas fontes de silício com características distintas, como impureza, tamanho de partícula e solubilidade em misturas alcalinas, tem sido aproveitadas na síntese de peneiras moleculares. A matéria prima normalmente utilizada como fonte de Si para a síntese da peneira molecular SBA-15 é o TEOS - tetraetil ortosilicato. Entretanto, existe uma enorme variedade de fontes que podem ser usadas como reagentes na síntese da SBA-15.

Na busca por matérias-primas mais econômicas, vários pesquisadores têm buscado diversas fontes alternativas provenientes de fontes naturais, tal como a cinza da casca de arroz, entre outros (BHAGIYALAKSHMI *et al.*, (2010); DEY, *et al.*, (2012); WANG *et al.*, (1998); CHANDRASEKAR *et al.*, (2008); CHAREONPANICH *et al.*, (2004); OTHMAN, *et al.*, (2011); DEY, *et al.*, (2013); LIMA, *et al.*, (2012); GRIFFIN, G. J., (2011); MUNIR, *et al.*, (2009); CHENG, *et al.*, (2012); AZIZI *et al.*, (2013); RENUKA *et al.*, (2013).

### 2.10.1 Casca de Arroz

A enorme quantidade de resíduos gerados por determinados setores produtivos tem levado pesquisadores a buscar soluções adequadas, com o intuito de atender as questões técnicas, econômicas e ambientais. A necessidade de aproveitamento de resíduos nos processos industriais está acentuada no mundo.

Dessa forma, tem aumentado às pesquisas sobre reciclagem dos materiais descartados pelas indústrias com a finalidade do seu emprego racional e seguro em novos produtos. Segundo a FAO (“Food and Agriculture Organization of the United Nations”) e a USDA (“United States Department of Agriculture”), a produção mundial de arroz em 2013 alcançou 747,1 milhões de toneladas de arroz em casca. Levando em consideração que cerca de 20% dessa produção constitui a casca, é obtido um total de 149 milhões de toneladas de casca de arroz por ano. O Brasil, considerado um dos dez maiores produtores de arroz do mundo, produziu em 2013, cerca de 12,7 milhões de toneladas de arroz em casca (IBGE, 2014), sendo a região sul do



país responsável pela maior parte dessa produção. A casca de arroz, como não possui nenhuma destinação específica, pode ser aplicada para diversos fins. A composição química média da casca, é de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sendo que a lignina e a celulose podem ser removidas através da combustão da casca (GUO *et al.*, 2006).

Entre as diversas aplicações da casca de arroz está incluída, o seu uso na agricultura, no tratamento de solos como fertilizante; Na construção civil associada à argila, pode ser empregada na fabricação de telhas, tijolos e concretos de baixa densidade. A cinza da casca de arroz também pode ser utilizada na síntese de zeólitas e peneiras moleculares por apresentar elevado teor de  $\text{SiO}_2$ . A literatura aponta estudos da obtenção da peneira molecular MCM-41 com cinzas da casca de arroz, assim como as zeólitas ZSM-11 e ZSM-5. A obtenção desses materiais foi confirmada através das técnicas de caracterização. (BHAGIYALAKSHMI *et al.*, 2010; FARSHID *et al.*, 2013; DEY *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 1998).

O processo de combustão empregado na queima da casca de arroz depende do tipo de equipamento utilizado, da temperatura de queima e do tempo de exposição durante o processo. Durante a decomposição térmica da casca de arroz entre 50 e 100°C ocorre a primeira perda de massa devido a perda de água adsorvida. A segunda e maior perda de massa, em torno de 60% é atribuída ao desdobramento da celulose constituinte em combustíveis voláteis, dióxido de carbono e água. Ocorre ainda uma isoterma registrada aos 460°C correspondente à decomposição da lignina e da celulose (JAMES E RAO, 1986). A temperatura de queima deve manter-se entre 600-700°C para a cinza se apresentar amorfa e reativa (BOATENG E SKEETE, 1990).

Geralmente são utilizados os ácidos clorídrico e sulfúrico na realização do tratamento químico da casca para retirada de contaminantes. Este tratamento favorece a obtenção de cinzas com elevado teor de sílica (até 99%), brancas e em estado amorfo, com área superficial entre 260 e 480  $\text{m}^2/\text{g}$  (SOUZA *et al.*, 2000; REAL *et al.*, 1996; KRISHNARAO *et al.*, 2001).

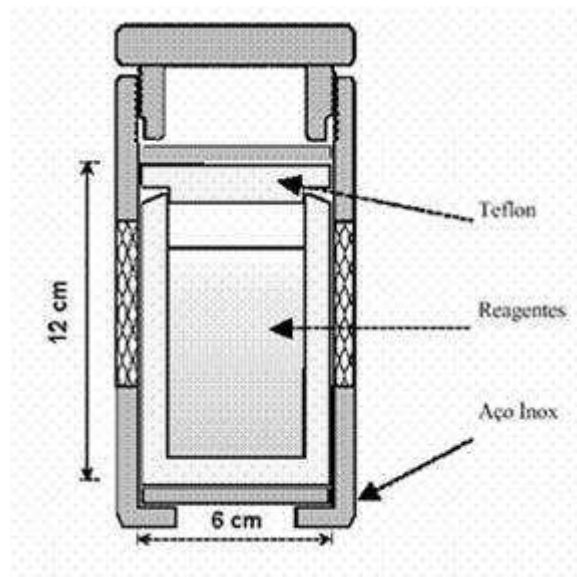
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos catalisadores foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da UFCG e os testes catalíticos foram realizados no laboratório do Núcleo de Análises e Desenvolvimento de Processos (NADP) da UFC.

#### 3.1.1 Síntese da Peneira Molecular SBA-15

Inicialmente foi realizado o tratamento da casca de arroz em duas etapas. A primeira consistiu na calcinação da amostra a 650 °C por 6 h. Em seguida foi realizado o tratamento ácido, utilizando solução aquosa 6M de ácido clorídrico (HCl), a qual foi adicionada sobre a amostra de cinzas da casca de arroz . Em seguida a amostra permaneceu com agitação durante 2 horas a 90°C para o aquecimento. Após o tempo de reação, o material foi filtrado à vácuo (funil de Büchner e kitassato) e lavada com água destilada. Posteriormente o material foi seco em estufa a temperatura de 60°C por 24 horas.

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada partindo do direcionador que é o copolímero tribloco Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>), ácido clorídrico 37%, água destilada, tetraetilortosilicato (TEOS), cinzas da casca de arroz, como fonte de sílica, e utilizando o método hidrotérmico proposto por ZHAO e colaboradores(1998). Estes reagentes foram misturados em ordem para obter um gel reativo com composição molar: 1.0 SILICA: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H<sub>2</sub>O. Primeiramente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas (pH = 1) para obter um gel homogêneo; depois foi transferida para a autoclave (Figura 12) e acondicionado em estufa por 48 horas, previamente aquecida a 100°C. O material retirado da estufa foi lavado com uma solução de lavagem de 2% HCl/Etanol e seco a 60°C por 24 horas. O material obtido foi calcinado, em mufla, da temperatura ambiente até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 24 horas. Na Figura 14 está ilustrado o modelo de autoclave utilizado.

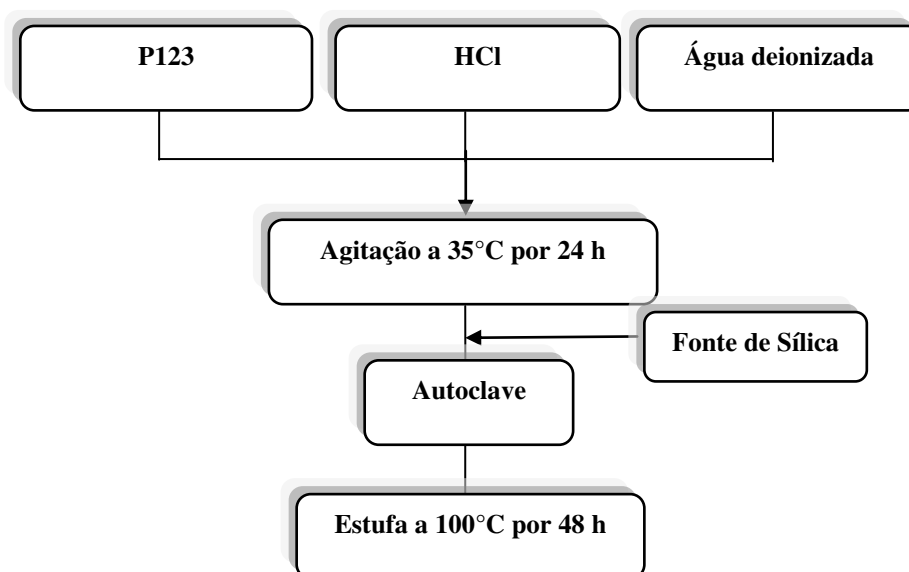


**Figura 14.** Modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15,

**Fonte:** Rodrigues, 2011.

Para a preparação de 100 gramas de gel (1,0 g de SBA-15 em base seca) foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: Sílica: 5,3358g; P123: 2,4535g; HCl: 11,86034 mL e água destilada: 79,7080g.

A Figura 15 apresenta um fluxograma geral para a síntese da SBA-15.



**Figura 15.** Fluxograma geral para a síntese da SBA-15.

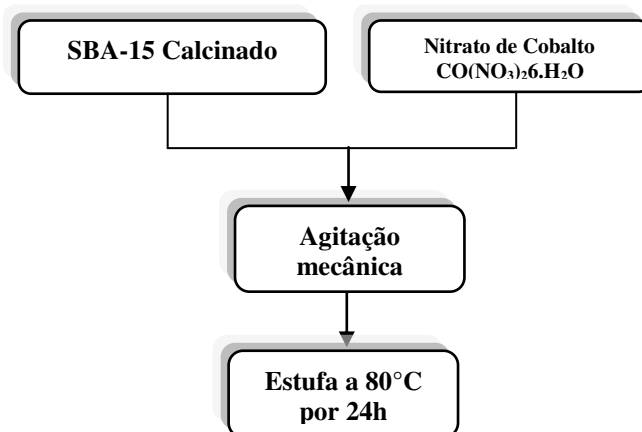
**Fonte:** Rodrigues, 2011.

### 3.1.2 Tratamento Térmico da Peneira Molecular SBA-15

Para a total remoção do P123 dos poros das peneiras moleculares mesoporosas foi utilizada a técnica de calcinação. O material foi calcinado, sob fluxo de ar sintético com vazão de  $100\text{mL/gcat}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $550^{\circ}\text{C}$  com rampa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

### 3.1.3 Preparação do catalisador Co/SBA-15 - Incorporação do Cobalto sobre o suporte SBA-15

O catalisador a base de Cobalto foi preparado a partir do processo de dispersão do cobalto na peneira molecular SBA-15 por impregnação úmida utilizando solução de  $0,1\text{ M}$  de  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (Vetec<sup>®</sup>). Para tal finalidade,  $5,0\text{ g}$  do suporte foi posto em contato com um volume necessário da solução de  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$  com teor de metal empregado (20%), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. O material obtido foi submetido a um processo de secagem em estufa, a  $100^{\circ}\text{C}$  por um período de 24 h. Após este período o sólido foi submetido ao processo de calcinação, sob fluxo de nitrogênio com vazão de  $100\text{ mL/g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$ , temperatura ambiente até  $200^{\circ}\text{C}$  com uma rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida a  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $200$  até  $450^{\circ}\text{C}$  permanecendo nesta temperatura por 2 h. Na Figura 16 está apresentado um fluxograma para a deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15.

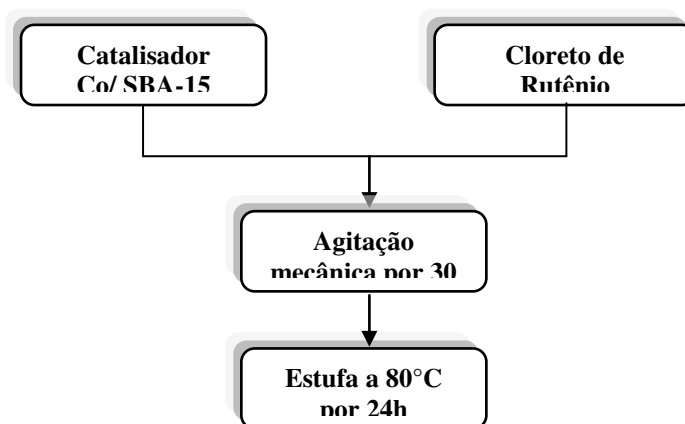


**Figura 16.** Fluxograma para a deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15.

**Fonte:** Rodrigues, 2011.

### 3.1.4 Preparação do catalisador Ru/Co/SBA-15 – Co-impregnação do Rutênio sobre o catalisador Co/SBA-15

A deposição do rutênio com percentual de 0,5% sobre o catalisador Co/SBA-15 foi realizada por meio de co-impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Cloreto de Rutênio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, a 80°C por um período de 24 horas. Na Figura 17 está apresentado o esquema de preparação do catalisador Ru/Co/SBA-15.



**Figura 17** - Esquema para a co-impregnação do rutênio sobre o catalisador Co/SBA-15.

**Fonte:** Rodrigues, 2011.

### 3.1.5 Caracterização

#### 3.1.5.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X pelo método do pó das amostras não calcinadas foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000. Com ensaios conduzidos utilizando radiações de  $\text{CuK}\alpha$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $0,5$  a  $10^\circ$ .

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda  $\lambda$  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 que satisfaçam a Lei de Bragg:  $\lambda = 2 d(hkl) \sin\theta$

Para uma estrutura hexagonal ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\lambda = 120^\circ$ ) o valor do espaçamento  $d(h,k,l)$  é expresso na equação 15:

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (15)$$

onde  $a$  é o parâmetro de cela unitária;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller de uma dada reflexão e  $d$  é a distância correspondente. Portanto, conhecendo-se o espaçamento e as reflexões a partir dos difratogramas, pode-se determinar o parâmetro de cela unitária  $a_0$ . No caso particular da reflexão (100) a equação anterior é reduzida a seguinte forma (Equação 16) (FENELONOV, 1999):

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

A análise de Difração de raios X foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### 3.1.5.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).

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 1. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

**Tabela 1.** Condições de análises pelo EDX.

<b>Método</b>	<b>Qual-Semi Quant.</b>
Atmosfera	He
Canais	Na-Sc, Ti-U
Amostra	Pó
Forma do Resultado	Elemento

### 3.1.5.3 Análise Térmica Diferencial (ATD)

A Análise Térmica Diferencial (ATD) foi realizada para verificar a estabilidade térmica das amostras de SBA-15. Esta análise foi realizada em um equipamento TA Instruments. Utilizando-se uma vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1000°C. Foi utilizado Alfa alumina como material de referência. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### **3.1.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Através desta técnica é possível obter informações estruturais e químicas de amostras diversas. É utilizada para a análise microestrutural de materiais sólidos. O aparelho utilizado para estas análises foi um microscópio eletrônico de varredura SSX550 da Shimadzu. As amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador e fixadas ao porta amostras por uma fita adesiva de carbono. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### **3.1.5.5 Adsorção Física de N<sub>2</sub> (BET)**

A Adsorção Física de N<sub>2</sub> (método BET) a -196°C representa a técnica mais utilizada para determinar área específica de catalisadores e para caracterizar as texturas porosas. Consiste na medida da fisisorção (adsorção física) de um gás inerte, podem ser utilizados diversos adsorbatos, entretanto, o mais utilizado é o nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido. Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C foi utilizado um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### **3.1.5.6 Redução a Temperatura Programada (RTP)**

Na catálise, uma das principais aplicações da Redução a Temperatura Programada consiste em monitorar o consumo de hidrogênio presente em uma corrente gasosa, que passa por um catalisador sólido, submetido a um aumento linear de temperatura. Esta técnica permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução dos precursores metálicos e dos sítios metálicos bem como indica as possíveis interações existentes entre o metal-suporte e o metal promotor.



Os experimentos de RTP foram realizados num equipamento ChemiSorb 2720, \*PulseChemisorption System\*, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

Procedimento: Pré-tratamento oxidativo inicial da amostra (cerca de 20 mg), a 350°C sob fluxo de ar sintético (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 1h, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min<sup>-1</sup>. Em seguida a amostra foi resfriada até temperatura ambiente, e submetida à mistura redutora, 10,08% mol/mol H<sub>2</sub>/Ar (White Martins) a uma vazão de 25ml.min<sup>-1</sup> e aquecida até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no DCT, utilizando o software Chemisoft TPx. A análise foi realizada no Instituto de Investigaciones em Catalisis Y Petroquímica (INCAPE)/ Facultad de Ingenieria Química (U.N.L.) – CONICET, Santa Fé – Argentina.

### **3.1.5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A Microscopia Eletrônica de Transmissão possibilita avaliar as características morfológicas dos catalisadores após o processo de preparação e decomposição dos precursores. Sendo assim, esta técnica fornece informações sobre a distribuição e tamanho das partículas metálicas sobre a superfície do suporte. As imagens de MET deste trabalho foram obtidas por meio de um microscópio da marca JEM 4000EX, operado a 400kV, pertencente ao University of Concepción, Chile.

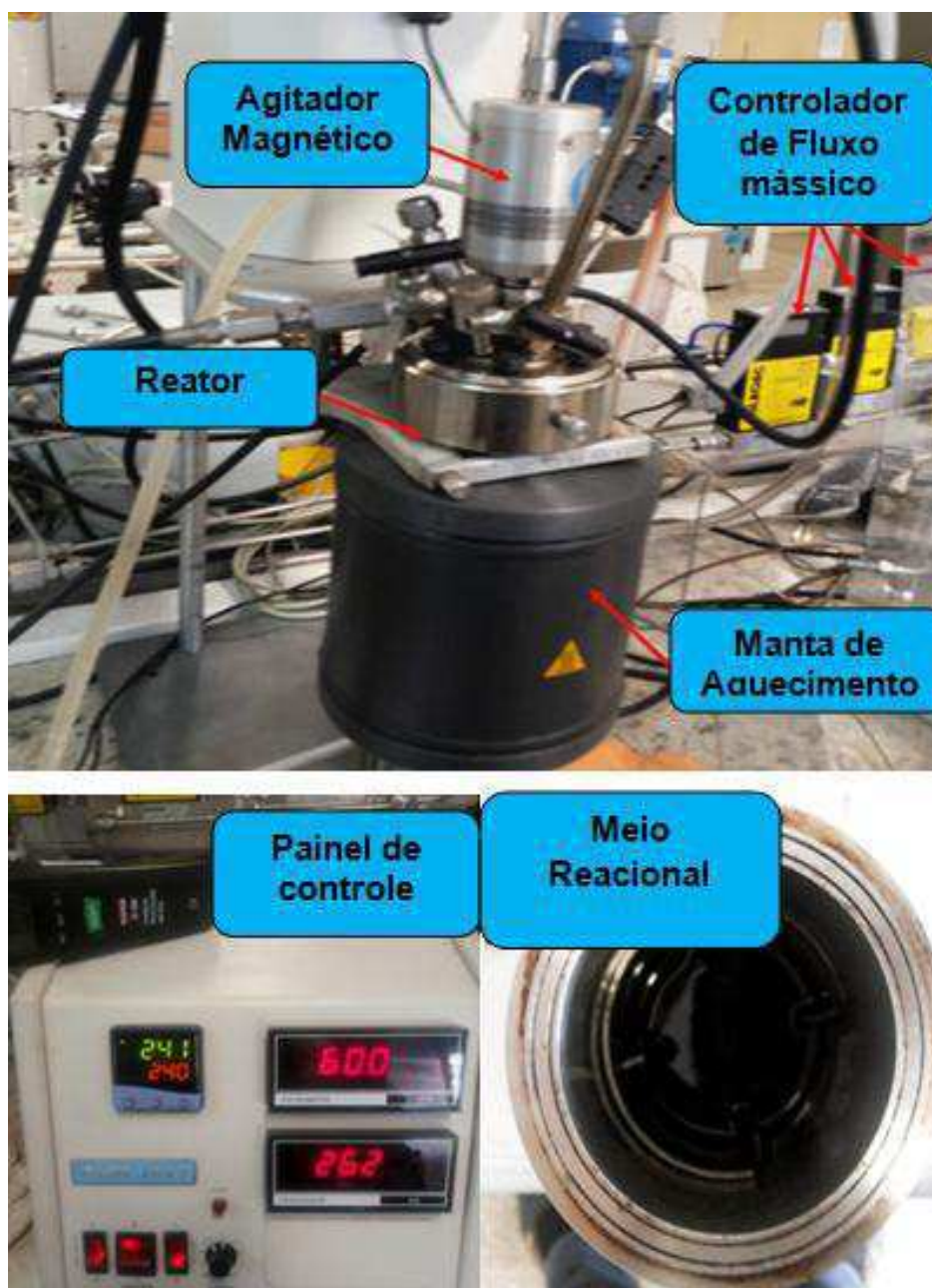
### **3.2.0 Avaliação Catalítica**

Os catalisadores preparados com 20%/Co/SBA-15, e 0,5% Ru/20% Co/SBA-15 (TEOS e CCA) foram avaliados na síntese de Fischer-Tropsch. As reações de hidrogenação do CO para a produção de hidrocarbonetos (Síntese de Fischer-Tropsch) foi realizada em um reator de leito de lama (PARR, modelo 4571) com sistema de agitação magnética e volume nominal de 500 mL. O sistema de agitação do reator é através de acoplamento magnético, isto permite a recirculação da fase gás através do leito de lama, ajustado para 760 rpm.

Nos testes experimentais, o reator foi inicialmente alimentado com 150 ml de hexadecano, que atua como fase líquida (inerte) para a reação. Uma massa de 3 g de catalisador foi adicionada à fase líquida do reator. Os gases utilizados na reação foram: monóxido de carbono e hidrogênio, alimentados ao reator em fluxo segundo semi-contínuo, utilizando para isso controladores de fluxo mássico (AALBORG modelo GFC17), a agitação foi ajustada em 760 rpm. A mistura dos gases foi controlada de forma a manter a relação molar 1:1 de CO:H<sub>2</sub> na entrada do reator. A reação foi conduzida a 240°C e pressão de 20 bar.

Os catalisadores foram ativados *in situ*. Após alcançada a temperatura de reação, a mesma transcorreu durante 6 horas, os produtos gasosos foram analisados em linha, utilizando-se um cromatógrafo a gás (*Thermos Ultra*). Amostras da fase líquida foram retiradas após resfriamento do reator e também analisadas por cromatografia. A análise cromatográfica utiliza uma coluna de detectores de condutividade térmica (DCT) e outra de ionização em chama (FID).

A unidade de SFT que foi utilizada para a realização dos testes pertence ao Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processos localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará. Na Figura 18 está apresentado o sistema reacional para SFT.



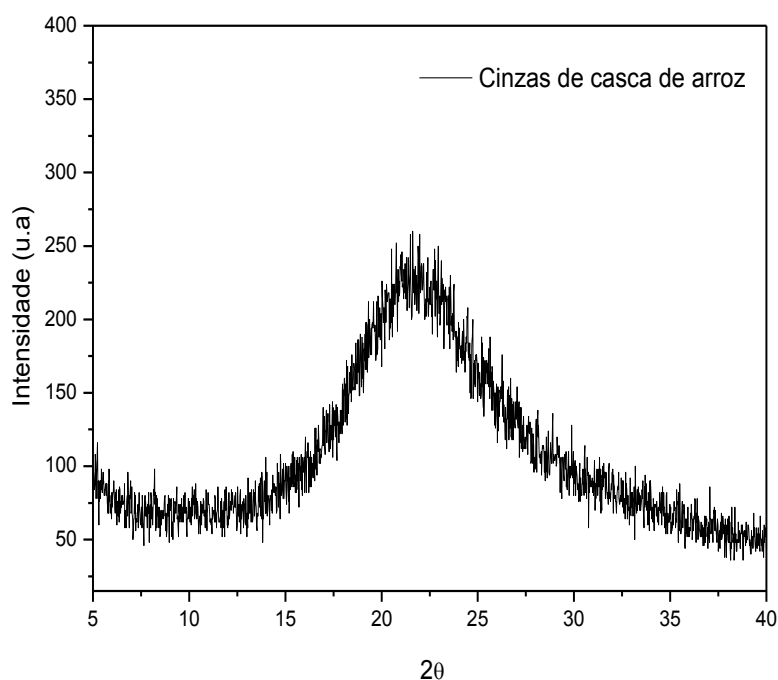
**Figura 18.** Sistema reacional para síntese de Fischer-Tropsch.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Sílica obtida a partir da Casca de arroz (após tratamentos térmico e ácido)

Foram realizadas análises de difração de raios X da matéria prima (cinzas de casca de arroz - CCA) utilizada como fonte de sílica com a finalidade de verificar a estrutura que esse material apresentava antes da síntese.

O difratograma das cinzas da casca de arroz está apresentado na Figura 19. É possível observar por meio do comportamento apresentado no difratograma da cinza da casca de arroz a presença de um material amorfo, que é relativo à sílica obtida após o processo de calcinação. Verifica-se um pico centrado em  $2\theta = 23,36^\circ$  que pode ser atribuído à cristobalita desordenada, embora não há formação de outras fases, indicando a ausência de fases cristalinas (LIOU, 2004; OLIVEIRA, et al. 2007; VLAEV, et al. 2011).

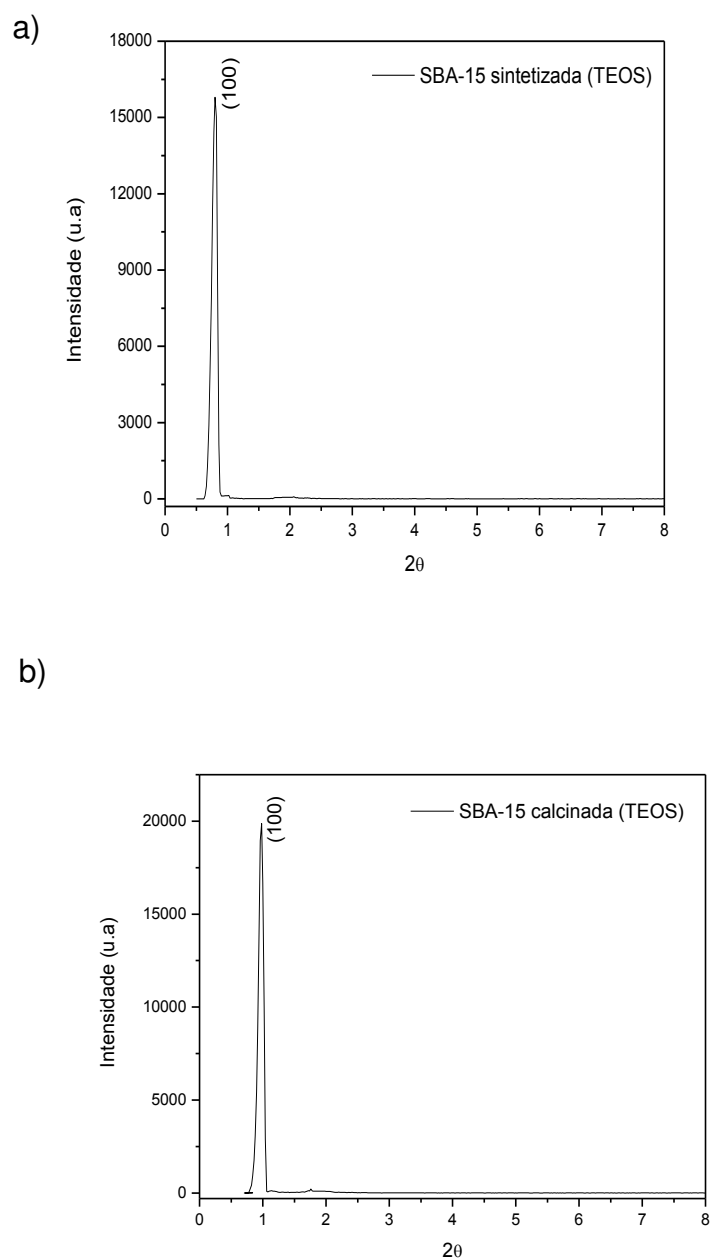


**Figura 19.** Difratograma de raios X da sílica obtida a partir da Casca de arroz (após tratamentos térmico e ácido).

## 4.2 Peneira Molecular SBA-15

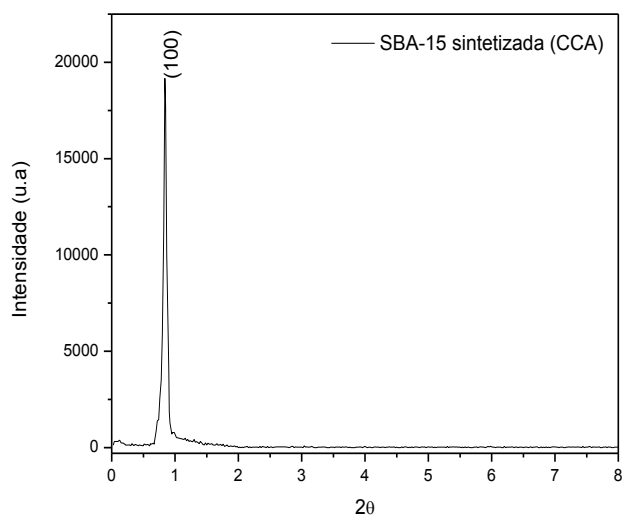
### 4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras (SBA-15 sintetizada e calcinada) obtidas com TEOS e com as cinzas da casca de arroz são apresentados nas Figuras 20 e 21 respectivamente.

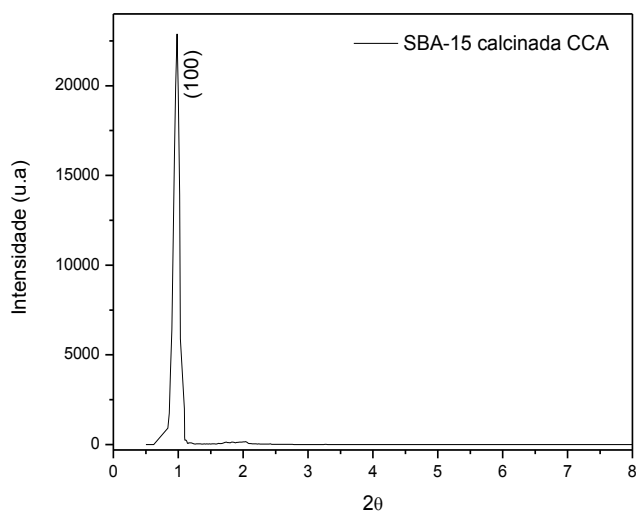


**Figura 20.** Difratogramas da peneira molecular SBA-15 (TEOS): a) Sintetizada e b) Calcinada.

a)



b)



**Figura 21.** Difratomogramas da peneira molecular SBA-15 (CCA): a) Sintetizada e b) Calcinada.

Através da análise dos difratogramas, é possível verificar que a estrutura hexagonal ordenada da peneira molecular mesoporosa SBA-15 está de acordo com a literatura (DEY, et al., 2012; ZHAO, et al., 1998). Verifica-se a presença do pico principal de difração, característico desse material, referente ao plano cristalino, cujos índices de Miller são 1 0 0. Isto mostra que ao dissolver o direcionador Pluronic P123 em água e ácido clorídrico sob agitação e aquecimento (35°C) são formadas as interações copolímero/solvente. Após a adição da fonte de sílica

originam-se interações sílica/solvente para em seguida formar as interações sílica/copolímero. O gel obtido quando submetido ao processo de envelhecimento por 24 h, sob agitação, pode resultar dependendo das condições da solução (temperatura, pH) em uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras do copolímero, e assim, o gel pode ser submetido a um tratamento hidrotérmico, para que aumente a espessura da parede de sílica, formando a peneira molecular SBA-15 como verificado pela Figuras 20 e 21 (GONZALEZ, et al., 2009; RODRIGUES, et al., 2013, CAI E LI, 2008).

Verifica-se também que não houve diferenças significativas no difratograma da peneira molecular SBA-15 obtida com cinzas da casca de arroz em relação a peneira molecular SBA-15 obtida com TEOS. Observam-se apenas diferenças relativas à intensidade dos picos, entretanto o cálculo do parâmetro mesoporoso  $a_0$  da SBA-15 (CCA) apresenta valores muito próximos ao obtido para a SBA-15 (TEOS) evidenciando uma estrutura característica de uma simetria hexagonal bidimensional  $p6mm$ , comum a materiais do tipo SBA-15. Confirmando assim a eficácia da utilização da cinza da casca de arroz como fonte de sílica.

Os valores do parâmetro mesoporoso  $a_0$  e dos ângulos  $2\theta$  com suas respectivas distâncias interplanares no plano (hkl) para as amostras de SBA-15 obtidas estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores dos ângulos  $2\theta$ , suas respectivas distâncias interplanares e o parâmetro mesoporoso  $a_0$  para o plano (1 0 0) para as amostras de SBA-15.

<b>Amostras</b>	<b><math>2\theta</math></b>	<b>hkl</b>	<b><math>d_{(hkl)}</math> (Å)</b>	<b><math>a_0</math>(nm)</b>
SBA-15 (TEOS) sintetizada	0,80	1 0 0	110,4	12,7
SBA-15 (TEOS) calcinada	0,96	1 0 0	92,0	10,6
SBA-15 (CCA) sintetizada	0,84	1 0 0	105,2	12,1
SBA-15 (CCA) calcinada	0,98	1 0 0	90,1	10,4

Observa-se uma contração após a calcinação da peneira molecular SBA-15, que está relacionado com a reorganização dos íons Si-O- e a condensação do grupo silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), esse fenômeno ocorre devido à remoção do agente direcionador Pluronic P123. O direcionador Pluronic P123 tem a função de manter a estrutura do

material, após a sua remoção ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, a qual tende a levar o sistema a se contrair fisicamente. Com a remoção do direcionador os grupos Si-O- se reorganizam formando novas ligações entre siloxanas, como também, os grupos Si-OH se condensam de modo a restabelecer o equilíbrio. Dessa forma, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, e conseqüentemente um aumento da intensidade dos picos, e uma contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura (ZHAO, et al., 1998).

#### 4.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da análise química das amostras de SBA-15. De acordo com os resultados de composição química, verificou-se que as amostras em estudo apresentaram alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica. Verificou-se também que o percentual de sílica obtido com amostra da SBA-15 (CCA) está muito próximo do valor obtido com a amostra de SBA-15 (TEOS).

**Tabela 3.** Composição química das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>SiO<sub>2</sub>(%)</b>	<b>Outros(%)</b>
SBA-15 (TEOS)	98	2
SBA-15 (CCA)	96	4

#### 4.2.3 Adsorção Física de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

As propriedades texturais obtidas por adsorção de N<sub>2</sub> das amostras de SBA-15 são apresentadas na Tabela 4.

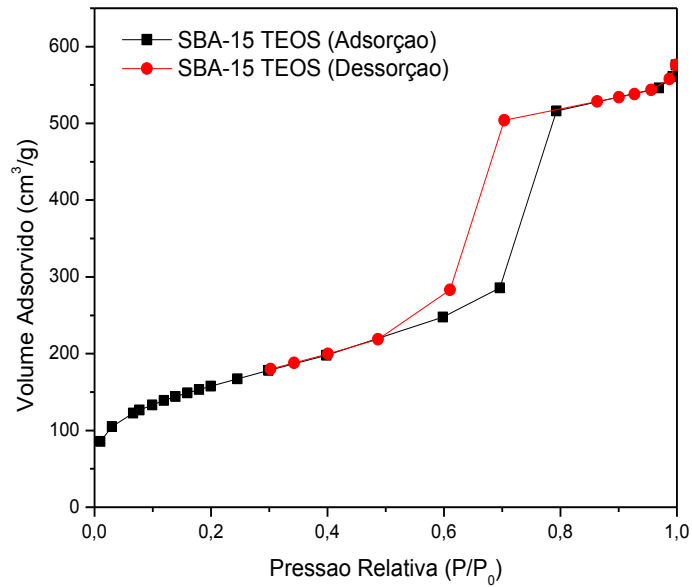


**Tabela 4.** Propriedades texturais das amostras de SBA-15.

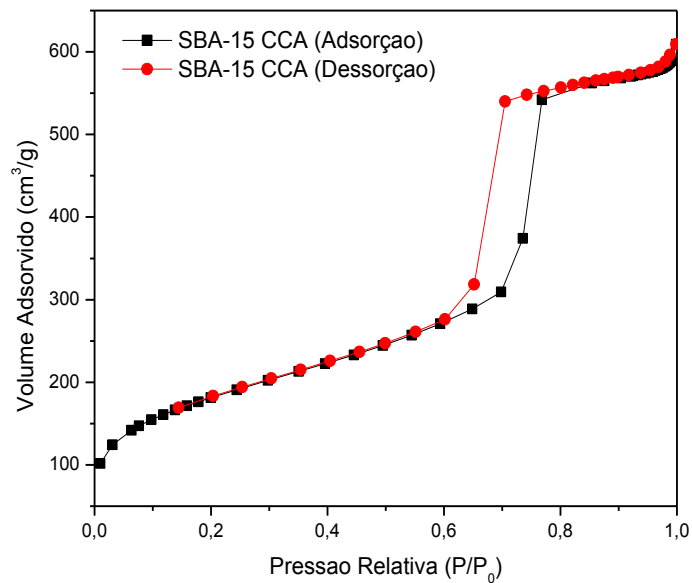
Amostras	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Ptotal</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	e (nm)
SBA-15 (TEOS)	763	0,98	8
SBA-15 (CCA)	627	0,94	7

Os volumes de poros revelaram valores na faixa de 0,94 a 0,98 cm<sup>3</sup>/g e as áreas superficiais na faixa de 627 a 763 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para as peneiras moleculares SBA-15 obtidas com TEOS e CCA respectivamente. Esses valores estão compatíveis aos encontrados na literatura (GONZALEZ, et al., 2009; PRAWINGWONG, et al., CAI E LI, 2008).

A partir da combinação das técnicas (DRX e BET) pode-se calcular a espessura da parede. Os valores médios das espessuras de parede de sílica (e) na faixa de 7 a 8 nm (amostras com CCA e TEOS, respectivamente), foram estimados através da diferença entre o parâmetro mesoporoso  $a_0$  e os respectivos diâmetros médios de poros. Estes valores são relativamente próximos aos dados obtidos em trabalhos da literatura (GÉDÉON et al., 2001; GONZALEZ, et al., 2009; PRAWINGWONG, et al., 2009; CAI E LI, 2008). Isto atribui a esses materiais alta resistência mecânica e a possibilidade de aplicação como suportes catalíticos em processos industriais onde os catalisadores são submetidos a condições operacionais com altas temperaturas e pressões. Nas Figuras 22 e 23 estão exibidas as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C referentes às amostras de SBA-15 (TEOS e CCA).



**Figura 22.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C da peneira molecular SBA-15 (TEOS) calcinada.



**Figura 23.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C da peneira molecular SBA-15 (CCA) calcinada.

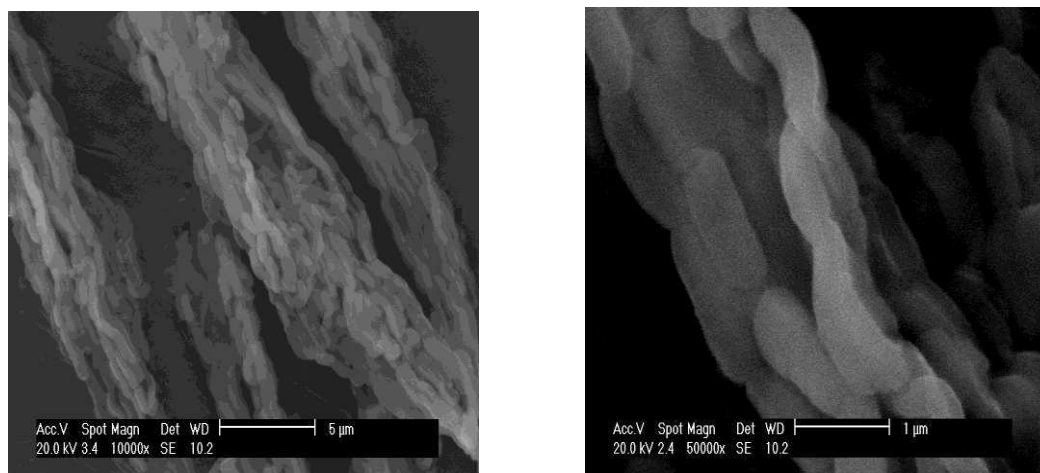
De acordo com a IUPAC, As isotermas apresentadas para as amostras SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) são do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Verifica-se ainda o fenômeno de histerese tipo H1, caracterizada por dois ramos de isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo

das ordenadas (quantidade adsorvida) (MARTINEZ, et al., 2003). Observa-se também que a isoterma de adsorção para a peneira molecular SBA-15 (TEOS e CCA) apresentou uma inflexão a uma pressão relativa no intervalo entre 0,5 - 0,8 indicativo de um material de boa qualidade com mesoporos uniformes.

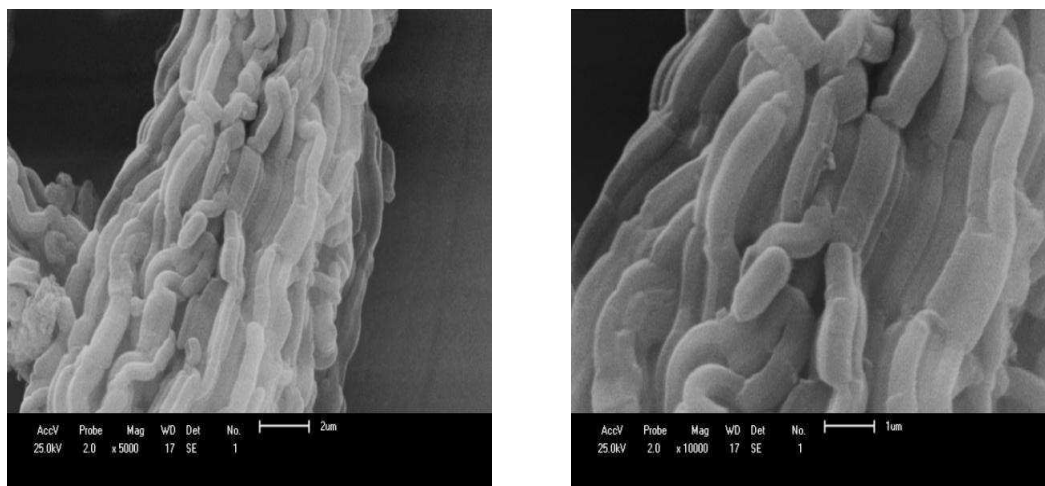
Ao comparar a isoterma da peneira molecular SBA-15 obtida com CCA com a sintetizada com TEOS, verifica-se que não há diferenças significativas que pudesse desclassificar a isoterma do tipo IV e histerese tipo H1 característica de materiais mesoporosos. Verifica-se apenas uma pequena diferença entre a inflexão obtida para a SBA-15 (CCA) estando esta entre 0,60-0,77 enquanto a SBA-15 (TEOS) apresentou inflexão entre 0,47-0,79, entretanto estas faixas de valores estão dentro dos valores observados na literatura para a SBA-15 preparada com reagente convencional (TEOS) (MARTINEZ, et al., 2003; GHAMPSON, et al., 2010; GONZALEZ, et al., 2009; PRIETO, et al., 2009).

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de micrografias obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para as amostras de SBA-15 calcinadas são apresentadas nas Figuras 24 e 25.



**Figura 24.** Imagens obtidas por MEV da peneira molecular SBA-15 (TEOS).



**Figura 25.** Imagens obtidas por MEV da peneira molecular SBA-15 (CCA).

Os fatores fundamentais na morfologia dos materiais mesoporosos são o controle da nucleação (por meio da agitação), crescimento e a agregação das micelas no gel de solução (CHAO et al., 2002).

Nas micrografias das peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) observa-se fibras de sílica com dimensões micrométricas formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas, com o aspecto de “colares de contas entrelaçados”, estruturas similares às encontradas na literatura (CHAO et al., 2002; KATIYAR et al., 2006).

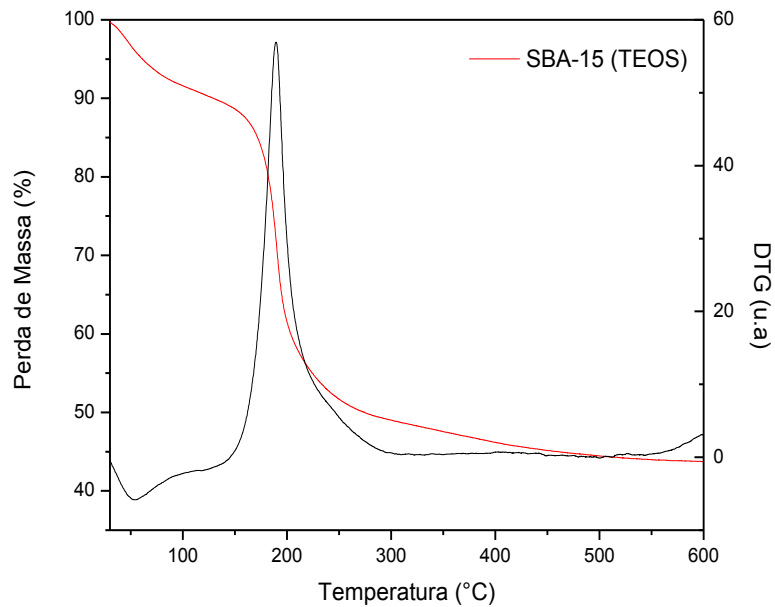
#### **4.2.5 Análise Térmica**

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) para as peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) não calcinadas apresentam tipicamente três perdas de massa na temperatura inferior a 550°C, conforme apresentado nas Figura 26 e 27.

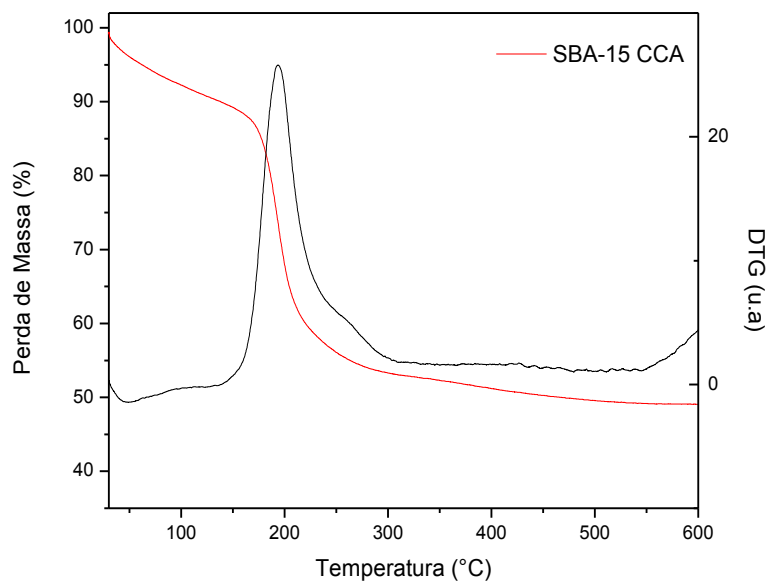
Analisando as três etapas, e com base na bibliografia, pode-se dizer que:

- O pico endotérmico ocorrido entre 30-130°C ocorre pela dessorção de água fisiossorida (fisicamente adsorvida) nos poros do material;
- O pico exotérmico ocorrido 130-450°C é ocasionado pela remoção das moléculas direcionadoras (P123);

- Na faixa que compreende 450 e 600°C, acontece à remoção residual do P123 e liberação de água intersticial, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis (COUTINHO et al., 2006; BÉRUBE E KALIAGUINE, 2008; SHAH E RAMASWAMY, 2008).



**Figura 26.** Curvas TG e DTG para a peneira molecular SBA-15 (TEOS) não calcinada.



**Figura 27.** Curvas TG e DTG para a peneira molecular SBA-15 (CCA) não calcinada.

Os intervalos de temperatura e as porcentagens da perda de massa das amostras estudadas são apresentados na Tabela 5.

É possível apreciar, ao examinar a Tabela, que as peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) apresentaram três eventos de perda de massa:

- (I) Entre 30 e 130 °C, com perda de massa de 8%;
- (II) No intervalo de 130 a 450 °C, com perda de massa de 46,0% e 43,0%, respectivamente;
- (III) Entre 450 e 600 °C, com perda de massa de 4% e 3% respectivamente.

A perda de massa total foi de 58% e 54% para as peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) respectivamente. Essas perdas de massa estão relacionadas a dessorção da água fisicamente adsorvida, a remoção do direcionador (P123) e a liberação da água intersticial proveniente dos grupos silanois (MIRJI, 2006).

**Tabela 5.** Variações de massa e suas respectivas faixas de temperatura para as amostras de SBA-15.

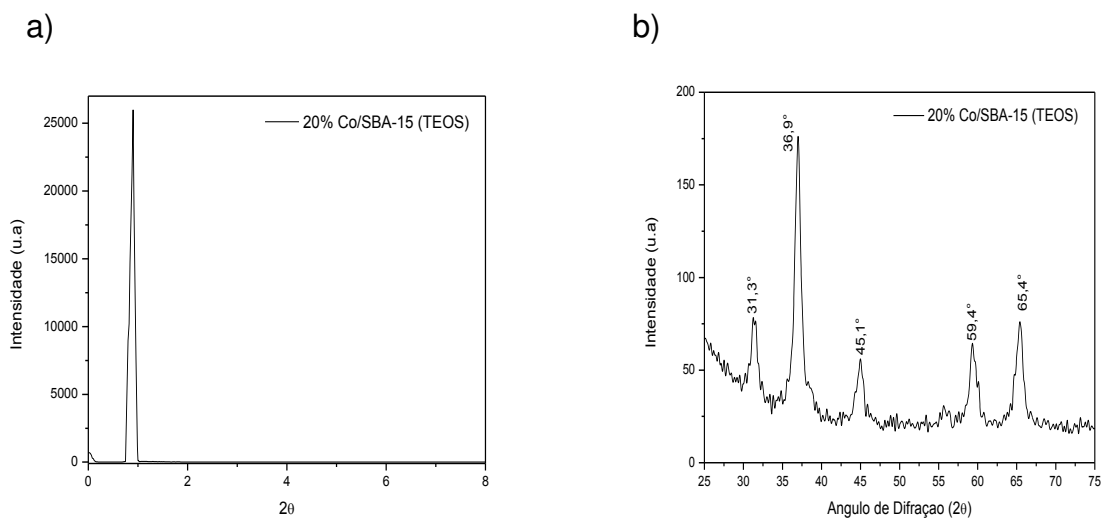
Material	Perda total (%)						Perda total (%)
	(I)		(II)		(III)		
	T( °C)	m (%)	T( °C)	m (%)	T( °C)	m (%)	
SBA-15 (TEOS)	30-130	8,0	130-450	46,0	450-600	4,0	58,0
SBA-15 (CCA)	30-130	8,0	130-450	43,0	450-600	3,0	54,0

### 4.3 Catalisadores

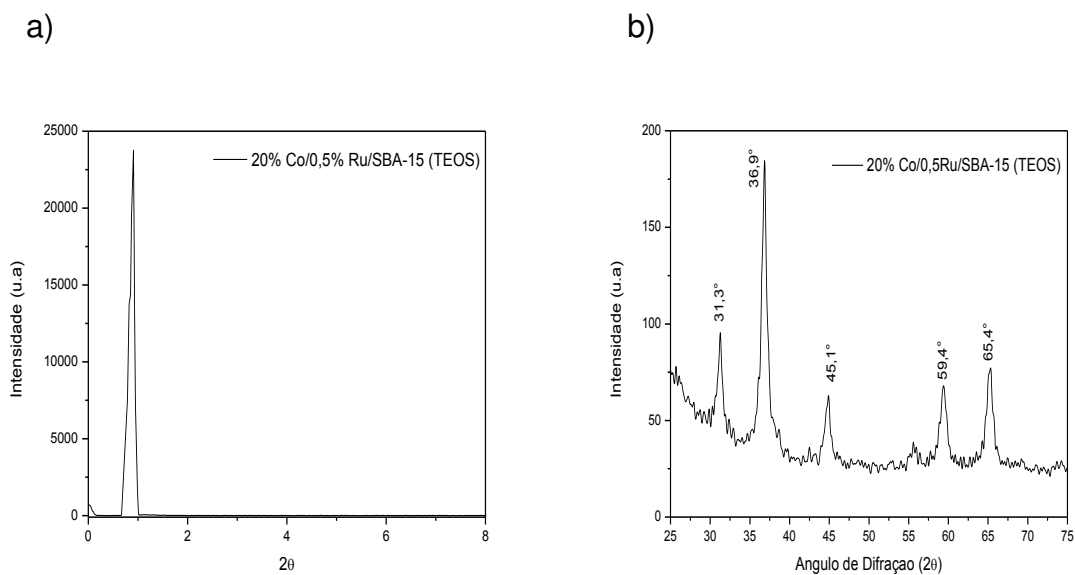
#### 4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 28 a 31 mostram os difratogramas dos catalisadores com 20% de cobalto e 20% de cobalto e co-impregnado com 0,5% de rutênio respectivamente,

sobre o suporte SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) após o processo de impregnação e calcinação.

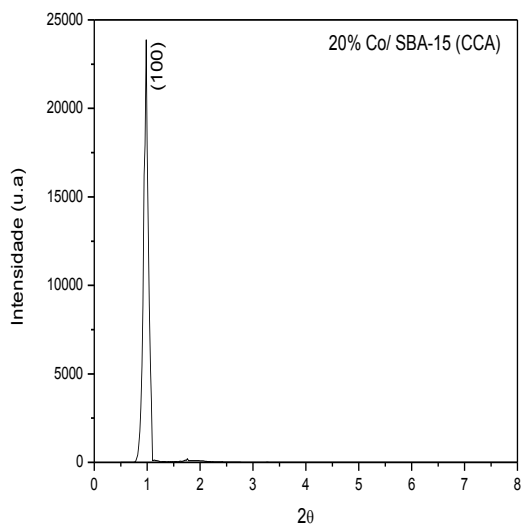


**Figura 28.** Difratogramas do catalisador 20%Co/SBA-15(TEOS), após o processo de impregnação e calcinação (a) baixo ângulo:  $2\theta$  - 1,5 a 8° (b) alto ângulo:  $2\theta$  - 25 a 75°.

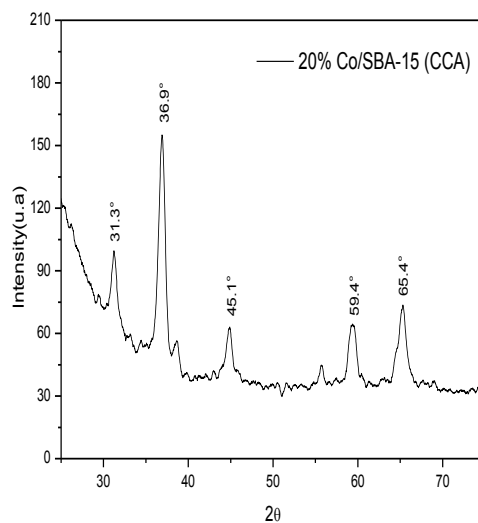


**Figura 29.** Difratogramas do catalisador 20 % Co 0,5% Ru/SBA-15(TEOS), após o processo de impregnação e calcinação (a) baixo ângulo:  $2\theta$  - 1,5 a 8° (b) alto ângulo:  $2\theta$  - 25 a 75°.

a)

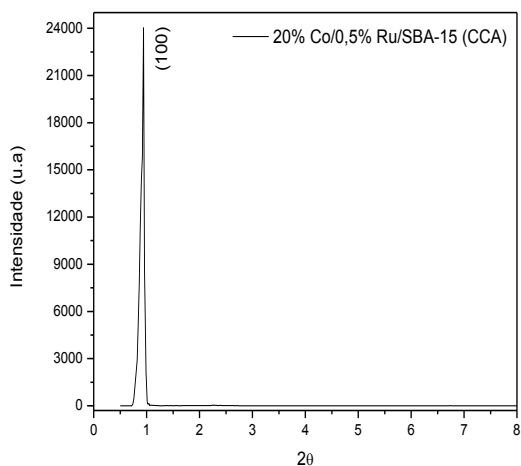


b)

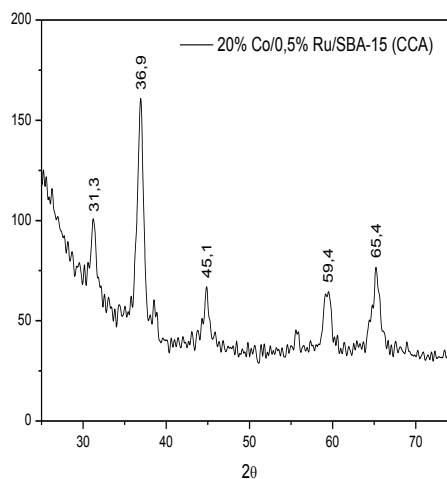


**Figura 30.** Difratogramas do catalisador 20 % Co/SBA-15 (CCA), após o processo de impregnação e calcinação (a) baixo ângulo:  $2\theta$  - 1,5 a  $8^\circ$  (b) alto ângulo:  $2\theta$  - 25 a  $75^\circ$ .

a)



b)



**Figura 31.** Difratogramas do catalisador 20 % Co 0,5% Ru/SBA-15(CCA), após o processo de impregnação e calcinação (a) baixo ângulo:  $2\theta$  - 1,5 a  $8^\circ$  (b) alto ângulo:  $2\theta$  - 25 a  $75^\circ$ .

A partir dos difratogramas a baixo ângulo, é possível a visualização do pico principal de difração formado aproximadamente em  $2\theta$  aproximadamente a  $0,8-1^\circ$ , referente ao plano cristalino, cujo índice de Miller é 1 0 0 indicando que não houve mudanças na estrutura mesoporosa da SBA-15 após o processo de impregnação e



calcinação para os catalisadores. As peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) apresentaram a mesma estrutura característica de uma simetria hexagonal bidimensional  $p6mm$ , comum a materiais do tipo SBA-15.

Por meio das análises realizadas com ângulos de difração de  $2\theta$  variando de 25 a 75°, foram identificadas as espécies de óxidos de cobalto cristalinos formados da decomposição do sal (nitrato de cobalto) sobre a peneira molecular mesoporosa SBA-15 após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Em temperaturas superiores a 200°C, o nitrato de cobalto se decompõe liberando  $\text{NO}_x$  e os cátions  $\text{Co}^{2+}$  são convertidos em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Levando em consideração que sal do cobalto utilizado neste trabalho foi o mesmo, espera-se um resultado similar. O catalisador preparado a partir do precursor nitrato de cobalto apresentou as reflexões características do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (GHAMPSON, et al., 2010). Baseado no JCPDS foi identificado à presença de picos indicando a formação de espécies de óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $2\theta = 31,3^\circ; 36,9^\circ; 45,1^\circ; 59,4^\circ$  e  $65,4^\circ$ ).

Na Tabela 6 são apresentados os valores dos ângulos  $2\theta$  e suas respectivas distâncias interplanares para os catalisadores.

**Tabela 6.** Valores dos ângulos  $2\theta$  e suas respectivas distâncias interplanares para os catalisadores.

Catalisadores	$2\theta$	hkl	$d_{(hkl)}$ (Å)	$a_0$ (nm)
20% Co/SBA-15 (TEOS)	0,99	1 0 0	89,1	10,2
0,5%Ru 20% Co/SBA-15 (TEOS)	0,98	1 0 0	90,1	10,4
20% Co/SBA-15 (CCA)	0,99	1 0 0	89,1	10,2
0,5%Ru 20% Co/SBA-15 (CCA)	0,97	1 0 0	91,0	10,5

Diante dos resultados apresentados pode-se observar que houve um decréscimo no valor do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) quando comparado aos valores da Tabela 2 (referentes ao suporte). Segundo COUTINHO, (2006) o valor do parâmetro  $a_0$  representa a soma da espessura da parede da sílica e o diâmetro do poro, este decréscimo no valor do parâmetro mesoporoso  $a_0$  pode ter ocorrido devido à deposição de partículas de cobalto no interior dos poros.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de tamanho médio dos cristalitos calculados pelo programa (XRD-6000 v4. 1) utilizando a equação de Scherrer, apresentada na Equação 17.

$$d = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta} \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (17)$$

**Tabela 7.** Resultados de tamanhos médios de cristalitos dos catalisadores obtidos via Difração de raios X para os catalisadores.

<b>Catalisadores</b>	<b>Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)</b>
20% Co/SBA-15 (TEOS)	18,5
20% Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS)	11,1
20% Co/SBA-15 (CCA)	20,6
20% Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA)	12,2

Verifica-se que os valores do tamanho médio de cristalitos obtidos para o catalisador preparado com SBA-15 (CCA) apresentaram um leve aumento em relação aos valores obtidos com SBA-15 (TEOS). Provavelmente isto ocorreu pela diferença nas propriedades texturais do suporte obtido com SBA-15 (CCA), que apresenta volume de poros menor, consequentemente a dispersão do metal é afetada e com isso favorece a formação de aglomerados de partículas de cobalto (CAI E LI, 2008). Observa-se ainda que diâmetro médio dos cristalitos diminuiu após a co-impregnação com o rutênio, tanto para os catalisadores obtidos com SBA-15 (TEOS) quanto para os obtidos com SBA-15 (CCA), evidenciando que a co-impregnação com o promotor rutênio facilitou a dispersão dos óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre o catalisador em concordância com a literatura (XIONG *et al.*, 2009; GONZALEZ *et al.*, 2009).

### 4.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).

Na Tabela 8 está apresentada a composição química dos catalisadores na forma de óxidos, após o processo de impregnação e calcinação.

**Tabela 8.** Composição química dos catalisadores com 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15 na forma de óxidos e na forma de elementos.

Componentes	SiO <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co	Impurezas
20%Co/SBA-15 (TEOS)	71,10	28,30	20,1	0,6
20%Co/0,5%Ru/SBA-15(TEOS)	71,00	27,30	19,4	1,7
20%Co/SBA-15 (CCA)	68,45	29,35	20,9	2,2
20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA)	68,20	28,96	21,3	2,8

Após a análise dos resultados verifica-se o teor de cobalto na forma de elemento, é bem próximo ao valor pretendido (20%), evidenciando a eficiência do processos de impregnação realizado. Não foi possível visualizar o teor de rutênio co-impregnado devido a quantidade mínima utilizada, bem como das limitações do equipamento.

### 4.3.3 Adsorção Física de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

As propriedades texturais obtidas por adsorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores são apresentadas na Tabela 9.

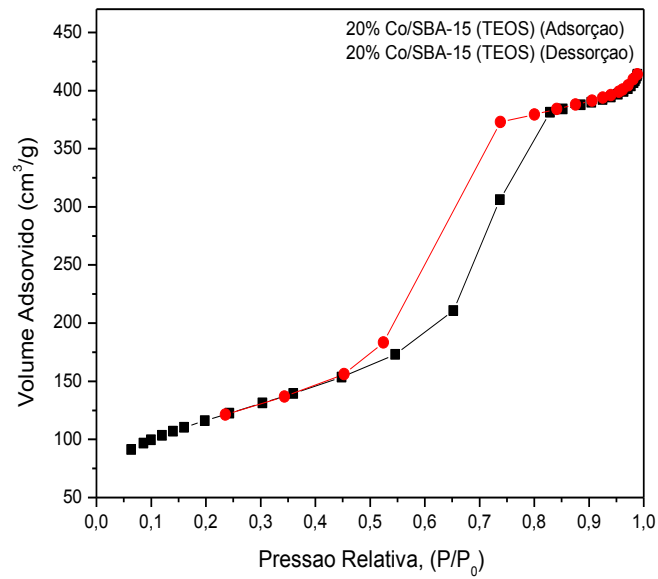
**Tabela 9.** Propriedades texturais dos catalisadores.

Amostras	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Ptotal</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Co/SBA-15 (TEOS)	443	0,73
Co/Ru/SBA-15 (TEOS)	385	0,71
Co/SBA-15 (CCA)	463	0,70
Co/Ru/SBA-15 (CCA)	339	0,68

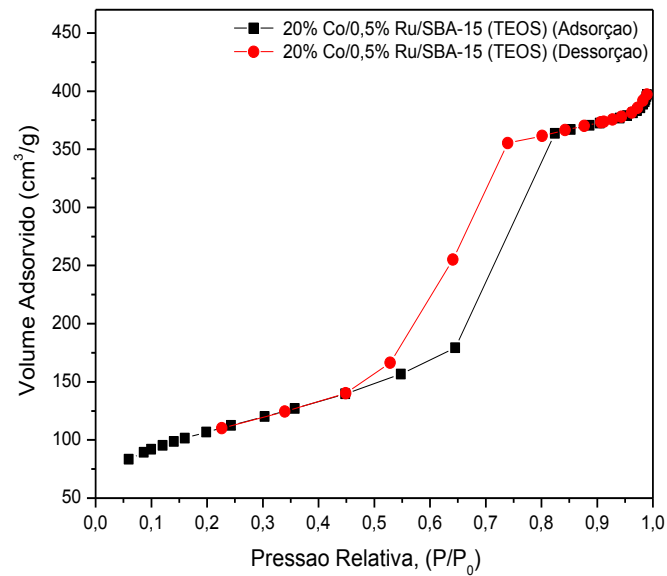
Ao comparar os valores de áreas superficiais específicas dos catalisadores mostradas na Tabela 9 com o valor da área superficial específica dos suportes (Tabela 4) é verificado uma diminuição do valor da área superficial dos catalisadores, uma vez que o cobalto e o rutênio foram impregnados. Um dos principais motivos desta diminuição é o bloqueio de poros do suporte pelos óxidos de cobalto (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>) formados pela decomposição dos sais impregnados (SHAN, LIEW, LI, 2009; MOHAMED; ALI; EISSA, 2005).

Nas amostras impregnadas apenas com cobalto (20% Co/SBA-15 (TEOS) e 20%Co/SBA-15 (CCA)) foi observado o maior valor de área de superfície, indicando a ocorrência da integridade da estrutura cristalina e de uma menor possibilidade de entupimento e bloqueio da passagem de materiais pelos poros, causado por espécies não estruturais. Provavelmente isto pode está associado ao fato de partículas de óxido de cobalto estarem bem dispersas sobre as superfícies externas do suporte (MOHMED *et al.* 2003). Por outro lado verificou-se que as amostras co-impregnadas com rutênio (20% Co/0,5%Ru/SBA-15-TEOS e 20%Co/0,5% Ru/SBA-15-CCA) apresentaram menor valor de área de superfície provavelmente isto pode ter ocorrido por uma maior concentração de partículas dos óxido de cobalto sobre a superfície externa. (PRIETO *et al.*, 2009; VINU *et al.*, 2005; ESWARAMOORTHY E DALAI, 2006; GONZALEZ, *et al.*, 2009).

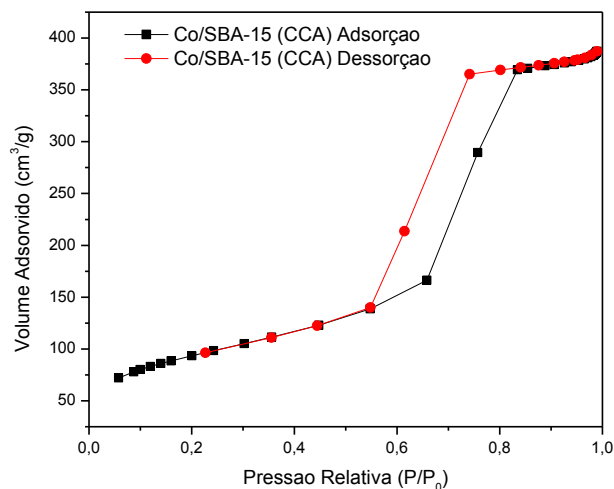
Nas Figuras 32 a 35 estão exibidas as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C referentes aos catalisadores.



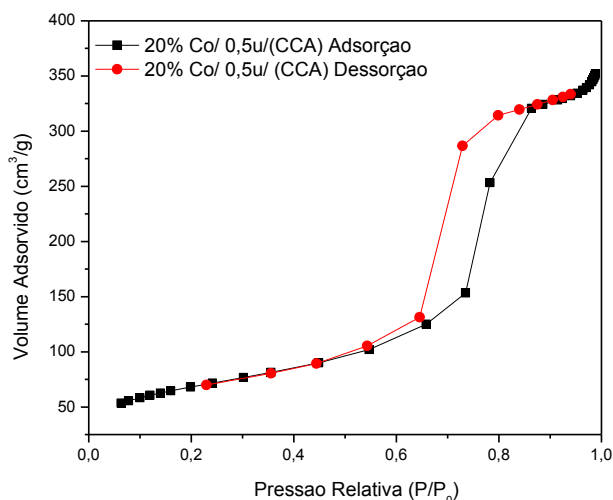
**Figura 32.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C do catalisador 20%Co/SBA-15 (TEOS).



**Figura 33.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C do catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS).



**Figura 34.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C do catalisador 20%Co/SBA-15 (CCA).



**Figura 35.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C do catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA).

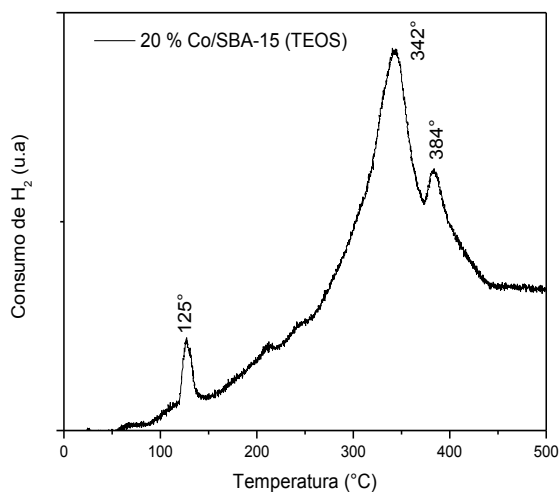
Foram obtidas isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, que são características de materiais mesoporosos. Como já foi relatado Histerese do tipo I ocorre em materiais com sistemas de poros cilíndricos ou poros formados a partir de aglomerados de partículas esferoidais, com poros de tamanhos uniformes As isotermas mostram que o efeito de histerese ocorre em pressões relativas elevadas, isto mostra que o material apresenta uma matriz regular definida de mesoporos (COUTINHO, 2006).

Após a impregnação dos óxidos de cobalto e rutênio sobre os suportes, não houve alterações nas isotermas de adsorção e dessorção de forma que pudessem reclassificá-las em outro grupo, continuando a ser do tipo IV, segundo a IUPAC, mantendo assim a estrutura mesoporosa.

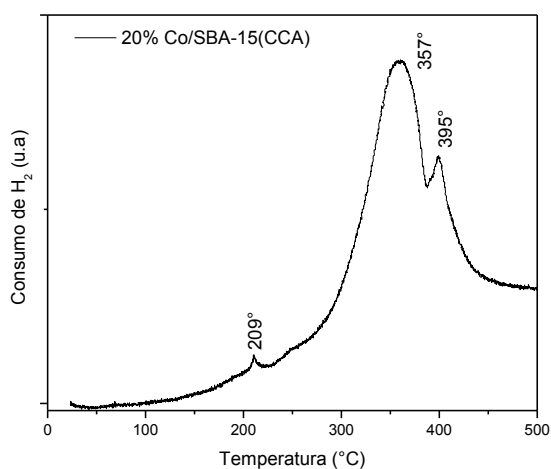
#### 4.3.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Na Figura 36 estão apresentados os perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores 20% Co/SBA-15 (TEOS) e 20% Co/SBA-15 (CCA).

a)



b)



**Figura 36.** Perfis de RTP dos catalisadores: a) 20% Co/SBA-15 (TEOS) e b) 20% Co/SBA-15 (CCA).

Analisando o perfil de RPT do catalisador 20% Co/SBA-15 (TEOS) verifica-se que, este catalisador apresentou picos de redução localizados aproximadamente em 125°, 342°C e 384°C, indicando a existência de diferentes espécies de cobalto reduzidas. Os picos localizados nas temperaturas de 125°C e 342°C podem ser atribuídos à redução do  $\text{Co}_2\text{O}_3$  em duas fases ( $\text{Co}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{CoO} \Rightarrow \text{Co}^0$ ) (XIONG, *et al.*, 2009; GONZALEZ, *et al.*, 2009; MARTINEZ *et al.*, 2003). O pico localizado aproximadamente em 384°C está relacionado à redução das espécies de óxido de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ), que interagem com o suporte e são difíceis de serem reduzidos (WANG, *et al.*, 2007; GONZALEZ, *et al.*, 2009).

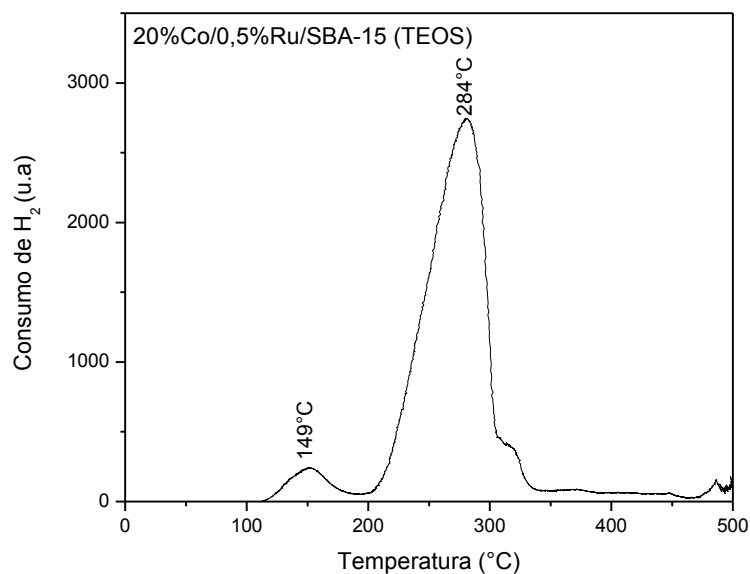
O catalisador 20% Co/SBA-15 (CCA) apresentou o primeiro pico de redução localizado aproximadamente em 209 °C, e esta temperatura é superior a apresentada pelo catalisador Co/SBA-15 (TEOS), provavelmente isto pode ter ocorrido devido a interações mais fortes entre metal-suporte. Na segunda etapa de redução apresentou comportamento similar ao catalisador Co/SBA-15 (TEOS), com pico localizado aproximadamente em 357 °C referente a redução da fase  $\text{CoO} \Rightarrow \text{Co}^0$ . De forma análoga, o pico localizado aproximadamente em 395 °C ocorre devido a interações de espécies do metal com o suporte (WANG, *et al.*, 2007; GONZALEZ, *et al.*, 2009).

Os metais nobres podem ser reduzidos em temperaturas inferiores as dos óxidos de cobalto. Assim, no seu estado metálico, os metais nobres tendem a favorecer a dissociação e a ativação do  $\text{H}_2$  e, dessa forma, beneficiam o processo de redução do cobalto (GONZALEZ *et al.*, 2009, XIONG *et al.*, 2009, CAI; LI, 2008; PIROLA *et al.*, 2014).

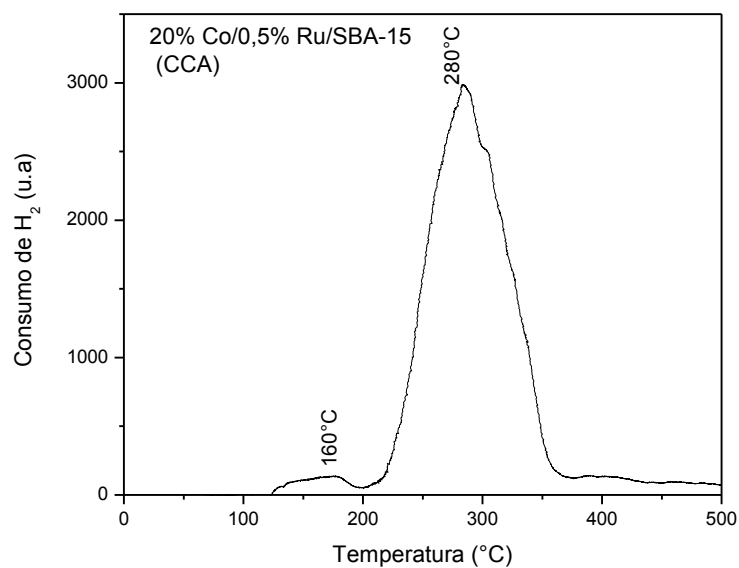
Os Perfis de RTP dos catalisadores 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS) e 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA) são apresentados na Figura 37.



a)



b)



**Figura 37.** Perfis de RTP dos catalisadores: a) 20% Co/0,5% Ru/SBA-15 (TEOS) e b) 20% Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA).

Para o catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS), apesar de não ter ocorrido diminuição na temperatura de redução das espécies  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoO}$ , foi evidente a diminuição da temperatura para a obtenção do  $\text{Co}^0$ . Na segunda etapa a

temperatura de redução desta espécie diminuiu significativamente de 342°C para 284°C.

Observa-se que o rutênio favorece a redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoO}$ , diminuindo a temperatura de redução desta espécie de 209°C para 160°C, como pode ser visto no primeiro pico de redução. Na segunda etapa a temperatura de redução desta espécie diminuiu significativamente de 357°C para 280°C.

Verifica-se ainda que a presença do rutênio no catalisador favoreceu a eliminação do pico de consumo de hidrogênio localizado aproximadamente entre 380-395°C, indicando que o rutênio favorece a diminuição da interação existente entre espécies de óxido de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ) e o suporte (SBA-15) e dessa forma facilitou a redução destas espécies de cobalto que são difíceis de serem reduzidas (WANG, *et al.*, 2007).

#### **4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

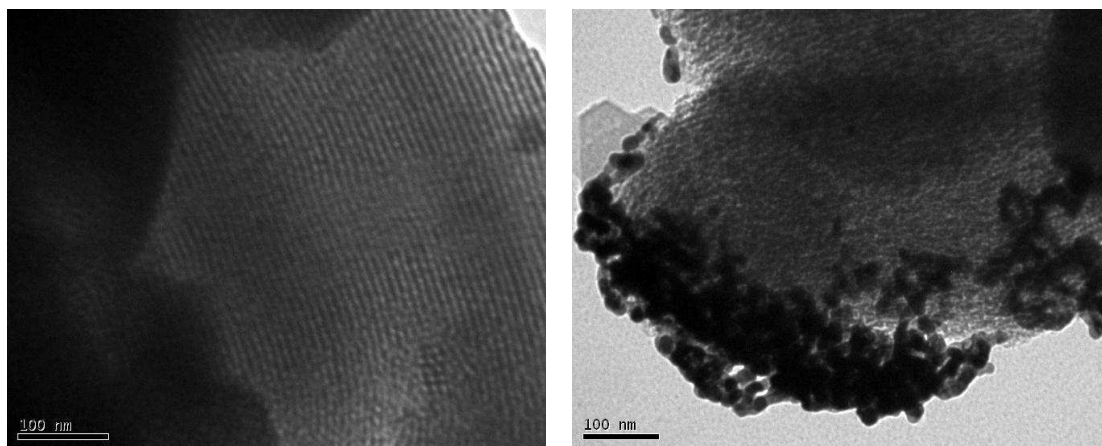
Nas Figuras 38 e 39 estão apresentados os resultados da análise de MET dos catalisadores 20% Co/SBA-15 (TEOS) e 20% Co/SBA-15 (CCA), respectivamente. Em ambos os casos foram observadas muitas aglomerações formadas por espécies de cobalto na forma esférica com tamanho de 20 nm.

Verifica-se também, que nas bordas as partículas de cobalto são irregulares. Ainda foi observado que partículas de cobalto com diâmetros menores ficam dispersas no suporte, enquanto as maiores se aglomeram na superfície externa. As distâncias interplanares destas partículas foram de 0,150 nm, o que está relacionada ao óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ).

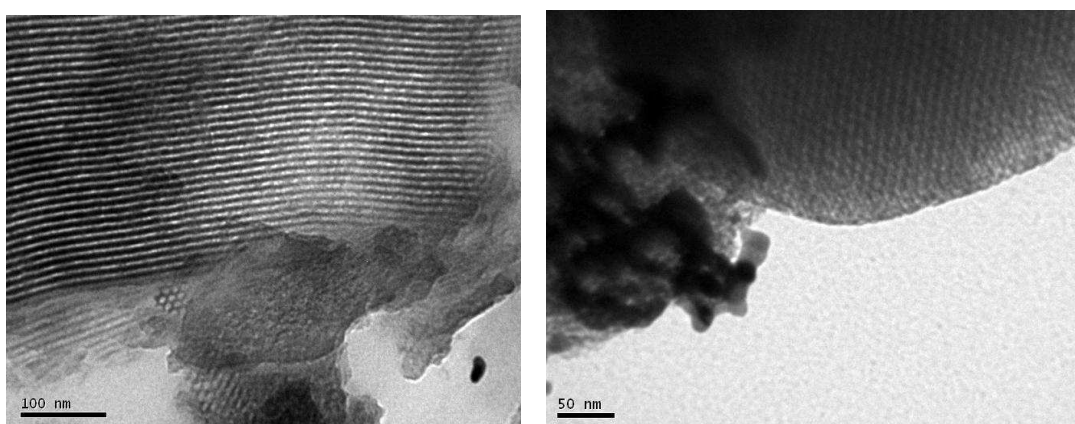
Com estes resultados, pode-se afirmar que o diâmetro das partículas de cobalto suportadas em SBA-15 é influenciado pelo diâmetro de poros da sílica mesoporosa, principalmente quando se trata de amostras preparadas por impregnação úmida, onde não ocorre o controle de tamanho.

Geralmente, carregamentos metálicos com altos teores da fase ativa sobre os suportes catalíticos tendem a diminuir a dispersão do metal, formando grandes aglomerados das partículas metálicas. Este processo pode ser ainda mais agravado se houver uma baixa interação entre a fase metálica e o suporte, aumentando assim

a mobilidade das partículas e, conseqüente, favorecendo a formação dos aglomerados de partículas metálicas. Através das análises não foram observadas mudanças morfológicas significativas entre os catalisadores Co/SBA-15 (TEOS) e Co/SBA-15 (CCA).



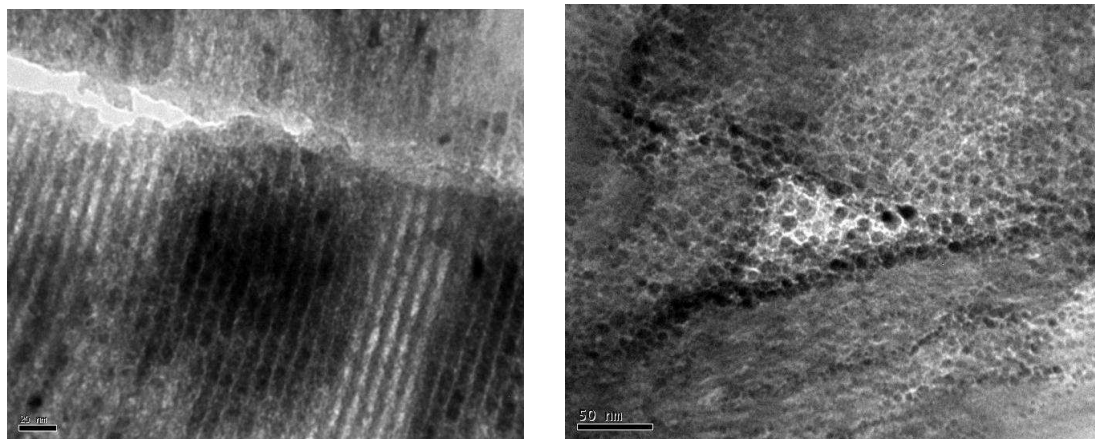
**Figura 38.** Imagens obtidas por MET da amostra 20%Co/SBA-15 (TEOS).



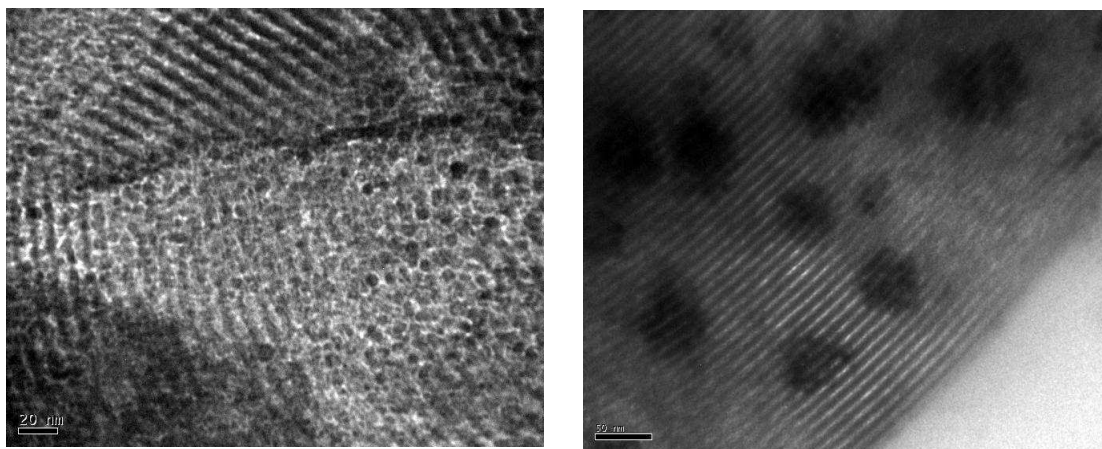
**Figura 39.** Imagens obtidas por MET da amostra 20%Co/SBA-15 (CCA).

Em contra partida, a adição do rutênio como promotor do sistema catalítico tende a não propiciar a formação de grandes aglomerados com forma definida (Figuras 39 e 40). Sendo assim, foi observado que a adição do rutênio incrementou a dispersão das partículas de cobalto, reduzindo o tamanho das partículas metálicas para 10 nm. Isto foi verificado para ambos os catalisadores 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS) e 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA). Isto ocorre devido à intervenção do rutênio na cinética de decomposição do precursor, alterando a nucleação e a

crystalização das espécies de óxido de cobalto e favorecendo a formação de partículas menores (STEYNBERG et al., 2004; GEERLINGS; ZONNEVYLLE; GROOT, 1991; DRY, 1999). Nas Figuras 40 e 41 estão apresentados os resultados da análise de MET dos catalisadores 20% Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS) e 20% Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA) respectivamente.



**Figura 40.** Imagens obtidas por MET da amostra 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (TEOS).



**Figura 41.** Imagens obtidas por MET da amostra 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA).

#### 4.3.6 Avaliação catalítica

Os ensaios na SFT foram realizados em um reator de leito de lama (PARR, modelo 4571) com sistema de agitação magnética e volume nominal de 500 mL. Inicialmente foi introduzido 150 mL de hexadecano ao reator, que atua como fase líquida (inerte) para a reação. Posteriormente, uma massa de 3 g de catalisador foi adicionada à fase líquida do reator. A agitação utilizada foi de 760 rpm. Os testes

foram conduzidos por 6 horas, precedidos por uma etapa de redução a 370°C durante 1 hora. O reator foi mantido, durante toda a síntese de Fischer-Tropsch, a uma temperatura de 240°C, a uma pressão de 20 bar. Os resultados de conversão do CO e de seletividade em CH<sub>4</sub>, indesejável na síntese de Fischer-Tropsch, e C<sub>5</sub><sup>+</sup> desejável na reação foram obtidos pelo monitoramento dos gases na saída da unidade de SFT, por cromatografia gasosa.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores da taxa de conversão média e a seletividade em CH<sub>4</sub> e C<sub>5</sub><sup>+</sup> dos sistemas catalíticos testados, obtidas após 6 horas de reação.

**Tabela 10.** Seletividade a hidrocarbonetos leves (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) e hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup> para os catalisadores testados, temperatura de 240°C e pressão de 20 bar.

Catalisadores	XCO (%)	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
20% Co/SBA-15 (TEOS)	35	26,5	73,5
20% Co/SBA-15 (CCA)	36	27,6	72,4
20% Co/0,5% Ru/SBA-15 (TEOS)	40	18,5	81,5
20% Co/0,5% Ru/SBA-15 (CCA)	40	11,8	88,2

Como pode ser verificado a partir dos resultados o catalisador 20% Co/SBA-15 (TEOS) apresentou conversão média de 35%, o catalisador 20% Co/SBA-15 (CCA) obteve conversão média de 36% e como já era esperado após a introdução do promotor houve um aumento na conversão sendo obtido o valor de 40% para ambos os catalisadores 20% Co/0,5% Ru/SBA-15 (TEOS) e 20% Co/0,5%/Ru/SBA-15 (CCA). Esta elevada conversão do gás de síntese, pode ser explicada devido à estrutura mesoporosa regular apresentar um efeito benéfico sobre a transferência de massa. O suporte escolhido deve permitir que as espécies óxidas sejam reduzidas na presença de hidrogênio mas, ao mesmo tempo, que exista uma certa interação que garanta a manutenção da distribuição de tamanho de partículas metálicas na superfície do suporte.

A conversão global de CO parece estar relacionada ao acesso dos reagentes, enquanto a seletividade se relaciona a capacidade de reinserção de olefinas, o que

esta diretamente ligada a interação metal-suporte. Assim, um catalisador otimizado seria aquele que pode agregar estas duas características.

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

Problemas difusionais com os reagentes e produtos durante a reação podem diminuir a atividade e a seletividade em hidrocarbonetos de cadeias longas durante a síntese de Fischer-Tropsch (IGLESIA et al., 1993).

Observa-se, a partir dos resultados apresentados que a seletividade em hidrocarbonetos líquidos, para todos os catalisadores, está distribuída de maneira bastante semelhante. O catalisador 20%Co/SBA-15 (TEOS) foram obtidas seletividades em torno de 26,5% para a faixa C1-C4 e 73,50 para a faixa C<sub>5</sub><sup>+</sup>. O catalisador 20%Co/SBA-15 (CCA) apresentou valores de seletividades em torno de 27,61% foi obtida para a faixa C1-C4 e 73,39% para a faixa C<sub>5</sub><sup>+</sup>. Todavia, pode-se notar um aumento na seletividade para a fração C<sub>5</sub><sup>+</sup> quando o sistema catalítico foi promovido com rutênio. Observa-se, também que a introdução do rutênio desfavorece a produção de hidrocarbonetos com cadeias entre 1 a 4 carbonos, principalmente na produção do metano que é o produto primário e indesejável da reação de Fischer-Tropsch.

A concentração de metal no catalisador pode influenciar na distribuição de hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup>. A seletividade na fração entre C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> é favorecida por uma maior concentração de cobalto, o que pode ser atribuído ao aumento do número de sítios ativos (OHTSUKA, 2003; DÍAZ et al., 2014).

Contudo, o fato mais interessante a ser apontado é que o emprego deste sistema catalítico para o catalisador preparado com fonte de sílica alternativa e barata (cinzas da casca de arroz) apresentou alta seletividade em produtos líquidos, ou seja, em hidrocarbonetos com cadeias C<sub>5</sub><sup>+</sup> e não foi verificada a formação de produtos oxigenados nesta reação. O catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 (CCA) apresentou seletividade para a faixa C<sub>5</sub><sup>+</sup> em torno de 88,17%. O desempenho deste catalisador pode ter ocorrido pela presença do rutênio como promotor dos catalisadores, onde este favoreceu a redução de espécies de cobalto na presença

de hidrogênio, auxiliou sua dispersão bem como elevou a seletividade de hidrocarbonetos  $C_5^+$ .

## 5. CONCLUSÃO

### ***SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA)***

- A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada com êxito utilizando as fontes de sílica TEOS e CCA, conforme comprovado pelas caracterizações realizadas.
- A partir de análises de difração de raios X (SBA-15 (CCA) e SBA-15 (TEOS)) foi observado que os materiais foram obtidos com alto grau de ordenação hexagonal, exibindo nos difratogramas tipicamente o pico principal de difração, cujos índices são referentes aos planos (100).
- As análises de adsorção física de N<sub>2</sub> das peneiras moleculares SBA-15 (CCA) e SBA-15 (TEOS) mostram isotermas com perfil do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, as quais são características de materiais mesoporosos.
- As análises térmicas das peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) indicaram que o processo de calcinação nas condições empregadas, eliminou totalmente o direcionador (Pluronic) ocluído na estrutura mesoporosa. A perda de massa observada foi de 57% para a SBA-15 (TEOS) e 54% para a SBA-15 CCA.
- As imagens obtidas por MEV para as peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) mostraram aspectos do tipo vermicular com aparência de colares entrelaçados característicos da SBA-15.
- Através das caracterizações não foram observadas modificações significativas entre as estruturas da SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA).



## **Catalisadores**

- As análises por difração de Raios X na faixa angular de 0-8° mostraram que após a impregnação dos metais e calcinação foi preservada a estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos, observando-se os picos principais da fase do SBA-15. Em todos os casos foi observado um decréscimo no valor do parâmetro de estrutura ( $a_0$ ) dos catalisadores finais em comparação com os suportes puros para os carregamentos de 20% de cobalto e 20% de cobalto/0,5% de rutênio. Este fato pode ter ocorrido provavelmente devido à deposição de nanopartículas dos óxidos de cobalto no interior dos poros. Como as partículas de óxidos sobre a superfície dos materiais seguem normalmente uma curva de distribuição gaussiana, outras partículas maiores podem também ter ficado depositada na superfície externa.
- As análises de DRX na faixa angular de 25-75° revelaram que após a calcinação em atmosfera de ar foram depositadas fases de cobalto na forma de óxidos simples. As formas de óxidos cristalinos identificados por DRX foram  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
- Todos os catalisadores analisados apresentaram teores de cobalto incorporado ao suporte muito próximo aos valores teóricos, evidenciando a eficiência da impregnação úmida.
- Após a impregnação dos óxidos de cobalto e rutênio foi observado que ocorreu uma diminuição na área específica total dos suportes obtendo-se os seguintes valores em  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ : 443 Co/SBA-15 (TEOS), 463 (Co/SBA-15 (CCA)), 385 (Co/Ru/SBA-15 (TEOS)), 339 (Co/Ru/SBA-15 (CCA)). As análises de DRX na faixa angular de 25-75° revelaram que após a calcinação em atmosfera de ar foram depositadas fases de cobalto na forma de óxidos simples. As formas de óxidos cristalinos identificados por DRX foram  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
- As análises de RTP mostraram que a adição do promotor Ru, diminuiu a temperatura de redução do Co, atuando tanto na primeira quanto na segunda

etapa de redução das espécies de óxidos de cobalto, provavelmente devido ao fenômeno de *spillover* de H<sub>2</sub>.

- Segundo a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) verificou-se que o Ru favoreceu a diminuição do tamanho das partículas de cobalto e, conseqüentemente, incrementou a dispersão e a superfície metálica. Isto pode ter ocorrido devido à intervenção do Ru na cinética de decomposição do precursor, afetando a nucleação e a cristalização das espécies de óxido de cobalto, favorecendo a formação de partículas menores.

### ***Síntese de Fischer-Tropsch***

- Na avaliação dos catalisadores frente a Síntese de Fischer-Tropsch, foi observado que os catalisadores 20% Co/SBA-15 (TEOS) e 20%Co/SBA-15 (CCA) apresentaram alta conversão a CO, alta seletividade a hidrocarbonetos líquidos na faixa de C<sub>5</sub><sup>+</sup> na temperatura de 240°C e baixa seletividade a metano.
- A conversão a CO e a seletividade a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub><sup>+</sup> foram alteradas após a introdução do rutênio. O aumento na seletividade para C<sub>5</sub><sup>+</sup> pode ser justificada devido ao efeito promotor que o rutênio exerce, aumentando a redução de espécies de cobalto Co e auxiliando sua dispersão.
- Por fim, cumpre ressaltar que uma importante característica deste trabalho foi à obtenção de catalisadores com o suporte proveniente de uma fonte alternativa e estes apresentaram um excelente potencial de aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao trabalho, podem ser dadas as seguintes sugestões:

- i) Variar condições da reação de Fischer-Tropsch utilizadas para verificar as modificações nas propriedades deste catalisador.
- ii) Estudar outro suporte, na reação de Fischer-Tropsch.
- iii) Testar o catalisador em novas rotas para obtenção de Biocombustíveis.

## 7. REFERÊNCIAS

AASBERG-PETERSEN, K.; DYBKJAER, L.; OVESEN, C. V.; SCHJODT, N. C.; SEHESTED, J.; THOMSEN, S. G. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 3, p.423-459, 2011.

AZIZI, S. N.; GHASEMI, S.; SHELDARREI-YAZDANI. Synthesis of mesoporous silica (SBA-16) nanoparticles using silica extracted from stem cane ash and its application in electrocatalytic oxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38, p. 12774-12785, 2013.

BANISTER, J.; ABERDEEN, G. B. Fischer-Tropsch-TROPSCH Reactor. *Patente: US2014/0147345A1*, Data de Publicação 29/05/2014.

BÉRUBÉ, F.; KALIAGUINE, S. Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 115, p. 469-479, 2008.

BOATENG, A. A. SKEETE, D. A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana Experience. *Cement and Concrete Research*, v. 20, p. 795-802, 1990.

BOTES, F. G.; NIEMANTSVERDIET, J. W.; LOOSDRECHT, J. V. A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis and synthetic fuels: state of the art and Outlook*. v. 215, p. 112-120, 2013.

BRADY R.C.; PETIT, R. Reactions Of Diazomethane On Transition-Metal Surfaces And Their Relationship To The Mechanism Of The Fischer-Tropsch Reaction. *Journal Of The American Chemical Society*, v. 102, p. 6181–6182, 1980.

BHAGIYALAKSHMI, M.; YUN, L. J.; ANURADHA, R.; JANG, H. T. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their

application to CO<sub>2</sub> adsorption through TREN/TEPA grafting. *Journal of Hazardous Materials*. v. 175, p. 928-938, 2010.

BREEJEN, J. P. D.; SIETSMA, J. R. A.; FRIEDRICH, H.; BITTER, J. H.; JONG, K. P. Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, v. 170, p.146-152, 2010.

CAI, Q.; LI, J. Catalytic properties of the Ru promoted Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 2003-2006, 2008.

CHANDRASEKAR, G; YOU, K. S; AHN, J. W.; AHN, W. S. Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash. *Microporous Mesoporous Mater.*, v.111, p 455-462, 2008.

CHAO, M-C.; LIN, H-P.; SHEU, H-S.; MOU, C-Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15. *Studies in Surface Science e Catalysis*, v. 141, p. 387-304, 2002.

CHAREONPANICH, M.; NAMTO, T.; KONGKACHUICHAY, P.; LIMTRAKUL, J. Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash *Fuel Processing Technololy*, v.85, p. 1623, 2004.

CHARLES L.; KIBBY, A. H. Preparation of Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch catalysts. *Patente: US8216963 B2*, Data de Publicação 10/07/2012.

CHENG, Y.; LU, M.; LI, J.; SU, X.; PAN, S.; JIAO, M. F. Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 369, p.388–394, 2012.

CROUCH, A. GTL: a new era. In: Fundamentals of Gas to Liquids, *Petroleum Economist*,– Especial edition. p. 42-44 2003.

COOK, K. M.; PEREZ, H. D.; BARTHOLOMEW, C. H.; HECKER, W.C. Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 482, p. 275-286, 2014.

COUTINHO, A. C. S. L. S. Hidrodessulfurização do tiofeno sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 contendo colbalto e molibdênio. Tese de doutorado –Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

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

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, K. M. A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Materials Letters*, v. 87, p. 87–89, 2012.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, K. M. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Ceramics International*, v. 39, p. 2153–2157, 2013.

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

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

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

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

ESWARAMOORTHY I., DALAI A. K., Synthesis, characterisation and catalytic performance of boron substituted SBA-15 molecular sieves. *Micropor and Mesopor. Mater.* v. 93, p. 1-6, 2006.

FARSHID, G.; HABIBOLLAH, Y.; ZAHRA, M.; MEHMET, S. C. E.; ALI, A. G.; MANSOOR, A. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. In press, 2013.

FENELONOV, V. B., ROMANNIKOV, V. N., DEREVYANKIV, A. Y. Mesopore size and surface área calculations for hexagonal mesophases using low-angle XRD and adsorption data. *Microporous Materials*, v. 28, p. 57-72, 1999.

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

FOGLER, H.S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), Disponível em: <http://www.fao.org/home/en/>. Acessado em 09 de maio de 2012.

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

FUSCO, S., BORZACCHIELLO A., NETTI P. A. Perspectives on: PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers and their Biomedical Applications Interdisciplinary. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, v.21, p.149-163, 2006.

GÉDÉON, A.; LASSOUED, A.; BONARDET, J. L.; FRAISSARD, J. Surface acidity diagnosis and catalytic of AISBA-15 materials obtained by direct synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44-45, p.801-806, 2001.

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

GHAMPSON, I.T.; KONG, N. L.; PIER, E.; HURLEY, K.D.; POLLOCK, B.R.; GOUNDIE, B.; WRIGHT, J.; WHEELER, M.C.; MEULENBERG, R.W.; DESISTO, W.J.; FREDERICK, B.G.; AUSTIN, R.N. Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.388 p. 57–67, 2010.

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

GRIFFIN, G. J. The effect of fire retardants on combustion and pyrolysis of sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8199–8204, 2011.

GUO, Y., ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.100, p.12-19, 2006

HAGEN, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. 2. ed. *Weinheim: Wiley-VCH*, v.1, p. 89, 2006.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie-international*, v. 45, p. 3216-3251, 2006.



HONG, J. CHERNAVSKII, P. KHODAKOV, A. Y. CHU, W. Effect of promotion with ruthenium on the structure and catalytic performance of mesoporous silica (smaller and larger pore) supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, v. 140 p. 135–141, 2009.

HOSSEINI, S. A; FEYZI, F; YARIPOUR, F. Fischer–Tropsch synthesis over Ru promoted Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Communications*, v. 5, p. 137-143, 2004

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. “Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials”, *Chemistry of Materials.*, v.8: p.1147-1160, 1996.

HWANG, Y.K.; CHANG, J.S.; KWON, Y.U.; PARK, S.E.; Nanotechnology in Mesostructured Materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 146, p. 101, 2003.

INGA, J. R. Fischer-Tropsch catalyst activation procedure. *Patente: WO2012166167A1*, Data de Publicação 29/11/2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (IBGE). Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/>. Acessado em 21 de Janeiro de 2015.

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

JALAMA, K.; COVILLE, N.J.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; JEWELL, L.L. Effect of cobalt carboxylate precursor chain length on Fischer-Tropsch cobalt/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, p. 164-172, 2007.

JAMES, J. RAO, M. S. Sílica from Rice husk through thermal decomposition, *Thermochimica Acta*, v. 97. p. 329-336, 1986.

JUNG, H.; YANG, J.; YANG, J. H.; LEE, H.; CHUN, D. H.; KIM, H. J. Investigation of Fischer-Tropsch synthesis performance and its intrinsic reaction behavior in a bench scale slurry bubble column reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1839-1844, 2010.

JUNG, J-S.; CHOI, K-H.; JUNG, Y-K.; LEE, S. H.; GOLUB, V. O.; MALKINSKI L.; O'CONNOR, C. J. Preparation and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in SBA-15 host material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272, p.1157-1159, 2004.

KAPOOR, M. P., LAPIDUS, A. L., KRYLOVA, A. Y. Activities and Selectivities of Supported Co-Ru, Co-Pd and Co-Pt Bimetallic Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v.75, p. 2741, 1993.

KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTS, P. G.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, v. 1122, p. 13-20, 2006.

KHASSIN, A. A.; YURIEVA, T. M.; KUSTOVA, G. N.; ITENBERG, I. Sh.; DEMESHKINA, M. P.; KRIEGER, T. A.; PLYASOVA, L. M.; CHERMASHENTSEVA, G. K.; PARMON, V. N. Cobalt–aluminum co-precipitated catalysts and their performance in the Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 168, p. 193-207, 2001.

KHODAKOV, A.Y; CHU, W; FONGARLAND, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels, *Chem. Rev.* v. 107, p.1692-1744, 2007.

KLERK, A. Hydroprocessing peculiarities of Fischer–Tropsch syncrude. *Catalysis Today*, v. 130, p. 439–445, 2008.

KOGELBAUER, A.; GOODWIN, J.; OUKACI, R. Ruthenium Promotion of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fischer-Tropsch Catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 160, p. 125-133, 1996.

KOLLAR, M.; STEFANIS, A.; SOLT, H. E.; MIHALYI, M.R.; VALYON, J.; TOMLINSON, A. G. The mechanism of the Fischer–Tropsch reaction over supported cobalt catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 333, p. 37–45, 2010.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; JAGADISH, K. T. Studies on the formation of Black particles in Rice sílica ash. *Journal of the European ceramic society*. v. 21. p. 99-104, 2001.

LIMA, S. A.; VARUM, H.; SALES, A.; NETO, V. F. Analysis of the mechanical properties of compressed earth block masonry using the sugarcane bagasse ash. *Construction and Building Materials*, vol.35, p. 829–837, 2012.

LIMA, L. A. Síntese de catalisadores (Co/SBA-15) utilizados na reação de Fischer-Tropsch. *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Campina Grande*, 2011.

LIOU, T. H.; Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering*, v. 364, p. 313-323, 2004.

LUNFSFORD, J. H; Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21 st century. *Catalysis Today*, v.63, p. 165, 2000.

LOOSDRECHT, J. V.; BOTES, G. G.; CIOBICA, I. M.; FERREIRA, A.; GIBSON, P.; MOODLEY, D. J.; SAIB, A. M.; VISAGIE, J. L. Fischer–Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Comprehensive Inorganic Chemistry II*. v. 7, p. 525-557, 2013.

MAITILIS, P. M. A new view of the Fischer Tropsch polymerization reaction. *Pure and Applied Chemistry*, v. 61, p. 1747-1754, 1989.

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.

MENDES, F M T; PEREZ, C A C; NORONHA, F B; SOUZA, C D D; CESAR, D V; FREUND, H J; SCHMAL, M. Fischer-Tropsch Synthesis on Anchored Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: The Nature of the Surface and the Effect on Chain Growth. *Journal of Physical Chemistry*, v. 110, p. 9155–9163, 2006.

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.

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

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B.M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, v. 100, p.1413–1418, 2009.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; SPICER, R.L.; BAO, S.; MILBURN, D.R.; DAVIS, B.H. Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, v. 36, p. 325-334, 1997.

OHTSUKA, Y.; ARAI, T.; TAKASAKI, S.; TSUBOUCHI, N. Fischer-Tropsch Synthesis with Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Efficient Production of Diesel Fuel Fraction. *Energy Fuels*, v. 17, p. 804-809, 2003.

OLIVEIRA, A. P. N. de; MONTEDO, O. R. K.; JUNKES J. A.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; Obtenção de sílica amorfa a partir da casca de arroz. *Patente*: PI 0504966-0 A, Data de Publicação: 07/08/2007.

O'SHEA, de la Pena; FIERRO, H. N; FIERRO, J.L.G; RAMIREZ, de la Piscina P. Structural changes and activation treatment in a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, v. 114, p. 422-427, 2006.

OTHMAN, I.; HASSAN, A. M.; SHAABAN, S. M.; SOLIMAN, K. S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of  $Pb^{2+}$  onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Separation and Purification Technology*, v. 83, p.38–44, 2011.

PARNIAN, M. J.; NAJAFABADI, A. T.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, A. A.; NAZZARI, I. Ru promoted cobalt catalyst on  $\gamma-Al_2O_3$ : Influence of different catalyst preparation method and Ru loadings on Fischer–Tropsch reaction and kinetics. *Applied Surface Science*. v. 313, p. 183-195, 2014.

PICHLER, H, SCHULZ, H.  $^{14}C$ -Studien zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch Synthese. *Erdoel und Kohle*, v.23, p.651, 1970.

PIROLA, C.; SCAVINI, M.; GALLI, F.; VITALI, S.; COMAZZI, A.; MANENTI, F.; GHIGNA, P. Fischer–Tropsch synthesis: EXAFS study of Ru and Pt bimetallic Co based catalysts. *Fuel*. v. 132, p. 62-70, 2014.

PONEC, V.; VAN BARNEVELD, W. A. The Role of Chemisorption in Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.* v. 18, p. 26, 1979.

PRAWINGWONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; SAMART, C. Utilization of Rice Husk Ash Silica in Controlled Releasing Application. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol.19, p.61-65, 2009.

PRIETO, G.; MARTINEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 146–156, 2009.

REAL, C. ALCALA, M. D. CRIADO, J. M. Preparation of sílica from Rice Husks. *Journal American Ceramica Society*, v. 79, p. 2012-2016, 1996.

RENUKA, N. K.; PRAVEEN, A.K.; ANAS, K. Influence of CTAB molar ratio in tuning the texture of rice husk silica into MCM 41 and SBA-16. *Materials Letters*. v.109, p.70-73, 2013.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; LIMA, W. S.; RODRIGUES M. G. F.; Fernandes, F. A. N. Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors using Co/SBA-15 catalysts, *Brazilian Journal of Petroleum and gas*. v.5, p. 149-157, 2011.

RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 21, p. 722-728, 2012.

RODRIGUES, J. J. Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F.A.N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A*. v.468, p.32-37, 2013.

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

SHAN, Y.; LIEW, K.; LI, J. Effect of Silylation of SBA-15 on Its Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chin J. Catal.* v. 30, p. 1091–1095 2009.

SHAH, P.; RAMASWAMY, V. Thermal stability of mesoporous SBA-15 and SN-SBA-15 molecular sieves an in situ HTXRD study. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 114, p. 270-280, 2008.

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.

SILVA, V. J. Síntese da zeólita ZSM-5 a partir do caulim e preparação de catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) visando aplicação na reação de Fischer-Tropsch. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, v.102. p.4093-4138, 2002.

SOUZA, M. F. Rice Hull Derived silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. *Material Research*. v. 3, p. 25-30, 2000.

SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores Co/MCM-41 destinados a reação de Fischer-tropsch. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

STEEN, E. V.; SCHULZ, H. Polymerisation kinetics of the Fischer–Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts *Applied Catalysis A: General*, v. 186, p. 309, 1999.

STEYNBERG, A.P; DRY, M.E.; DAVIS, B.H.; BREMAN, B.B. Fischer-Tropsch Reactors. *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 152, p. 64-195, 2004.

STRANGES, A. N. A history of the fischer-tropsch synthesis in Germany 1926–45, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 163, p. 1-27, 2007.

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

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

TAVASOLI, A.; SADAGIANI, K.; KHORASHE, F.; SEIFKORDI, A. A.; ROHANI, A. A.; NAKHAEIPOUR, A. Cobalt supported on carbon nanotubes – A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 491-498, 2008.

VESSIA, O. Biofuels from lignocellulosic material – In the Norwegian context Technology, Potential and Costs. *Norwegian University of Science and Technology – NTNU*, p. 101, 2006.

VINU, A.; KUMARB, S.; ARIGAC, K.; MURUGESANB, V. Preparation of highly ordered mesoporous AISBA-15 and its application to isopropylation of m-cresol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 235, p. 57–66, 2005.

VLAEV, L.; PETKOV, P.; DIMITROV, A.; GENIEVA, S.; Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using Rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, p. 957-964, 2011.

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

XIANG, H.; LI, Y. Effect of magnesium promoter on iron-based catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 245, p. 26-36, 2006.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K., Li, J. Fischer–Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.295, p.68–76, 2008.

XIONG, K.; LI, J.; LIEW, K.; ZHAN, X. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, vol.389 p.173–178, 2009.



WANG, H. P.; LIN, K. S.; HUANG, Y. J.; LI, M. C.; TSAUR, L. K.; Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*. v. 58 p. 147, 1998.

WANG, Y.; CHEN, J.; FANG, K.; SUN, Y. Effect of preparation methods on the catalytic properties of Co/SBA-15 catalysts for fischer-tropsch synthesis. **Studies Surface in Science**. vol. 167, p.103-109, 2007.

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

YAO, M.; YAO, N.; SHAO, Y.; HAN, Q.; MA, C.; YUAN, C.; LI, C.; LI, X. New insight into the activity of ZSM-5 supported Co and CoRu bifunctional Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Chemical Engineering Journal*. v.239, p. 408-415, 2014.

ZHAO, E., FENG, J., HUO, Q., FENG, J..G.H., CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D. Nonionic triblock copolymer and oligameric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable, mesoporous sílica structures. *J. Am. Chem. Soc.* v.120, p. 6024-6036, 1998.

## ANEXO 1

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

#### Calculo da Conversão

A conversão de monóxido de carbono (XCO) foi calculada com base em análise pelo equipamento Trace GC ultra através do detector FID com a seguinte equação:

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

Onde:

Xco(%) = Conversão do monóxido de carbono

$n_{CO}^o$ ,  $n_{CO}$  = Vazão molar de CO na corrente gasosa que entra e que sai do reator, respectivamente.

#### Cálculo da produção de hidrocarbonetos.

A produção de hidrocarbonetos foi calculada pela seguinte definição:

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

Para um dado hidrocarboneto  $C_n$ , a produção de uma molécula por grama e por segundo, é obtida pela seguinte expressão:

$$Prod_{C_n} = Area.C_n \cdot f_n \cdot Q \cdot N \left[ \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right] \frac{1}{m_{cat} [g]}$$

onde:  $f_n$  = fator de resposta de  $C_n$

$N$  = número de Avogadro.

$m_{cat}$  = massa de catalisador utilizada na reação.

$Q$  = fluxo total de reativos.

Dessa forma, a produção total de hidrocarbonetos pode ser calculada pela equação:

$$Prod_{HC} = \sum_{n=1} Prod.C_n$$