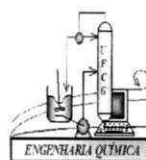




**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE DE CATALISADORES (Co/SBA-15) UTILIZADOS NA REAÇÃO DE  
FISCHER-TROPSCH**

**LILIANE ANDRADE LIMA**

**CAMPINA GRANDE - PB  
SETEMBRO/2011**

LILIANE ANDRADE LIMA

**SÍNTESE DE CATALISADORES (Co/SBA-15) UTILIZADOS NA REAÇÃO DE  
FISCHER-TROPSCH**

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

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

CAMPINA GRANDE – PB  
SETEMBRO/2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

L732s Lima, Liliâne Andrade.  
Síntese de catalisadores (Co/SBA-15) utilizados na reação de Fischer-Tropsch / Liliâne Andrade Lima. - Campina Grande, 2011.  
99f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.  
Referências.

1. Catalisadores. 2. SBA-15. 3. Fischer-Tropsch. I. Título.

CDU 66.097.3(043)


LILIANE ANDRADE LIMA


**SÍNTESE DE CATALISADORES (Co/SBA-15) UTILIZADOS NA REAÇÃO DE  
FISCHER-TROPSCH**

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

**EXAMINADORES:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UAEQ/CCT/UFCG  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rucilana Patrícia Bezerra Cabral  
Examinador Interno

  
\_\_\_\_\_  
Dr<sup>o</sup> Kleberison Ricardo de Oliveira Pereira  
Examinador Interno

  
\_\_\_\_\_  
Prof Dr<sup>a</sup> Lucimar Pacheco Gomes da Rocha  
Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB  
SETEMBRO/2011

*Dedico esta dissertação a Deus, aos meus pais Lúcia de Fátima e Lourival Inácio, às minhas irmãs, cunhado, avós, tios e tias, em especial ao meu tio José Miguel Filho e sua esposa Maria do Céu. A todas as pessoas que acreditaram e confiaram em mim.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda saúde, pela determinação e através da fé e amor, todos os meus sonhos foram concretizados.

Aos meus pais, por ter me educado, e estimulado a busca do conhecimento.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pelo apoio, paciência, dedicação e credibilidade, que direcionou meus estudos e auxiliou a organização dos meus conhecimentos.

Aos integrantes da banca examinadora Rucilana Patrícia Bezerra Cabral, Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira e Lucimar Pacheco Gomes da Rocha.

À todos que trabalham no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), em especial a Jocielys Jovelino pelo apoio e ajuda.

Aos professores do curso de Engenharia Química que colaboraram para minha formação ética e profissional.

À todos os funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, em especial a Maricé.

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

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

## **PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO**

### **Trabalhos publicados**

LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; SILVA, V. J. ; SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização estrutural e morfológica da peneira molecular mesoporosa SBA-15. In: 54<sup>º</sup> CBC, 2010, Foz do Iguaçu.

LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; SOUSA, B. V.; PATRICIO, A. C. L.; RODRIGUES, M. G. F. Metodologias de síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15. In: 1<sup>º</sup> Congresso Químico do Brasil, 2010, João Pessoa.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; QUIRINO, M. R.; RODRIGUES, M. G. F. Obtenção da peneira molecular mesoporosa SBA-15 utilizando Métodos distintos: Convencional e microondas. In: 8<sup>º</sup> ENCAT, 2010, Natal.

LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. . Síntese da peneira molecular SBA-15 utilizando casca de arroz como fonte de sílica. In: 8<sup>º</sup> ENCAT, 2010, Natal.

LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo SBA-15 a partir de fontes alternativas. In: VII Congresso de Iniciação Científica da UFCG, 2010, Campina Grande.

### **Trabalhos aceitos em congressos**

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. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis.

### **Trabalhos submetidos em Congressos**

LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; LIMA, W. S.; BARBOSA, A. S.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Impregnação do Cobalto na peneira molecular SBA-15 e avaliação na Síntese de Fischer-Tropsch. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, 2011.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, M. G.F. Síntese da Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15 utilizando métodos de aquecimento distintos. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, 2011

NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; LIMA, A. L.; RODRIGUES, M. G. F. Obtenção e caracterização de catalisadores Co/SBA-15 destinados a síntese de Fischer-Tropsch. In: 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Florianópolis, 2011.

### **Artigo publicados em revista**

LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F.; SOUSA, B. V. Synthesis and Characterization of the Catalysts 5 wt.% and 10 wt.% Co/SBA-15. Materials Science Forum, v. 660, p. 561-566, 2010.

BARBOSA, A. S. ; LIMA, L. A. ; SOUSA, B. V. ; SANTOS, E. R. F.; RODRIGUES, M. G. F. Influence of crystallization time on structural and morphological characteristics the precursor of zeolite MCM-22. Materials Science Forum, v. 660, p. 567-572, 2010.

### **Artigo submetido em revista**

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; 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, 2011.



## RESUMO

A tecnologia GTL (Gas to Liquid), que permite a obtenção de derivados de petróleo diretamente do gás natural, tem chamado a atenção devido à escassez do petróleo e abundantes reservas de gás natural. A etapa intermediária deste processo é conhecida como Síntese de Fischer-Tropsch e consiste na hidrogenação do monóxido de carbono, utilizando-se catalisadores metálicos, dependendo do produto desejado. No caso do diesel, o mais utilizado é o cobalto. Porém, para uma maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa, produzindo o mínimo de metano e utilizando-se a menor quantidade possível de metal, os catalisadores devem apresentar uma boa dispersão metálica, o que poderia ser alcançado utilizando-se peneiras moleculares como suporte. Dessa forma, este trabalho teve por objetivos sintetizar catalisadores contendo 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto suportado na peneira molecular SBA-15, para a verificação do efeito da estrutura no desempenho na Síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores obtidos foram calcinados a 450 °C, durante 4 horas, e caracterizados por difração de Raios X (DRX), Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), adsorção física de N<sub>2</sub> e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise de EDX indicou a presença de óxido de cobalto. Os padrões de difração mostraram que os processos de impregnação e calcinação não causaram mudanças na estrutura mesoporosa do suporte. Os resultados de adsorção física de N<sub>2</sub> das amostras revelam a presença de mesoporos. 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. Os resultados obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch pelos catalisadores apresentaram altas seletividades a hidrocarbonetos (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) de alto valor agregado.

**Palavras-Chave:** SBA-15, catalisadores, cobalto, Fischer-Tropsch.

## ABSTRACT

Technology GTL (Gas to Liquid), which allows to obtain derivatives oil directly from natural gas, has attracted attention due to scarcity of oil and abundant natural gas reserves. Step middle of this process is known as Fischer-Tropsch Synthesis and consists in the hydrogenation of carbon monoxide, using metal catalysts, depending on the desired product. In the case of diesel, the most widely used is cobalt. But for a more selective the long-chain hydrocarbons, producing methane and at least using the least amount of metal catalysts must have a good metallic dispersion, which could be achieved using molecular sieves as support. This work aimed to synthesize catalysts containing 5wt%, 10wt%, 15wt% and 20wt% cobalt supported on SBA-15 molecular sieve, to verify the effect of structure on performance in the Fischer-Tropsch Synthesis. The catalysts obtained were calcined at 450 °C for 4 hours, and characterized by characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Spectrometer Energy Dispersive X-ray (XED), physical adsorption N<sub>2</sub> and Scanning Electron Microscopy (SEM). The XED analysis indicated the presence of cobalt oxide. The diffraction patterns showed that the impregnation process and calcination did not cause changes in the structure of the mesoporous support. The results of physical adsorption of N<sub>2</sub> samples reveal the presence of mesopores. The hydrogenation reactions of CO to produce hydrocarbons (Fischer-Tropsch synthesis) was carried out in a slurry reactors reactor (PARR model 4571) system with magnetic stirring and nominal volume of 500 ml. The results obtained from the Fischer-Tropsch synthesis catalysts showed high selectivities for the hydrocarbons C<sub>5</sub><sup>+</sup> high-value.

**Keywords:** SBA-15, catalysts, cobalt, Fischer-Tropsch

## LISTA DE FIGURAS

i

Figura 1- Esquema para a produção do gás de síntese e síntese de FT.....	24
Figura 2 - Reator tipo Slurry (lama).....	34
Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo do carbeno.....	35
Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno.....	36
Figura 5 - Representação esquemática da formação de álcool e aldeído.....	37
Figura 6 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.....	38
Figura 7 - Algumas classes de peneiras moleculares.....	39
Figura 8 - Esquema para formação do material mesoporoso a partir de um silicato lamelar, Kanemita.....	40
Figura 9 - Tamanho do poro de peneiras moleculares.....	42
Figura 10 - Desenho ilustrativo das estruturas do grupo de materiais mesoporosos pertencentes à família M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.....	44
Figura 11- Mesoestruturas de sílica a partir de fases líquido-cristalinas de modeladores (a) lamelar, (b) hexagonal e (c) cúbico formadas por surfactantes orgânicos em solução. A escala é a mesma para todas as imagens.....	44
Figura 12 - Materiais da família M41S: imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difratograma de raios-X com os índices de Miller e as distâncias interplanares: (a) MCM-41, (b) MCM- 48 e (c) MCM-50.....	45
Figura 13 - Estruturas micelares (A) esfera, (B) cilíndrica, (C) bicamada planar, (D) micela reversa, (E) fase bicontínua, (F) liposomas.....	46
Figura 14 - Estrutura de canais hexagonais de MCM-41 e SBA-15.....	48
Figura 15 - Imagens TEM de sílicas mesoporosas hexagonais SBA-15 calcinadas com diferentes tamanhos médios de poros (A) 60Å, (B) 89Å, (C) 200Å e (D) 260Å.....	49
Figura 16 - Fórmula estrutural do P123.....	49
Figura 17 - Representação da formula estrutural do Pluronic P123, EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub> .....	50

Figura 18 - Representação esquemática da estrutura SBA-15 onde mesoporos são conectados através de microporos (síntese da SBA-15 em temperaturas de envelhecimento inferiores a 80°C) .....	51
Figura 19 - Representação esquemática da SBA-15 antes e depois da calcinação.....	51
Figura 20 - Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactantes. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas.....	53
Figura 21 - Representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactantes-sílica. Moléculas do solvente são mostradas apenas no caminho $S^{0}I^{0}$ (triângulos) e as linhas pontilhadas representam interações de ligação de hidrogênio.....	55
Figura 22 - À esquerda: modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15, à direita: foto (a) autoclave em teflon,(b) proteção de aço inoxidável. ....	57
Figura 23 - Diagrama de bloco para a síntese da SBA-15.....	58
Figura 24 - Diagrama de bloco para a deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15.....	59
Figura 25 - Diagrama de bloco para o processo de calcinação.....	60
Figura 26 - Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais, com distância interplanar $d_{100}$ e parâmetro de rede( $a_0$ ).....	62
Figura 27 - Diagrama esquemático do sistema reacional utilizados na aquisição de dados cinéticos para a reação de Fischer-Tropch. 1-Cilindro de gases, 2- controladores de fluxo mássico, 3- Reator PARR de alta pressão, 4- Sistema de agitação magnética, 5- válvula de saída de gás, 6- Trap a 0°C.....	66
Figura 28 - Difratoograma da amostra SBA-15 sintetizada.....	67
Figura 29 - Difratoogramas dos catalisadores 5% Co/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.....	69
Figura 30 - Difratoogramas dos catalisadores 10% Co/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.....	70
Figura 31 - Difratoogramas dos catalisadores 15% Co/SBA-15 após o processo	

de impregnação e calcinação.....	71
Figura 32 - Difratomogramas catalisadores 20% Co/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.....	72
Figura 33 - Perfis de RTP dos catalisadores: a) 15% Co/SBA-15 e b) 20% Co/SBA-15.....	76
Figura 34 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da amostra de SBA-15.....	78
Figura 35 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C dos catalisadores: (a) 5% Co/SBA-15, (b) 10% Co/SBA-15, (c) 15% Co/SBA-15 e (d) 20% Co/SBA-15.....	79
Figura 36 - Imagens obtidas por MEV para a peneira molecular SBA-15.....	82

## LISTA DE TABELAS

ii

Tabela 1 - Seletividade obtida para o processo FT para as tecnologias HTFT (reator leito fluidizado borbulhante) e LTFT (reator multitubular tipo Arge).....	25
Tabela 2 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	41
Tabela 3 - Constituintes da família de materiais do tipo SBA com suas respectivas estruturas de poros e direcionadores orgânicos utilizados nas sínteses. ....	47
Tabela 4 - Condições de análises pelo EDX.....	64
Tabela 5 - Valores dos ângulos $2\theta$ e suas respectivas distâncias interplanares para a amostra SBA-15.....	68
Tabela 6 - Valores dos ângulos $2\theta$ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras 5%, 10%, 15% e 20% Co/SBA-15.....	73
Tabela 7 - Composição química das amostras SBA-15 e dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte.....	74
Tabela 8 - Valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15 na forma de elementos.....	75
Tabela 9 - Análise textural das amostras de SBA-15 e dos catalisadores 5% Co/SBA-15, 10% Co/SBA-15, 15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15.....	79
Tabela 10. Seletividade a hidrocarbonetos leves ( $C_1-C_4$ ) e hidrocarbonetos líquidos $C_5^+$ para os catalisadores 5% Co/SBA-15, 10% Co/SBA-15, 15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15 em um reator de leito de lama, temperatura de 240°C e pressão de 20 bar.....	82

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

iii

- $a_0$  - Parâmetro de cela unitária
- $a_H$  - Parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal
- BET - Brunnauer, Emmet e Teller – equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
- BJH - Barret, Joiner e Halenda – equações para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos
- DRX - Difração de Raios-X
- $d_{100}$  - Distância interplanar entre os planos (100)
- $D_p$  - Diâmetro de poro
- e - Espessura de parede
- EDX - Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva
- ETOH - Etanol
- FT - Fischer tropsch
- FTS - Síntese de Fischer Tropsch
- GTL - Gas-To-Liquids
- HTFT - High Temperature Fischer-Tropsch
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- Labnov - Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
- LCT - Liquid Crystal Templating
- LTFT - Low Temperature Fischer -Tropsch
- MCM-41 - Composição do material, n° 41 Mobil
- MCM-48 - Composição do material, n° 48 Mobil
- MCM-50 - Composição do material, n° 50 Mobil
- MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
- M41S - Mobil 41 Synthesis
- PEO – Polioxietileno
- PEO-PPO-PEO - poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno)
- PMs - Peneiras Moleculares Mesoporosas
- PPO - Polioxipropileno
- P123 - Copolímero desenvolvido pela BASF utilizado na preparação de estruturas micro/mesoporosas.

$S_{BET}$  - Área específica do sólido calculada pela equação de BET

SASOL - South African Synthetic Oli Limited

SBA -15 – Estrutura mesoporosa desenvolvida na Santa Barbara University, de número 15

SBA -16 – Estrutura mesoporosa desenvolvida na Santa Barbara University, de número 16

SFT- Síntese de Fischer-Tropsch

TEOS -Tetraetilortosilicato

$V_t$  - Volume total de poros

UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	i
<b>LISTA TABELAS</b> .....	ii
<b>LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES</b> .....	iii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>1.2 Objetivos</b> .....	21
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	21
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
<b>2.1 Tecnologia GTL</b> .....	22
2.1.1 <i>Síntese de Fischer-Tropsch</i> .....	24
2.1.1.1 <i>Geração de Gás de Síntese</i> .....	26
2.1.1.2 <i>Conversão do Gás de Síntese</i> .....	28
2.1.1.3 <i>Hidroprocessamento</i> .....	29
<b>2.2 Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch</b> .....	29
<b>2.3. Tipos de Reatores de Fischer-Tropsch</b> .....	32
2.3.1. Reator Slurry.....	32
<b>2.4. Mecanismo da reação de Fischer-Tropsch</b> .....	34
2.4.1 <i>Mecanismo do carbeno</i> .....	34
2.4.2 <i>Mecanismo do hidroxicarbeno</i> .....	36
2.4.3 <i>Mecanismo de inserção de CO</i> .....	37
<b>2.5. Peneiras Moleculares</b> .....	39
2.5.1 <i>Classificação das Peneiras moleculares</i> .....	40
2.5.2. <i>Peneiras Moleculares Mesoporosas</i> .....	43
2.5.3. <i>SBA-15</i> .....	47
2.5.4. <i>Síntese da SBA-15</i> .....	49
2.5.5 <i>Mecanismos de Formação para Materiais do Tipo M41S</i> .....	52

<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>56</b>
<b>3.1. Materiais.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2. Síntese da SBA-15.....</b>	<b>56</b>
<b>3.3. Tratamento Térmico da Peneira Molecular SBA-15.....</b>	<b>58</b>
<b>3.4. Preparação do catalisador Co/SBA-15 .....</b>	<b>59</b>
3.4.1. <i>Incorporação do Cobalto sobre o suporte SBA-15.....</i>	59
3.4.2. <i>Tratamento Térmico do Catalisador Co/SBA-15.....</i>	59
<b>3.5. Caracterização.....</b>	<b>61</b>
3.5.1 <i>Caracterização Mineralógica .....</i>	61
3.5.1.1 <i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	61
3.5.2 <i>Caracterização Química.....</i>	63
3.5.2.1 <i>Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....</i>	63
3.5.2.2 <i>Redução a Temperatura Programada (RTP).....</i>	63
3.5.3. <i>Caracterização Textural.....</i>	64
3.5.3.1 <i>Adsorção física de N<sub>2</sub> (método de BET).....</i>	64
3.5.4. <i>Caracterização Mofológica.....</i>	65
3.5.4.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</i>	65
<b>3.6. Avaliação Catalítica.....</b>	<b>65</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>67</b>
<b>4.1. Caracterização.....</b>	<b>67</b>
4.1.1. <i>Caracterização Mineralógica.....</i>	67
4.1.1.1. <i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	67
4.1.2. <i>Caracterização Química.....</i>	74
4.1.2.1. <i>Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....</i>	74
4.1.3 <i>Redução à Temperatura Programada (RTP).....</i>	75
4.1.4. <i>Caracterização Textural.....</i>	77
4.1.4.1. <i>Adsorção Física de N<sub>2</sub>.....</i>	77
4.1.5. <i>Caracterização Mofológica.....</i>	82
4.1.5.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	82
<b>4.2. Avaliação catalítica.....</b>	<b>83</b>

<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>SUGESTÃO.....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>99</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma fonte alternativa para produção de combustíveis líquidos a partir da conversão de gás de síntese normalmente gerado do carvão e do gás natural. Diante da crescente produção de gás natural, nos últimos anos pesquisas vêm sendo realizadas para o aproveitamento desse gás como fonte de energia alternativa ao petróleo a curto prazo (LIU et al., 2009).

A aplicação deste processo consiste nas vantagens que apresenta do ponto de vista ambiental, sobretudo na legislação mais rigorosa no controle da queima de gás natural. A SFT é uma alternativa interessante para a redução das emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> para a atmosfera, uma vez que o combustível obtido é praticamente isento de compostos nitrogenados e sulfurados. Além disso, as reservas de gás natural geralmente encontram-se em áreas remotas ou em pequenas quantidades, sendo difícil explorá-las por meio de tecnologias convencionais (tubovias ou gás natural liquefeito), tornando a tecnologia Fischer-Tropsch atrativa, (FEIO et al., 2008; LIRA et al., 2008).

A Hidrogenação do CO na presença de um catalisador metálico suportado (metal/suporte) está cada vez mais atraente nos últimos tempos. Os catalisadores para SFT são compostos de uma função metálica, constituída de um metal do grupo VIII, tais como Fe, Co e Ru, combinados com um suporte (CALLEJA et al., 1995).

Os metais ativos típicos do processo são o ferro ou o cobalto. Estudos destacaram o efeito do cobre sobre a redução dos óxidos de ferro (WAN et al., 2008; PANSANGA et al., 2007), mas apresentam divergências quanto a sua influência sobre a atividade e sobre o espectro de produtos formados.

O cobalto suportado é o catalisador preferido da SFT devido a sua alta atividade, seletividade a hidrocarbonetos pesados, baixa atividade de deslocamento de água e baixo custo. Esta atividade depende, principalmente, da densidade do cobalto metálico na superfície, que está relacionado à sua dispersão e redutibilidade. Além disso, a estrutura dos catalisadores de cobalto é controlada pelas propriedades químicas e textural do suporte, assim como, pelo

método de preparação e interação do metal com o suporte (DRY, 2004). O tamanho do poro do suporte é um fator chave da SFT.

Dessa forma, a utilização de peneiras moleculares mesoporosas como suporte para catalisadores de cobalto tem se mostrado promissora. Os materiais da família SBA apresentam diâmetros de poros e espessura de paredes maiores que as das MCM's, o que lhes confere uma característica que pode ser relevante para o processo de Fischer-Tropsch em que a água é um importante sub-produto. O efeito do tamanho do poro tem sido investigado (YANAGISAWA et al., 1990) na síntese de Fischer-Tropsch sobre cobalto suportado sobre mesoporosos SBA-15 e MCM-41 bem como em sílicas mesoporosas comerciais. A velocidade de reação de Fischer-Tropsch e seletividade a  $C_5^+$  apresentou um acréscimo com o aumento do diâmetro de poro do catalisador. Além disso, os direcionadores estruturais usados nas sínteses desses materiais são baratos, não tóxicos e biodegradáveis (ZHAO et al., 1998b).

Com a intenção de preparar catalisadores alternativos para a transformação de moléculas volumosas, muitas tentativas (KHODAKOV et al., 2002) vêm sendo realizadas para combinar as propriedades de difusão de peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41 (SOUSA et al., 2007) ou SBA-15 (KRESGE et al., 1992) e as propriedades de acidez (YANAGISAWA et al., 1990) das zeólitas ZSM-5.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.2.1. *Objetivo Geral*

Este trabalho teve como objetivo principal preparar uma série de catalisadores contendo cobalto suportado na peneira molecular do tipo SBA-15, para aplicação na reação de Fischer-Tropsch.

### 1.2.2. *Objetivos Específicos*

- Sintetizar a peneira molecular SBA-15.
- 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), Adsorção física de N<sub>2</sub> (Método de BET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Preparar os catalisadores Co/SBA-15, com teores de 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto.
- 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) e adsorção física de N<sub>2</sub> (Método de BET).
- Avaliar a atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores (15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15) na reação de Fischer-Tropsch em um reator de leito de lama, nas condições de temperatura de 240 °C e pressão de 20 bar.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Tecnologia GTL

A tecnologia *Gas-To-Liquids* (GTL), baseada na produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) utilizando a síntese de Fischer Tropsch (SFT), representa uma nova trajetória tecnológica que pode responder às novas exigências do ambiente de seleção. Ao converter gás natural para combustíveis sintéticos, a tecnologia GTL transforma um produto de baixo valor agregado (gás natural), num produto cujo mercado é global (ALMEIDA, 2002).

O desenvolvimento inicial da tecnologia GTL aconteceu na Alemanha. Partindo do perfil geológico do território, que apresenta uma notada escassez de petróleo, buscava-se uma alternativa à produção de combustíveis fósseis que não utilizasse o óleo cru como principal insumo. No início dos anos 20, dois cientistas alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch, desenvolveram um processo que ficou conhecido como Fischer-Tropsch.

Os processos de conversão de gás natural, composto aproximadamente de 90% de metano em produtos líquidos podem ser divididos em dois tipos: processos de conversão direta e processos de conversão indireta. Os processos de conversão direta utilizam catalisadores e rotas de síntese específicas para transformar quimicamente as moléculas de metano, o principal constituinte do gás natural, em substâncias com cadeias mais complexas e de maior peso molecular. Os produtos líquidos que podem ser obtidos incluem os álcoois (principalmente o metanol), as oleofinas (etileno e acetileno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e naftaleno). Entretanto, a alta estabilidade da molécula de metano traz uma série de problemas técnicos para viabilizar as reações químicas envolvidas. Assim, os esforços de pesquisa e desenvolvimento dos processos de conversão direta estão

focados na melhoria dos catalisadores, na elucidação dos mecanismos de reação e no desenvolvimento de novos equipamentos (ALMEIDA, 2002).

Em 1994, Bechtel juntamente com a empresa Amoco desenvolveu um projeto básico para a liquefação indireta de carvão usando a tecnologia avançada da síntese de Fischer-Tropsch, para produzir combustíveis líquidos transportáveis de alta qualidade. Em 1995, o estudo original foi estendido para o caso do uso do gás natural como matéria-prima, em vez de carvão, cujos resultados mostraram que neste caso uma planta de Fischer-Tropsch teria custos de capital menores e seria mais atrativa economicamente devido ao baixo custo do gás natural (DRY, 2002).

Atualmente, existem duas empresas que operam plantas em escala comercial (Shell e SASOL) e diversas plantas piloto estão em construção (por exemplo uma no Qatar, Oriente Médio, e a outra em Escravos, na Nigéria, ambas usando a tecnologia Fischer-Tropsch da Sasol). Os processos de conversão indireta são caracterizados por uma etapa preliminar de transformação do gás natural em gás de síntese (mistura de monóxido de carbono - CO e hidrogênio- $H_2$ ). Após ser produzido, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos através do processo Fischer-Tropsch (FT) (VOSLOO, 2001; ALMEIDA, 2002).

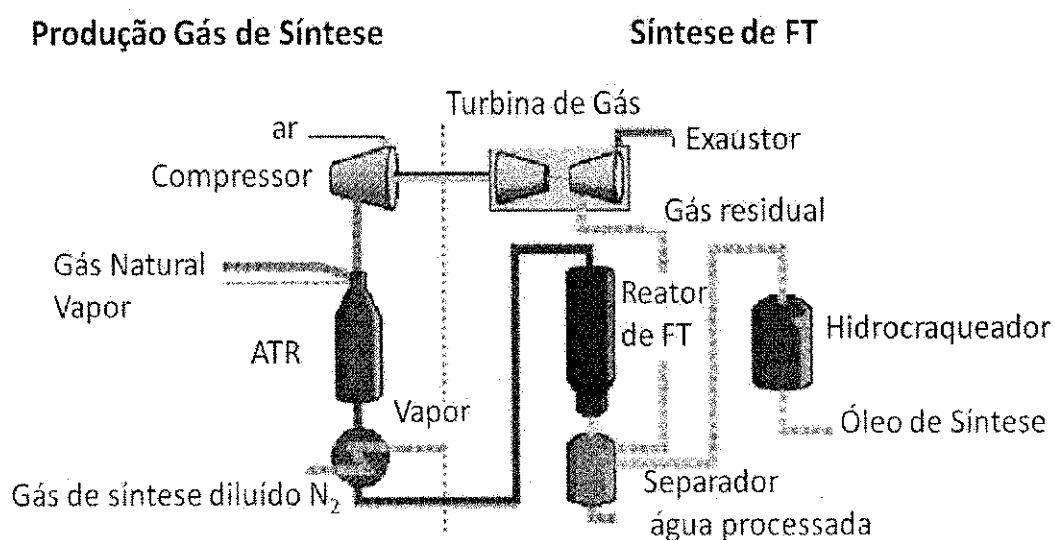
A produção de hidrocarbonetos por esta via não resulta diretamente em produtos de interesse comercial. Para tal, existe a necessidade de uma etapa adicional, o hidrocessamento, na qual os hidrocarbonetos de alto peso molecular são decompostos em moléculas menores, de acordo com os produtos que se deseja obter (nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, parafinas e outros (ALMEIDA, 2002).



### 2.1.1. Síntese de Fischer-Tropsch

A conversão de gás natural em produto líquido (GTL) via síntese de Fischer-Tropsch pode ser dividido em três etapas (Figura 1): 1) produção de gás de síntese, 2) conversão do gás de síntese e 3) hidroprocessamento (ALMEIDA, 2002).

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas, individualmente otimizadas, e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado, passando a ser um interessante desafio a obtenção de metodologias combinando essas três etapas de forma que se obtenham custos efetivos mais baixos. Para se fazer a tecnologia GTL mais competitiva, o desafio vai além da otimização dos aspectos conhecidos desta tecnologia, mas inclui também aspectos que ainda não são comercializados e que talvez ainda compreendam os primeiros estágios desse desenvolvimento (VOSLOO, 2001).



**Figura 1-** Esquema para a produção do gás de síntese e Fischer-Tropsch.

Fonte: VOSLOO, 2001

Produtos obtidos pela Síntese de Fischer-Tropsch são fortemente dependentes da temperatura e da pressão da reação. Atualmente existem duas opções bem definidas: o processo FT a baixas temperaturas LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*). (< 250°C) e a altas temperaturas HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*) (> 250°C), e pressões na faixa de 10 a 40 bar. O objetivo principal é minimizar a produção de hidrocarbonetos leves (< C4) e maximizar a produção de graxa e nafta. (MARTÍNEZ *et al.*, 2007), a Tabela 1 apresenta a seletividade obtida para o processo FT para as tecnologias HTFT (reator leito fluidizado borbulhante) e LTFT (reator multitubular tipo Arge).

A reação de FT a baixas temperaturas (200 - 240°C), usando ferro ou cobalto como catalisador é mais aplicada a produção de hidrocarbonetos de cadeias longas favorecendo a formação de frações líquidas e sólidas (ceras). A temperatura neste caso depende do tipo de catalisador usado (Fe ou Co), mas é sempre inferior a 250°C, a fim de minimizar a produção indesejada de metano e maximizar a seletividade em hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O processo LTFT produz grandes quantidades de óleo diesel de alta qualidade (DRY, 1999).

A reação de FT a alta temperatura (HTFT) (300 - 350°C), empregando catalisadores a base de ferro, é empregada na produção de gasolina e olefinas lineares de baixo peso molecular. Devido a maior temperatura de operação, os hidrocarbonetos produzidos são mais leves e contém um maior número de moléculas ramificadas em comparação com as obtidas a baixas temperaturas. (DRY, 1983).

**Tabela 1** - Seletividade obtida para o processo FT para as tecnologias HTFT (reator leito fluidizado borbulhante) e LTFT (reator multitubular tipo Arge).

Descrição	HTFT	LTFT
Distribuição do n° de carbonos (% massa)		
C3-C4, GLP	30	10
C5-C10, nafta	40	19
C11-C22, destilados	16	22
C22 e pesados	6	46
Produtos aquosos	8	3
Classes dos compostos		
Parafinas	>10%	Principal Produto
Olefinas	Principal produto	>10%
Aromáticos	5-10%	<1%
Oxigenados	5-15%	5-15%
Espécies S- e N-	Inexistente	Inexistente
Água	Principal subproduto	Principal subproduto

Fonte: KLERK, 2008.

### 2.1.1.1. Geração de Gás de Síntese

O gás natural é a principal fonte de carbono e hidrogênio para a formação do gás de síntese, o qual é obtido através da reação do gás natural com oxigênio, dióxido de carbono, vapor de água ou mistura destas substâncias, dependendo do processo de conversão.

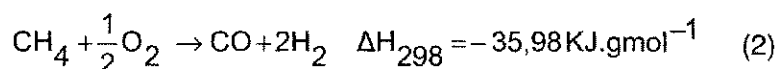
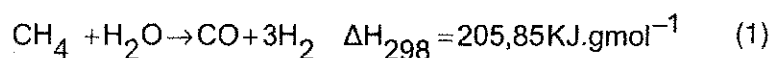
A descoberta do gás de síntese é atribuída a Fontana, em 1780, que propôs primeiramente a passagem de vapor de água através do carvão. O gás obtido é composto por uma mistura volumétrica de 50% de hidrogênio, 40% de monóxido de carbono e o restante, normalmente, dividido em partes quase iguais e dióxido de carbono e nitrogênio (AL-SHALCHI, 2006).

O gás de síntese é utilizado como intermediário mais reativo em diversos processos industriais de conversão do gás natural em combustíveis líquidos (principalmente hidrocarbonetos na faixa da gasolina a diesel, através da síntese de Fischer-Tropsch) e na síntese de substâncias de alto valor agregado como: metanol, hidrogênio, olefinas, etc (WENDER, 1996).

Os processos utilizados para a conversão do gás natural em gás de síntese são:

- (i) Reforma a vapor;
- (ii) Oxidação parcial;
- (iii) Reforma autotérmica;
- (iv) Reforma combinada ou em dois estágios;
- (v) Reforma a seco.

A reforma a vapor e a oxidação parcial as duas principais rotas empregadas na indústria. As equações termoquímicas das duas reações são mostradas nas equações (1) e (2), respectivamente.



A formação da mistura pela reforma a vapor do metano é a tecnologia mais empregada, apresentando como grande vantagem o fato de não requerer uma planta para fornecimento de oxigênio. No entanto, apresenta desvantagens quando comparada aos demais métodos, dentre as quais a composição da corrente de produto com razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  muito acima da razão ótima, menores conversões devido ao limite de temperatura de operação inferior aos demais e o alto custo dos reformadores a vapor, limitando a sua aplicação a plantas com maior capacidade (VOSLOO, 2001).

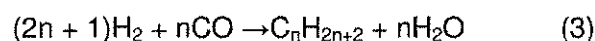
De acordo com, a oxidação parcial do metano fornece uma razão H<sub>2</sub>/CO mais próxima da razão ótima. Porém, por operar a temperaturas mais elevadas, favorece a formação de fuligem e outros gases os quais requerem um tratamento para limpeza. Os custos do processo também são maiores devido ao alto consumo de oxigênio. Além disso, o metano não convertido ou formado como subproduto da reação de Fischer-Tropsch precisa de uma etapa adicional para remoção do CO<sub>2</sub> para reciclar a corrente gasosa para a etapa de geração, elevando os custos do processo (VOSLOO, 2001).

### **2.1.1.2. Conversão do Gás de Síntese**

O processo de conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos se baseia no processo Fischer-Tropsch (FT). O processo FT produz uma mistura de hidrocarbonetos saturados com cadeias longas. A conversão acontece em três fases num reator catalítico, que tem por objetivo minimizar a produção de metano e etano e maximizar a produção de graxa e nafta. A reação produz como subproduto água e calor em baixa temperatura (230° C) (ALMEIDA, 2002).

Atualmente existem duas rotas bem definidas: os processos de FT a baixa temperatura e os processos a altas temperaturas. O primeiro é empregado na produção de ceras, que após o processo de hidroprocessamento são convertidas em nafta ou óleo Diesel. O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de alfa-oleofinas (VOSS, 2002).

A conversão catalítica do gás de síntese a hidrocarbonetos pode ser representada pela equação (3) (LUO; DAVIS, 2003).



Devido à reação de conversão ser extremamente exotérmica, várias pesquisas tem sido realizadas com o objetivo de desenvolver novas configurações dos equipamentos, permitindo um aproveitamento energético mais eficiente. Além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam a formação de fuligem, que se deposita na superfície dos reatores, com perdas de produtividade (ALMEIDA, 2002).

### **2.1.1.3. Hidroprocessamento**

O hidroprocessamento, terceira etapa do processo de conversão é utilizado para o tratamento da cera produzida na tecnologia de FT à baixa temperatura. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de oleofinas e oxigenados. A hidrogenação das oleofinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da cera pode ser realizado em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo Diesel (VOSLOO, 2001).

## **2.2. Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch**

Os catalisadores para SFT são normalmente constituídos de duas partes: uma fase ativa, geralmente um metal com propriedades hidrogenantes, tais como: Ru, Fe, Co, etc. depositados sobre uma outra fase que é denominada de suporte (ADESINA, 1996). Em relação aos suportes, os mais comumente relatados na literatura são alumina, sílica, zeólita ZSM-5, zeólita L, hidrotalcita, peneiras moleculares mesoporosas do tipo HMS, MCM-41 e Al-MCM-41, entre outros (DIJK, 2001).

As principais desvantagens em usar o suporte catalítico a base de alumina (suporte comercial) na síntese de FT são, basicamente, a baixa condutividade destes materiais, dificultando a transferência de calor gerada durante a reação; a baixa dispersão do catalisador (cobalto) sobre esse material e a má difusão de massa, causada pela rede de poros constituintes da alumina (YU et al., 2006).

Atualmente, as pesquisas de catalisadores de Co suportados se concentram no estudo da melhoria no desempenho quando utilizados suportes de sílica mesoporosa. Já foram investigados suportes tais como MCM-48, MCM-41, HMS e, mais recentemente, SBA-15 (CAI; LI, 2008; XIONG *et al.*, 2008; JALAMA *et al.*, 2007) e a SBA-16, que apresentaram organização dos mesoporos similar as MCM-41 e MCM-48, respectivamente. Sendo que os materiais da família SBA apresentam diâmetros de poros e espessura de paredes maiores que as das MCM's, o que lhes confere uma característica que pode ser relevante para o processo de Fischer-Tropsch em que a água é um importante sub-produto. O efeito do tamanho do poro tem sido investigado (YANAGISAWA et al., 1990) na síntese de Fischer-Tropsch sobre cobalto suportado sobre mesoporosos SBA-15 e MCM-41. A velocidade de reação de Fischer-Tropsch e seletividade a  $C_5^+$  apresentou um acréscimo com o aumento do diâmetro de poro do catalisador (ZHAO et al., 1998b).

A capacidade de hidrogenação do CO pelo níquel e cobalto foi primeiramente estudada por Sabatier e Senderens em 1902. Porém, foi o trabalho de Franz Fischer e Hans Tropsch, nos anos de 1920 a 1930, que fez com que o interesse comercial na produção de hidrocarbonetos começasse a crescer.

Os catalisadores para a SFT podem ser classificados quanto à durabilidade e à atividade catalítica para a produção de hidrocarbonetos pesados, na seguinte ordem decrescente: Rutênio >> Cobalto > Ferro. Há descrições de trabalhos em que a atividade catalítica do Ru é praticamente constante por períodos de até 6 meses (LAAN; BEENACKERS, 1999). Entretanto, como o custo deste metal precioso é proibitivo, nos processos práticos da SFT são considerados apenas catalisadores de Fe ou de Co.

Os catalisadores de Fe apresentam características bem diferentes em relação às de Co. Os primeiros apresentam custo bem mais baixo. Os produtos são hidrocarbonetos com mais alto teor olefínico, o que é vantajoso quando a intenção é a posterior alquilação destes líquidos para formação de gasolina com alto grau de octanagem. Por outro lado, os catalisadores de Fe apresentam vida útil relativamente curta e há também elevado teor de oxigenados no produto, o que encarece o processo de purificação dos produtos.

Como já mencionado, os catalisadores à base de Co são mais caros que os à base de Fe. Contudo, apresentam vida útil mais longa, da ordem de meses. Além disso, o teor de oxigenados nos produtos é quase nulo. Os líquidos e sólidos obtidos como produto podem ser craqueados para obtenção de Diesel (LAAN; BEENACKERS, 1999).

Devido a sua alta atividade e vida longa, os catalisadores de FT baseados em Co são normalmente os catalisadores escolhidos para a conversão do gás de síntese em combustível líquido. O cobalto é o metal que permite obter uma distribuição mais ampla de hidrocarbonetos na síntese de FT. Um pré-requisito para a alta atividade de catalisadores de cobalto é a alta dispersão das partículas metálicas de cobalto sobre o suporte. Isto acontece pela deposição de um sal de Co na superfície do suporte, como na sílica e alumina, com subsequente redução do cobalto ao estado metálico (KRAUM; BAERNS, 1999).

Os metais nobres têm sido estudados para serem utilizados como promotores estruturais para catalisadores a base de cobalto. KOGELBAUER *et al.* (1996) estudaram o efeito de Ru nos catalisadores  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados por diferentes métodos e concluíram que o Ru aumentou a redução de cobalto a óxidos, favoreceu sua dispersão bem como elevou a seletividade de hidrocarbonetos  $\text{C}_5^+$  (CAI; LI, 2008; XIONG *et al.*, 2008; GONZALES *et al.*, 2009) apresentaram um estudo do efeito do teor de rutênio em catalisadores  $\text{Co}/\text{SBA-15}$  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  $\text{C}_5^+$ , estas condições são favoráveis a síntese de Fischer-Tropsch.



### 2.3. Tipos de Reatores utilizados na reação de Fischer-Tropsch

As tecnologias desenvolvidas para a síntese FT estão baseadas nos estudos de reatores químicos mais eficientes. Existem três tipos de reatores comercialmente utilizados: de leito fluidizado, de leito de lama (*slurry reactor*) e multitubular de leito fixo.

#### 2.3.1. Reator Slurry

Os primeiros testes com o reator Slurry foram realizados em uma unidade experimental da SASOL em 1980 com um reator de 5 cm de diâmetro. Após esta unidade piloto, foi desenvolvido um reator maior com 1m de diâmetro que permitiu compreender melhor o modo de funcionamento desse tipo de reator (ESPINOZA et al., 1999).

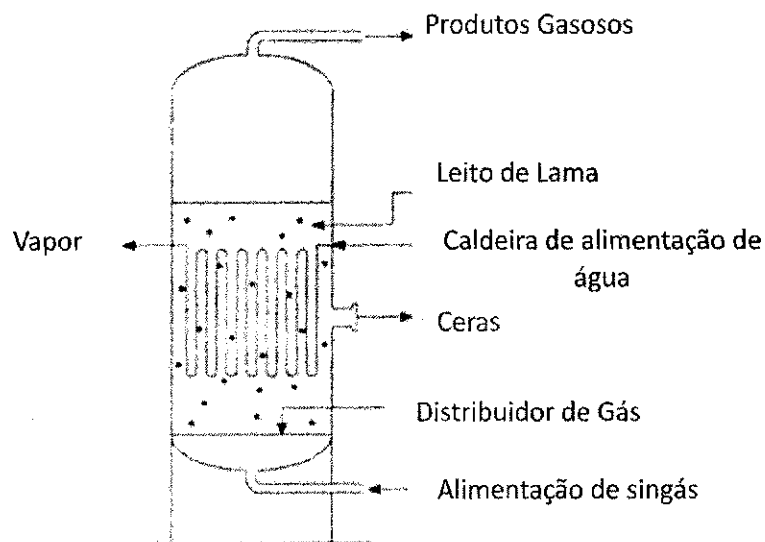
Reator slurry é considerado a primeira escolha para um novo processo SFT, usando alta atividade dos catalisadores de cobalto (OUKACI, 2002). Neste reator, a reação ocorre em baixas temperaturas (200-250°C) e baixas pressões (20-30bar), onde o Syngas quente é borbulhado na lama líquida (nas condições da reação) feita de produtos da reação (Hidrocarbonetos em forma de graxa) e partículas de catalisador em suspensão (CLARKE, 2000).

As principais vantagens deste tipo de reator são: alta transferência de calor, excelente controle de temperatura, fácil adição e remoção de catalisadores, simplicidade de design e construção e ainda capacidade de produção. Os produtos gasosos (Hidrocarbonetos leves) são removidos pelo topo do reator, enquanto a graxa pesada não-volátil deve ser separada do catalisador, no reator, utilizando um sistema de filtração (OUKACI, 2002).

Nos reatores slurry o gás de síntese é alimentado pelo fundo, sendo distribuído pelo vaso onde encontram-se dispersos produtos líquidos da reação

com partículas do catalisador sólido suspensas. 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 2.

De acordo com JUNG *et al.*, (2010) 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.



**Figura 2** - Reator tipo Slurry (lama) utilizado na síntese de Fischer-Tropsch.

Fonte: DRY, 2002.

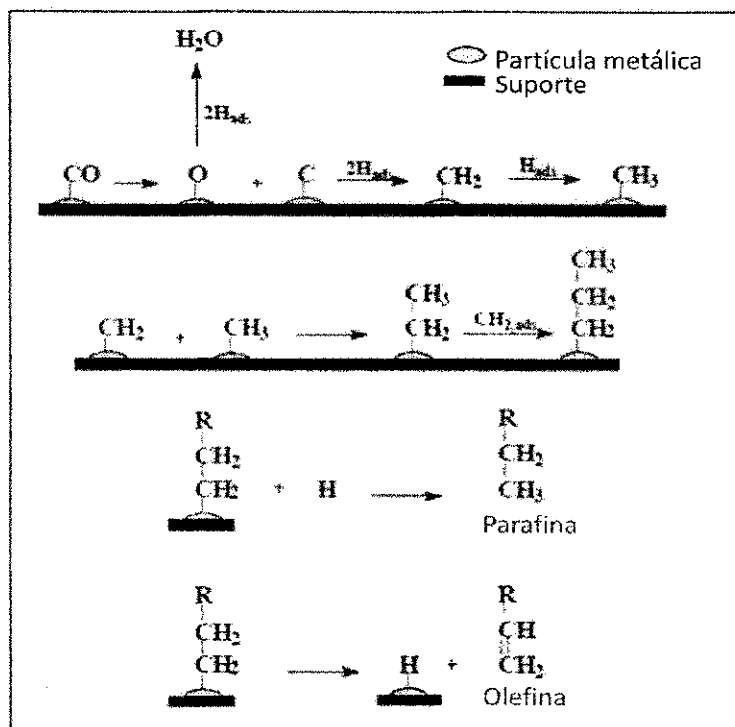
## 2.4. Mecanismo da reação de Fischer-Tropsch

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. Mecanismo do carbeno

Este mecanismo foi inicialmente proposto por Fischer e Tropsch, em 1926, formulando que a síntese ocorre pela hidrogenação de carbenos superficiais a grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam-se em espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação. Há um vasto número de estudos que apoiam o mecanismo do carbeno, sendo este o mais aceito para a síntese de Fischer-Tropsch.

No mecanismo do carbeno primeiramente ocorre a dissociação do CO e do H<sub>2</sub> sobre as partículas metálicas suportadas, formando o intermediário C1 (carbono superficial livre de oxigênio) e hidrogênio adsorvido (Figura 3). Em seguida, o carbono reage com hidrogênio adsorvido, gerando os intermediários CH, CH<sub>2</sub> e/ou CH<sub>3</sub>, pois os átomos de carbono são facilmente hidrogenados. Estes intermediários formados podem posteriormente ligar-se para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH<sub>x</sub> em uma espécie C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia procede por: (a) desidrogenação de uma cadeia crescida para formar uma olefina; (b) hidrogenação de um intermediário C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> para formar uma parafina ou (c) crescimento desproporcional de um intermediário C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> para formar parafina ou olefina. Neste mecanismo, o metileno (CH<sub>2</sub> adsorvido) é a espécie intermediária chave (CIOBICA et al., 2002).



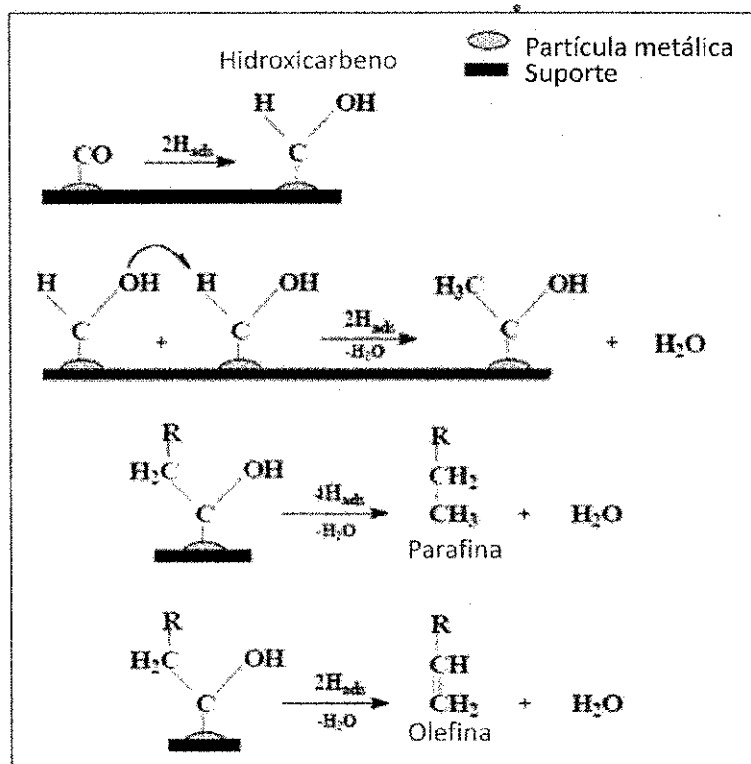
**Figura 3** - Representação esquemática do mecanismo do carbeno.

Fonte: Furtado, 2009.

#### 2.4.2. Mecanismo do hidroxycarbênio

No mecanismo do hidroxycarbênio, inicialmente são formados intermediários hidroxycarbênos (CHOH), a partir da hidrogenação parcial de CO adsorvido. Acredita-se que dois vizinhos intermediários do CO reajam com hidrogênio, formando dois intermediários hidroxycarbênos reativos. Posteriormente ocorre uma reação de condensação das duas espécies hidroxycarbênio (CHOH) com consecutiva eliminação de água, gerando intermediários RCHOH. O crescimento da cadeia do hidrocarboneto ocorre a partir da adição de hidrogênio aos intermediários RCHOH adsorvidos e subsequente eliminação da água (Figura 4).

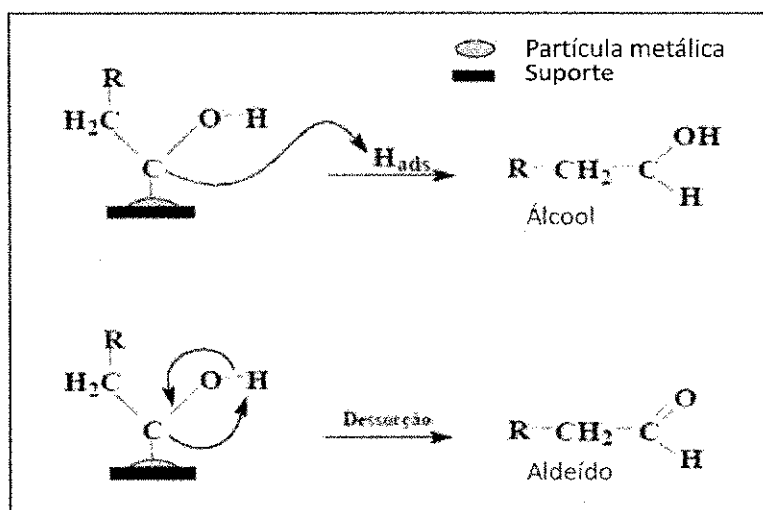
Neste mecanismo as espécies hidroxicarbeno são as intermediárias chaves (DAVIS, 2001).



**Figura 4** - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno.

Fonte: Furtado, 2009.

Este mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) pela eliminação do grupo OH, assistida pelo hidrogênio (Figura 4). Explica também a formação de alcoóis através da hidrogenação da espécie intermediária RCHOH e de aldeídos via dessorção do intermediário RCHOH, conforme apresentado na Figura 5. A base deste mecanismo está na ocorrência de uma co-alimentação de alcoóis durante a reação de Fischer-Tropsch e estes alcoóis participam no crescimento da cadeia (CIOBICA et al., 2002).



**Figura 5** - Representação esquemática da formação de álcool e aldeído.

Fonte: Furtado, 2009.

### 2.4.3. Mecanismo de inserção de CO

O mecanismo de inserção de CO é caracteristicamente diferente dos dois mecanismos anteriores, pois o CO permanece intacto. Hidrocarbonetos se ligam através da inserção de CO nas moléculas de hidrocarbonetos intermediários, formando  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Ou seja, o crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila (Figura 6). Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. O oxigênio terminal (remanescente da molécula do CO) é finalmente removido pela hidrogenação da superfície do intermediário  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ , com consecutiva dessorção de água. Evidências espectroscópicas indicam que o CO é reduzido a carbono elementar e posteriormente convertido nos intermediários CH e  $\text{CH}_2$ . Modelos experimentais também mostram que o  $\text{CH}_2$  intermediário pode ser facilmente formado e posteriormente reagir para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas (CIOBICA et al., 2002). Neste mecanismo o grupo carbonil é a espécie

intermediária chave. O mecanismo de inserção de CO é baseado em complexos organometálicos e foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz, em 1970.

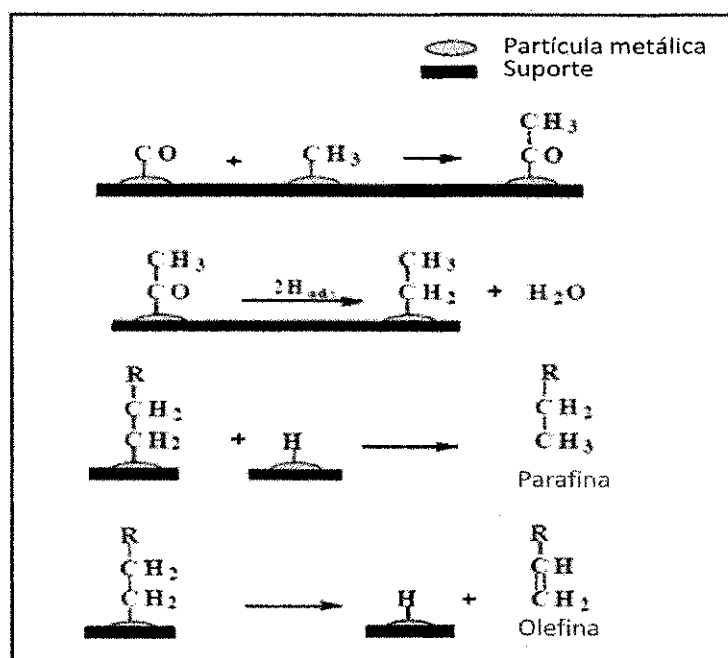


Figura 6 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.

Fonte: Furtado, 2009.

A inserção do CO em um complexo metal-alkila ocorre frequentemente quando complexos a base de ferro ou rutênio são usados. Entretanto, a inserção do metileno pelo mecanismo do carbeno também é observada nos sistemas organometálicos. Não há ainda evidência experimental que considere a inserção de CO como mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos, durante a síntese de Fischer-Tropsch (PICHLER et al., 1970).

Os mecanismos comentados (carbetos, hidroxycarbenos e inserção de CO) têm em comum, o fato de que todos eles envolvem um único intermediário ativo no crescimento da cadeia:  $\text{CH}_2$ , CO e  $\text{CHOH}$ , respectivamente. Tais propostas são, portanto, limitadas e encontram problemas na tentativa de explicar a completa distribuição de produtos observados na síntese de FT (DAVIS, 2001).

## 2.5. Peneiras Moleculares

Os materiais denominados peneiras moleculares são materiais porosos que podem permitir difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular (LUZ, 1995). O termo peneira molecular foi sugerido devido a esses materiais absorverem moléculas que são menores do que a abertura de seus poros, podendo ser utilizadas para separar moléculas de diferentes tamanhos.

Nos últimos 50 anos foram sintetizados vários tipos de peneira moleculares micro e mesoporosas, com composições químicas e estruturais variadas. A Figura 7 apresenta as várias classes de peneiras moleculares.

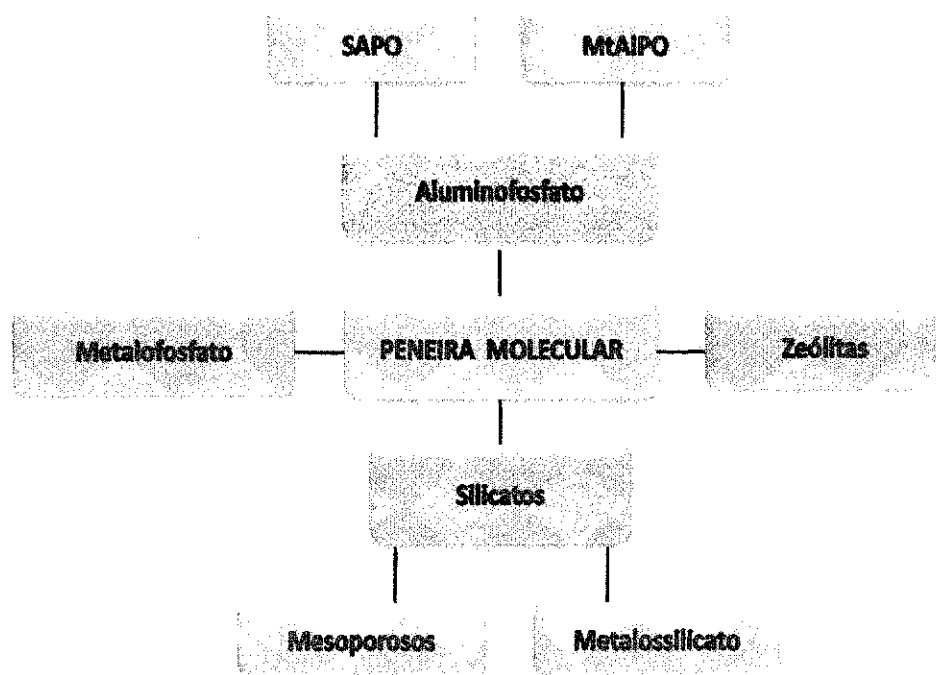
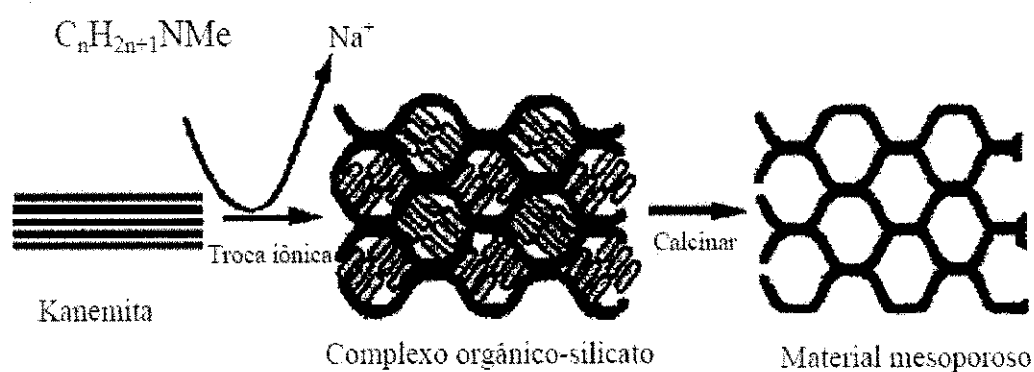


Figura 7 - Algumas classes de peneiras moleculares.



Em 1990, YANAGISAWA e colaboradores, sintetizaram a Na-Kanemita (Figura 8), e submeteram-na à troca iônica com surfactante catiônico do tipo alquiltrimetilamônio. Com um tratamento térmico as camadas de silicato condensaram-se parcialmente e formaram uma estrutura hexagonal de canais monodimensionais com tamanho uniforme. Os poros tinham diâmetros variáveis e podiam atingir até 4,2 nm; eles eram gerados quando a fase orgânica era removida por calcinação (CORMA, 1997). Estes materiais hexagonais, apesar de sua larga distribuição de poros, podem ser considerados precursores dos materiais mesoporos sintetizados pelos pesquisadores da Mobil Oil em 1992 (KRESGE et al., 1992).



**Figura 8:** Esquema para formação do material mesoporoso a partir de um silicato lamelar, Kanemita.

Fonte: CORMA, 1997

### 2.5.1. Classificação das Peneiras moleculares

A porosidade é a característica principal exigida para que um sólido seja usado na catálise (YOU, 2007). As peneiras moleculares são geralmente classificadas considerando-se a dimensão cristalográfica principal dos poros, a qual é determinada pelo número de átomo de oxigênio que forma os anéis através

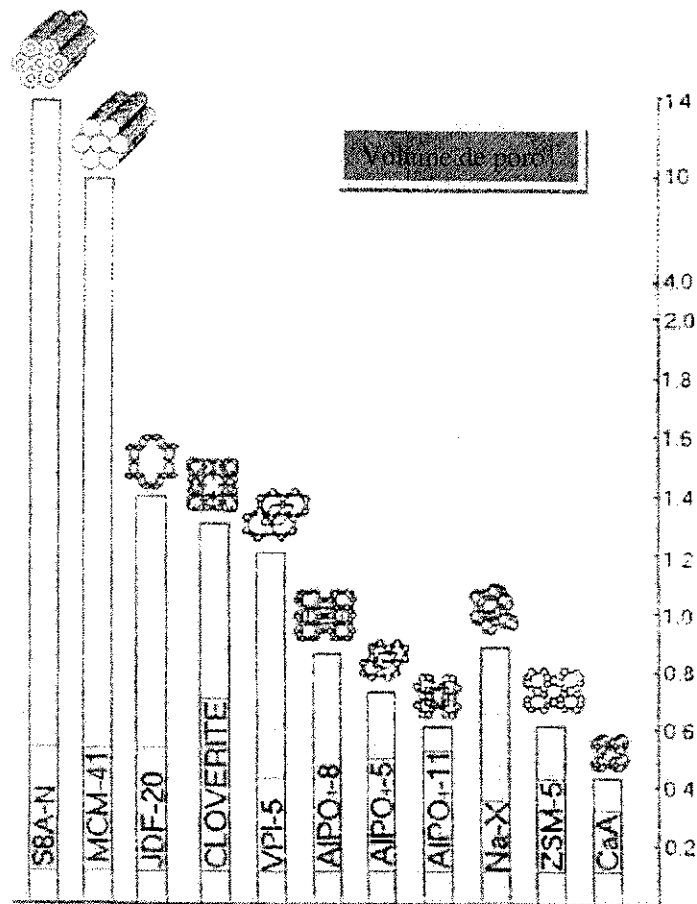
dos quais penetra no espaço intracristalino (GIANETTO, 1990), a Tabela 2 apresenta as características e classificação de algumas peneiras moleculares. De acordo com a IUPAC (*União internacional de química pura e aplicada*), os materiais porosos são classificados como microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (CIESLA; SCHUTH, 1999).

**Tabela 2** - Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

Tamanho do Microporo	Diâmetro do poro/Å	Nome Comum	Símbolo	Maior Molécula Adsorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	n-hexano
	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	cicloexano
Médio	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	cicloexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	neopentano
	7,4	zéolita X, Y	FAU	tributilamina
	~6 x ~7	zéolita β	BEA	-
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	-
	12,1	VPI-5	VFI	-
	13,2 x 4,0	cloverita	CLO	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		-

Fonte: LUNA; SCHUCHARDT, 2001.

A Figura 9 apresenta alguns exemplos de peneiras moleculares, com o diâmetro dos poros e a dimensão do sistema poroso (determinada em função da capacidade de difusão dos reagentes e/ou produtos no sólido) (SAYARI, 1996).



**Figura 9:** Tamanho do poro de peneiras moleculares

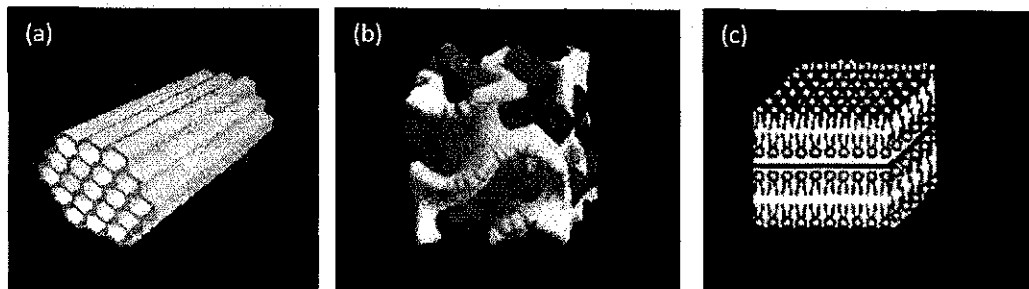
Fonte: SAYARI, 1996

### **2.5.2. Peneiras Moleculares Mesoporosas**

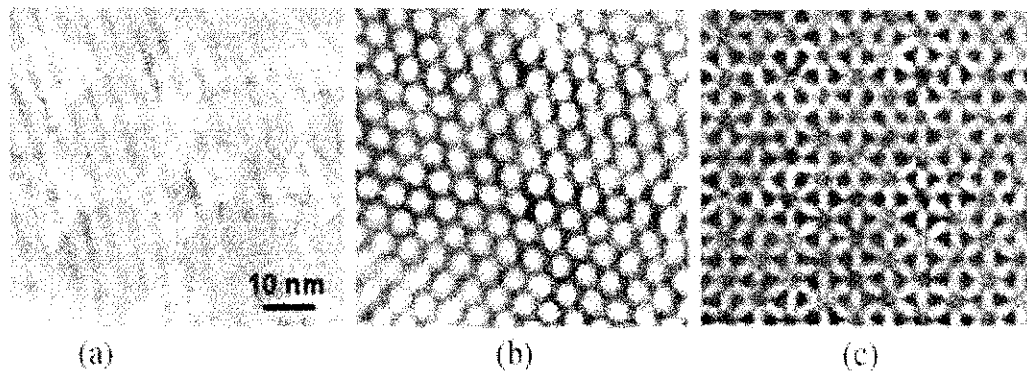
As pesquisas sobre peneiras moleculares mesoporosas ordenadas é motivada pela mudança gradativa observada nas cargas de petróleo, extraídas de grandes profundidades (YAMAKAWA; GOMES; CARDOSO, 2005). A fração chamado "fundo do barril", isto é, a fração do óleo composta de moléculas mais longas e mais ramificadas, fica desperdiçado pela falta de um catalisador de craqueamento que o transforme em gasolina e outros produtos petroquímicos. A existência desses materiais permitiria o maior aproveitamento do petróleo (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

Em 1992, pesquisadores da Móbil Oil Corporation desenvolveram uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas (YAMAKAWA, GOMES, CARDOSO, 2005) a família M41S silicato/aluminossilicato com estruturas de poros uniformes excepcionalmente largos (SOUZA, 2007). Esses materiais mesoporosos, com tamanhos e formato de poros bem definidos e ajustáveis na faixa de 2 a 10 nm, ultrapassaram a barreira de tamanho de poros das zeólitas microporosas e podem ser considerados como uma conexão entre as Zeólitas e sistemas amorfos tais como sílica e sílica-alumina, visto que eles apresentam uma combinação de propriedades importantes como: tamanho de poros bem definido, alta estabilidade térmica, estreita distribuição de tamanho de poros, entre outros (SOUZA, 2006).

Esta família de peneiras moleculares é composta por três membros o primeiro deles, e de síntese mais simples é um arranjo hexagonal (Figura 10a) (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001) de poros unidimensionais (SOUZA, 2006) esse membro é chamado MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*). Outro membro é formado por tubos organizados em um arranjo cúbico, MCM-48 (Figura 10b) e o terceiro componente dessa família é o sólido lamelar (Figura 10c) (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). A Figura 11 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão de mesoestruturas de sílica pertencentes à família M41S.



**Figura 10** - Desenho ilustrativo das estruturas do grupo de materiais mesoporosos pertencentes à família M41S, (a) MCM-41 (b) MCM-48 e (c) MCM-50.

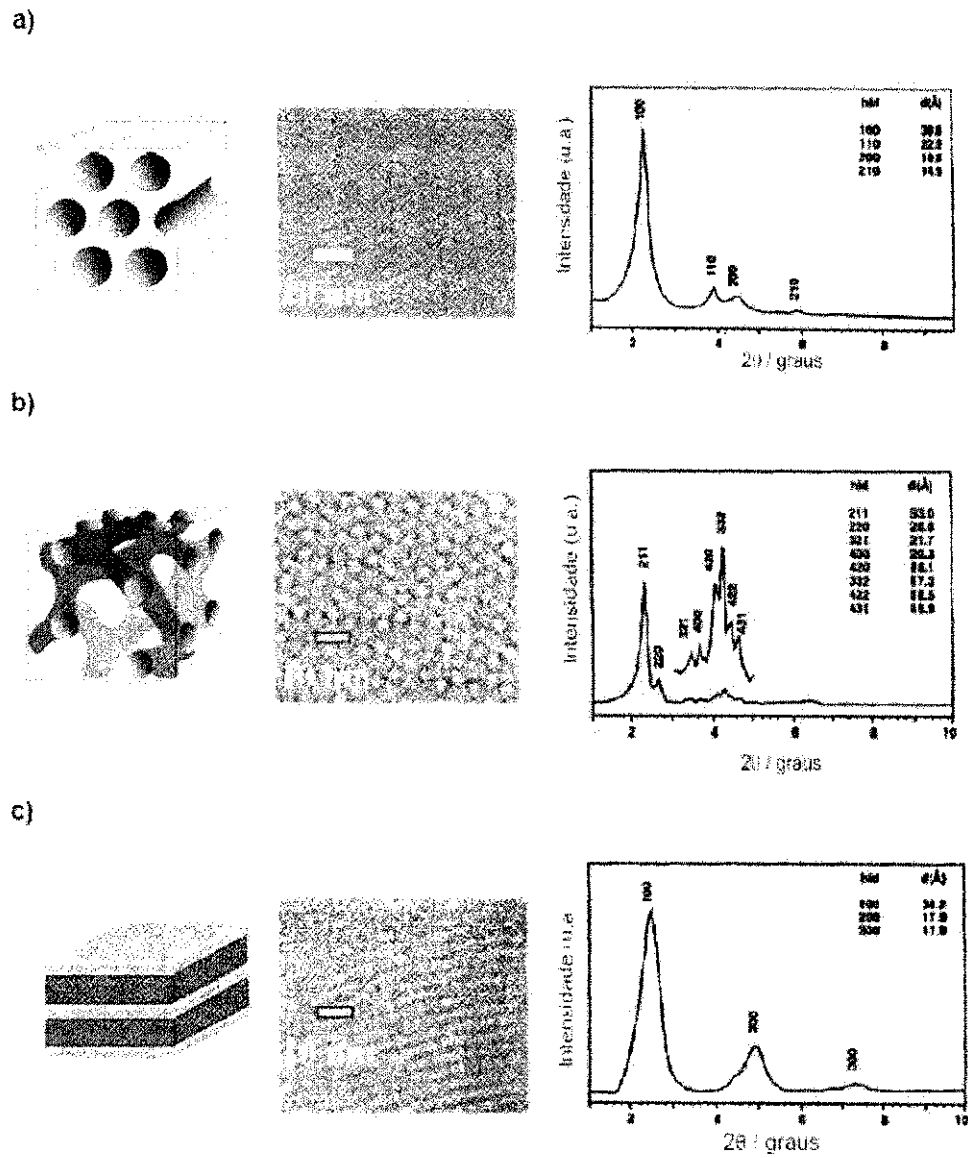


**Figura 11** - Mesoestruturas de sílica a partir de fases líquido-cristalinas de modeladores (a) lamelar, (b) hexagonal e (c) cúbico formadas por surfactantes orgânicos em solução.

Fonte: SOUZA, 2007

De maneira geral, essa nova classe de peneiras moleculares mesoporosas pode ser identificada pelas seguintes propriedades fundamentais (ROTH; VARTULI, 2005):

- A presença de pelo menos um pico de difração em baixos ângulos (Figura 12).
- A presença de uma isoterma do tipo IV, que apresenta a nítida condensação capilar pela inflexão na isoterma.



**Figura 12** - Materiais da família M41S: imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difratograma de raios-X com os índices de Miller e as distâncias interplanares: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.

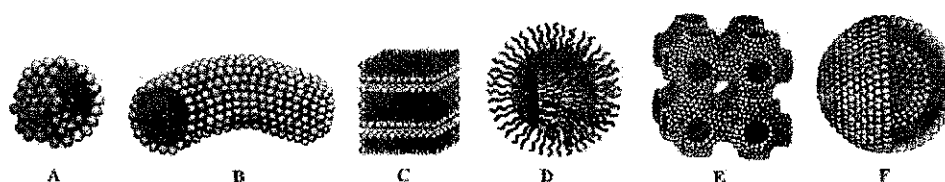
Fonte: ROTH; VARTULI, 2005.

Os materiais M41S são obtidos através de um tratamento hidrotérmico onde longas cadeias de surfactantes foram usadas como agentes direcionadores,

que são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico. Esses agentes são, em geral, moléculas volumosas contendo cabeças polares e caudas apolares. Assim, quando adicionadas em água, formam micelas, em torno das quais ocorre a condensação do precursor inorgânico para formação da estrutura mesoporosa.

Os agentes direcionadores podem ser surfactantes moleculares, copolímeros em bloco anfífilicos, dendrímeros ou biomoléculas, que formam organizações micelares e mesofases de cristal líquido.

Agregados micelares organizam-se de diferentes formas (esféricas ou micelas cilíndricas, lamelares etc), permitindo a coexistência de duas fases incompatíveis. Algumas estruturas micelares típicas estão apresentadas na Figura 13 (SOLER-ILLIA *et al.*,2002.).



**Figura 13.** Estruturas micelares (A) esfera, (B) cilíndrica, (C) bicamada planar, (D) micela reversa, (E) fase bicontínua, (F) liposomas.

Fonte: SOLER-ILLIA *et al.*,2002.

A preparação dos materiais mesoporos requer, pelo menos, três reagentes em quantidades apropriadas: uma fonte de sílica, um surfactante e um solvente (usualmente água). Outros reagentes, tais como: ácidos, bases, sais, agentes dilatadores e co-solventes, também podem ser utilizado (GONZALEZ, 1997). A obtenção das três estruturas pertencentes à família M41S dependerá da matéria-prima inicial, e da variação das condições de síntese (SOUSA, 2006).

### 2.5.3. SBA-15

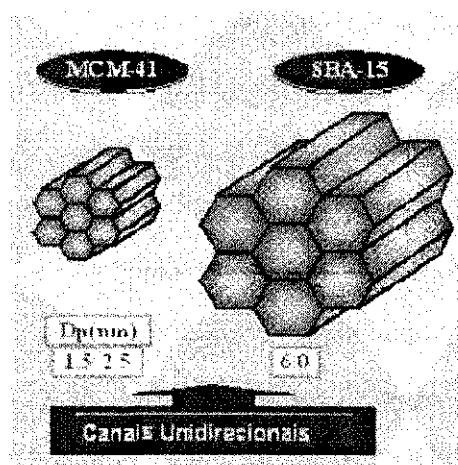
Com o descobrimento dos materiais mesoporos, houve um crescimento na demanda de novos materiais (YOU, 2007). Em 1998, uma família nova de peneiras moleculares mesoporos a base de sílica, com estrutura de poros altamente ordenada foram sintetizados em meio ácido pelo uso de copolímeros (MEYNEN et. al., 2009). Diferentes materiais com uma diversidade de arranjos periódicos foram preparados e denotados como SBA (Santa Barbara Amorphous). Na Tabela 3 são apresentados Constituintes da família de materiais do tipo SBA com suas respectivas estruturas de poros e direcionadores orgânicos utilizados nas sínteses.

**Tabela 3** - Constituintes da família de materiais do tipo SBA com suas respectivas estruturas de poros e direcionadores orgânicos utilizados nas sínteses.

SBA	Estrutura dos poros	Direcionador
1	Cúbico	CTEABr
2	Hexagonal /cúbico 3D	N,N-dimetil-hexadecilamônio
3	Hexagonal 2D	CTMABr
6	Cúbico	-
7	Hexagonal 3D	CTEABr
8	Hexagonal 2D	C <sub>22-12-22</sub>
11	Cúbico 3D	C <sub>16</sub> EO <sub>10</sub> (Birj 56)
12	Cúbico 3D	C <sub>18</sub> EO <sub>10</sub>
14	Cúbico3D	-
15	Hexagonal 2D	PEO-PPO-PEO
16	Cúbico 3D	PEO-PPO-PEO



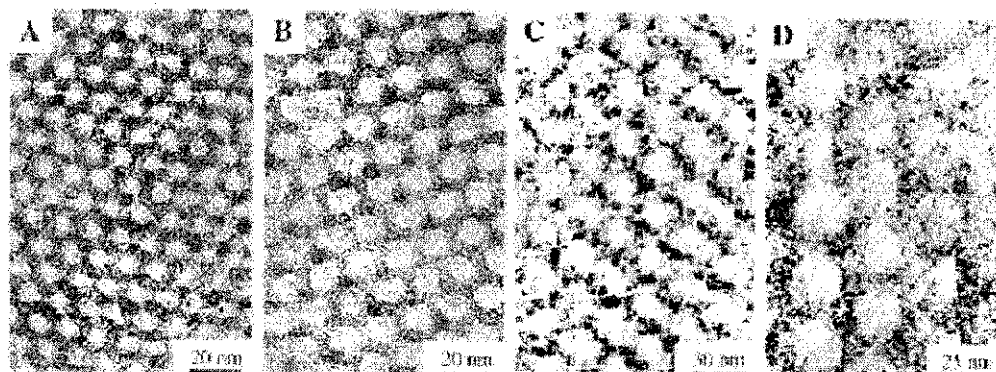
SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso (ZHAO et al., 1998 b) que foi sintetizado primeiramente por Stucky e colaboradores (YOU, 2007), caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente (ZHU et al., 2008; LIN et al., 2009), estabilidade térmica mais elevada em comparação com M41S, elevado grau de ordenação estrutural, espessura de paredes e diâmetros de poros maiores que os poros característicos da estrutura do MCM-41(Figura 14) (SHAH; RAMASWAMY, 2008; SOUZA, 2007).



**Figura 14** - Estrutura de canais hexagonais de MCM-41 e SBA-15.

Fonte: SOUZA, 2007

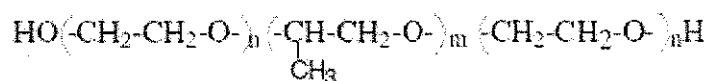
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do SBA-15 calcinado com diferentes tamanhos confirmam que SBA-15 tem uma estrutura hexagonal bidimensional  $p6mn$ , com uma rede hexagonal bem ordenada e estrutura de canais unidimensionais (Figura 15) (SOUZA, 2007).



**Figura 15** - Imagens TEM de sílicas mesoporosas hexagonais SBA-15 calcinadas com diferentes tamanhos médios de poros (A) 60Å, (B) 89Å, (C) 200Å e (D) 260Å. Fonte: ZHAO et al, 1998a.

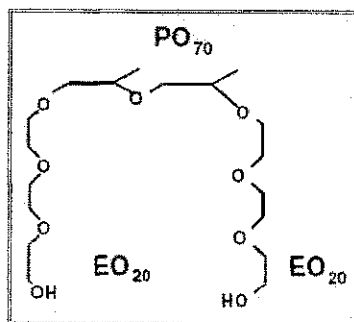
#### 2.5.4. Síntese da SBA-15

SBA-15 é sintetizado usando o Tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco, poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) PEO-PPO-PEO como agente direcionador de estrutura (molde) (YOU, 2007). Este copolímero em bloco, representado na Figura 16 e 17, consiste de um bloco central de polioxidopropileno (PPO), em que  $m = 70$  e blocos laterais de polioxietileno (PEO), em que  $n = 20$  (SOUSA, 2006; SOUZA, 2007). Os blocos PEO são hidrofílicos, enquanto os blocos PPO são hidrofóbicos (YOU, 2007). Eles apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas (SOUSA, 2006).



**Figura 16** - Fórmula estrutural do P123.

Fonte: SOUSA, 2006; SOUZA, 2007



**Figura 17** - Representação da fórmula estrutural do Pluronic P123,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ .

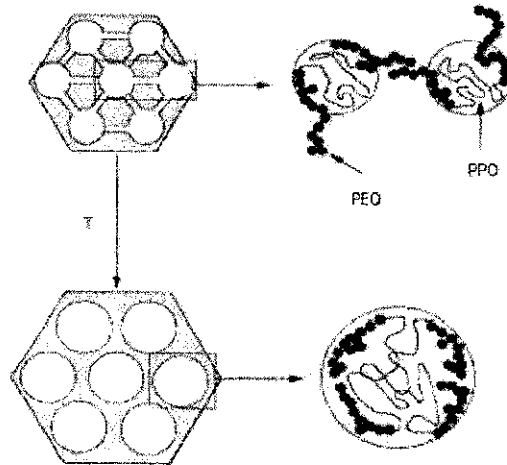
Fonte: SOUSA, 2006.

Segundo SOUSA (2006), na síntese da SBA-15 em temperaturas de envelhecimento superiores a  $80^{\circ}\text{C}$  não houve formação de microporosidade, os diâmetros de poros aumentam e as paredes de poros ficaram mais finas. Esse fenômeno pode ser causado pelo comportamento dos blocos hidrofílicos do copolímero, em solução ácida, os blocos hidrofílicos EO interagem com a sílica protonada e, assim, estão associados com as paredes inorgânicas. Aumentando a temperatura, ocorre um aumento na hidrofobicidade do bloco EO e diminui, em média, o comprimento desses segmentos que são associados com a parede de sílica. Isso tende a aumentar o volume hidrofóbico dos agregados de surfactantes, e pode explicar o aumento do diâmetro de poros observado para o SBA-15 preparado a temperaturas acima de  $80^{\circ}\text{C}$ .

Esse fato também pode ser explicado pela ocorrência de algumas interações entre micelas do surfactantes por meio das cadeias de PEO. Essas interações em surfactantes não iônicos são comuns de ocorrer. O pluronic P123,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ , usado na síntese do SBA-15, tem cadeias hidrofílicas PEO muitos menores que a porção hidrofóbica. As curtas cadeias de PEO diminuem a repulsão entre micelas de PEO-PPO-PEO e tornam mais difícil a formação de estruturas distintas tais como micelas globulares formadas por surfactantes com cadeias hidrofílicas PEO maiores. A microporosidade do SBA-15 resulta de interações entre as cadeias PEO das micelas compartilhando sua esfera de hidratação, conforme esquema apresentado na Figura 18. Quando a temperatura

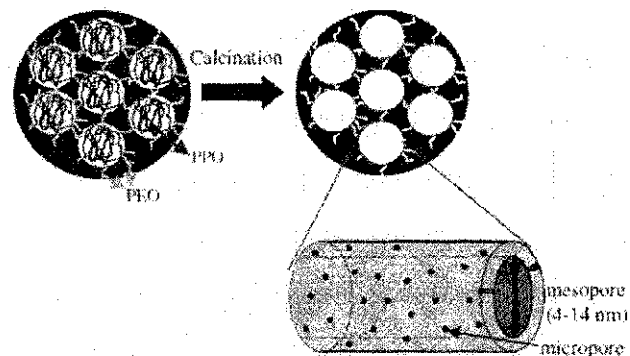
de síntese é aumentada, a cadeia PEO é parcialmente desidratada, causando alterações nas propriedades da mesofase.

Na síntese da SBA-15 a remoção das micelas aprisionadas no material inorgânico, e conseqüente desobstrução dos mesoporos da peneira molecular, é realizada por meio de uma etapa de calcinação (Figura 19) (MEYNEN et al., 2009).



**Figura 18** - Representação esquemática da estrutura SBA-15 onde mesoporos são conectados através de microporos, na síntese da SBA-15 em temperaturas de envelhecimento inferiores a 80 °C.

Fonte: SOUSA, 2006.



**Figura 19** - Representação esquemática da SBA-15 antes e depois da calcinação.

Fonte: MEYNEN et al., 2009.

Novas rotas de produção de peneiras moleculares SBA-15 com a utilização de cinzas de casca de arroz como fonte de sílica (LIMA, et al., 2010; JULLAPHAN et al., 2009; CHAREONPANICH et al., 2007) e cinzas de carvão mineral (CHANDRASEKAR et al., 2009), vem sendo relatadas na literatura. A cinza é submetida a um tratamento com solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, visando extrair a sílica presente no resíduo.

Outra rota de síntese da SBA-15 relatada é a utilização de microondas (RODRIGUES et al., 2010, MEYNEN et al., 2009), com o intuito de minimizar o tempo de síntese.

### ***2.5.5. Mecanismos de Formação para Materiais do Tipo M41S***

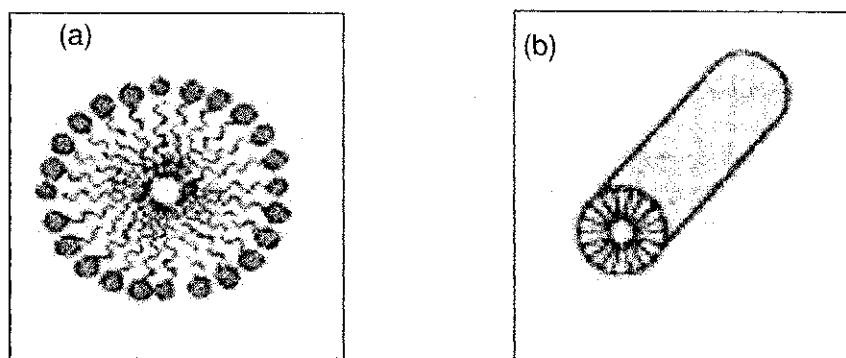
Materiais mesoporosos ordenados podem ser preparados por uma variedade de procedimentos e sobre uma extensa faixa de composições, usando-se para isso vários surfactantes diferentes. Na maioria dos estudos, surfactantes carregados (catiônicos e aniônicos) e neutros são empregados como agentes direcionadores (templates), que são responsáveis pelo direcionamento da formação da mesofase, baseada em interações eletrostáticas entre o surfactante e as espécies de sílica, e em interações do tipo ligação de hidrogênio.

A estrutura mais estudada desde a descoberta dos materiais pertencentes à família M41S é a MCM-41. Sua síntese original foi realizada em água sob condições alcalinas (KRESGE et al., 1992) e utilizando moléculas orgânicas auto-organizadas como agente direcionador da estrutura, inicialmente chamado mecanismo de direcionamento via cristal líquido, diferente da síntese de zeólitas que se utiliza de espécies catiônicas mais simples.

Existem duas rotas específicas das quais originam as várias mesofases dos materiais mesoporosos: a rota básica e a rota ácida. Sintetizado em meio básico, os materiais pertencentes à família M41S apresentam três mesoestruturas definidas: MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Através da rota ácida, materiais

denominados SBAn podem ser sintetizados. SBA-1 apresenta arranjo cúbico, mas não contínuo como o MCM-48; SBA-15 e SBA-3 possuem uma estrutura semelhante à do MCM-41(SOUSA, 2006).

O mecanismo de síntese LCT – Mecanismo Direcionamento via Cristal Líquido, rota 1 – o primeiro passo é a formação de micelas que são estruturas onde as partes hidrofóbicas das moléculas se associam para formar uma região sem solvente, e os grupos da cabeça, hidrofílicos, permanecem na superfície para maximizar a interação com a água ou outros contra íons. Quando a concentração de surfactantes em solução aumenta, a repulsão entre as micelas diminui e estas se agrupam gerando micelas cilíndricas (Figura 20).



**Figura 20** - Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactantes. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas.

Fonte: Adaptado de HOFFMANN et al., 2006.

Após a formação das micelas cilíndricas, as espécies inorgânicas, silicatos ou aluminossilicato, interagem com o grupo polar do surfactante e polimerizam ao longo do cilindro criando as paredes inorgânicas do material. Com a remoção do agente direcionador (surfactantes), o material mesoporoso é obtido (SOUSA, 2006).

O outro caminho proposto (rota 2), denominado mecanismo cooperativo, a adição das espécies de silicato levaria a ordenação das micelas do surfactante presente em uma das fases de cristal líquido. Este modelo foi mais ressaltado do que o LCT, principalmente porque não está restrito a concentrações específicas do surfactante, além do que soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal líquido do direcionador.

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

De acordo com o modelo de FIROUZI et al., 1997 diferentes mesoestruturas podem ser formadas, ajustando-se a densidade de carga com a geometria do surfactante e a concentração dos componentes. Com base neste modelo, HUO et al. (1994), empregando diversas fontes inorgânicas, prepararam materiais mesoporosos e propuseram quatro caminhos de síntese, envolvendo não só os silicatos, mas uma variedade de outros íons inorgânicos. A seguir são delineadas as rotas de síntese (ZHAO et al., 1996; CIESLA; SCHÜTH, 1999).

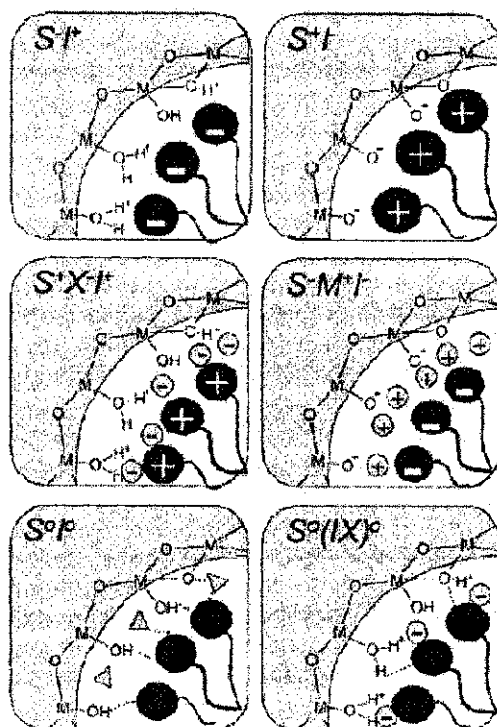
1 Rota ( $S^+ I^-$ ): surfactantes catiônicos ( $S^+$ ) são usados como agentes direcionadores de estrutura para as espécies inorgânicas ( $I^-$ ). Esta é a rota de síntese para a MCM-41 e MCM-48.

2 Rota ( $S^- I^+$ ): um surfactante aniônico ( $S^-$ ) é usado para dirigir o auto-agrupamento de espécies inorgânicas catiônicas ( $I^+$ ) através de pares iônicos  $S^- I^+$ , produzindo, por exemplo, óxidos de chumbo hexagonal e lamelar.

3 Rota ( $S^+ X^- I^+$ ): surfactantes e espécies inorgânicas são catiônicas. Estes são mediados por contra-íons ( $X^- = Cl^-$  ou  $Br^-$ ) de carga oposta ou ligada às moléculas de surfactante, produzindo fosfato de zinco lamelar..

4 Rota ( $S^- M^+ I^-$ ): surfactante e espécies inorgânicas são aniônicas e os contra-íons positivos ( $M^+ = Na^+$  ou  $K^+$ ) mediam a formação da estrutura (óxido de zinco e alumínio lamelares).

Outras rotas de síntese depende de surfactantes não-iônicos, em que as principais interações entre o modelador e a espécie inorgânica são do tipo ligações de hidrogênio ou dipolares, chamadas de rota neutra:  $S^0I^0$ ,  $N^0I^0$  e  $N^0FI^+$  ( $N^0 = S^0 =$  neutro). As diferentes interfaces híbridas orgânico-inorgânico são esquematizadas na Figura 21 (SOUZA, 2007).



**Figura 21** - Representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactantes-sílica. Moléculas do solvente são mostradas apenas no caminho  $S^0I^0$  (triângulos) e as linhas pontilhadas representam interações de ligação de hidrogênio.

Fonte: SOLER-ILLIA et al., 2002.



### 3. METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), situado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da UFCG, na cidade de Campina Grande-PB.

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para obtenção da peneira molecular (SBA-15), do catalisador Co/SBA-15 e suas caracterizações química, mineralógica e textural.

#### 3.1. Materiais

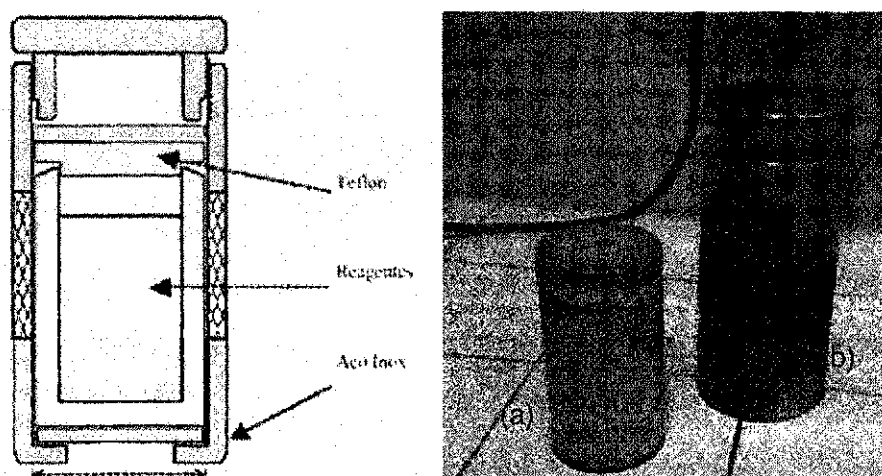
- Tetraetilortossilicato (TEOS) - ALDRICH
- Ácido clorídrico (HCl) - ALDRICH
- Pluronic 123 (P123) - ALDRICH
- Nitrato de Cobalto Hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) - VETEC
- Água deionizada
- Etanol - MERK
- Papel de pH – MERCK

#### 3.2. Síntese da SBA-15

Serão descritos a seguir os procedimentos experimentais para a preparação da peneira molecular SBA-15.

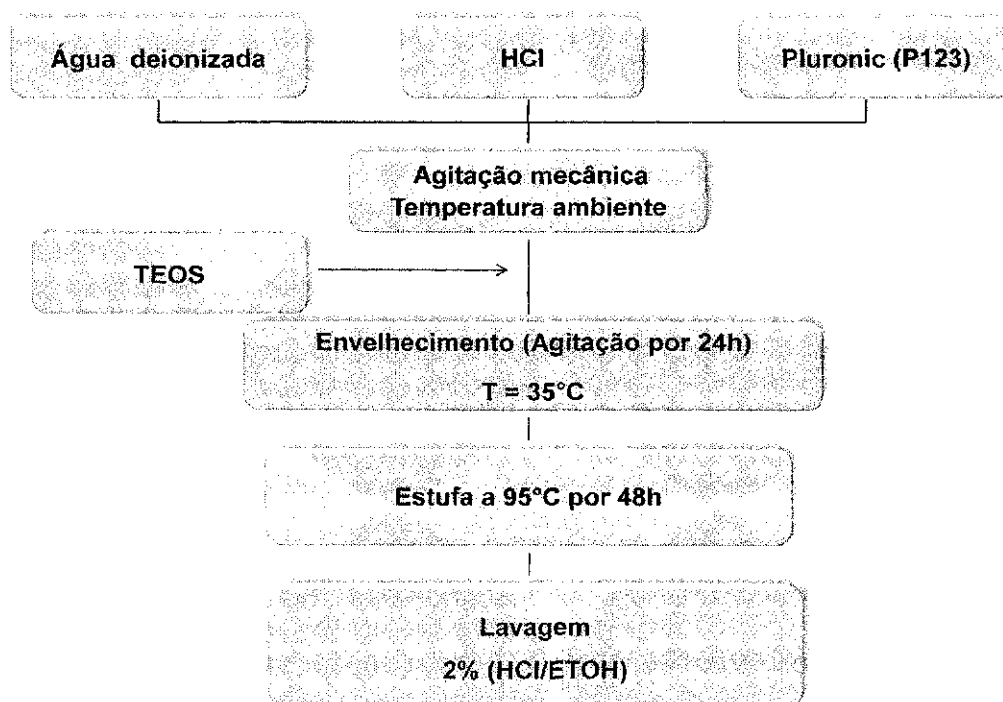
O precursor foi preparado seguindo o procedimento descrito por ZHAO (1998b) e consistiu das seguintes etapas: inicialmente dissolveu 2g de P123 em 15g de água deionizada e 60g de HCl (2M), sob agitação mecânica. Ainda sob

agitação 4,25g de TEOS foram adicionados as amostras e permaneceu sob agitação mecânica durante 24 horas na temperatura de 35°C. Após a adição dos reagentes obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 1. Em seguida o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico à 95°C durante 48 horas. A síntese hidrotérmica foi realizada utilizando-se autoclave em teflon envolvido em uma proteção de aço inoxidável. A Figura 22 apresenta o modelo de uma autoclave utilizada nos experimentos. O material foi retirado da estufa e lavado com uma solução de lavagem de 2% HCl/ETOH e seco a 60°C por 24 horas. A Figura 23 apresenta um fluxograma da síntese.



**Figura 22** - À esquerda: modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15, à direita: (a) autoclave em teflon, (b) proteção de aço inoxidável.

Fonte: LABNOV



**Figura 23** - Diagrama de bloco para a síntese da SBA-15.

Para a preparação de 100 gramas de gel (1,0 g de SBA-15 em base seca) foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: TEOS: 5,3358g; P123: 2,4535g; 11.86034 mL e água destilada: 79,7080g.

### **3.3. 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 obtido foi calcinado em uma mufla, da temperatura ambiente até 550 °C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 24 horas.

### 3.4. Preparação do catalisador Co/SBA-15

#### 3.4.1. Incorporação do Cobalto sobre o suporte SBA-15

A deposição do metal com percentual de 5%, 10%, 15% e 20% de Cobalto sobre o suporte SBA-15 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Nitrato de Cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, a 95 °C por um período de 24 horas. A Figura 24 apresenta o diagrama de preparação do catalisador Co/SBA-15.

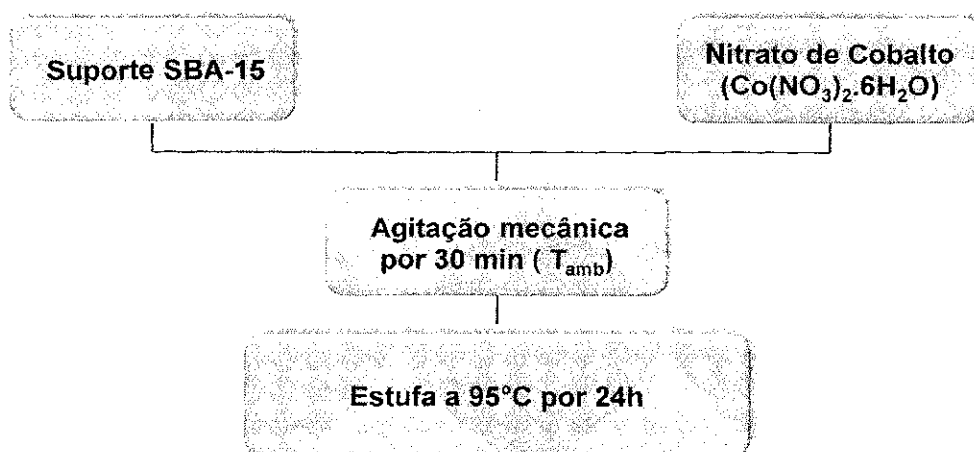


Figura 24 - Diagrama de bloco a deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15.

#### 3.4.2. Tratamento Térmico do Catalisador Co/SBA-15

Após a impregnação dos catalisadores com o sal precursor (Nitrato de Cobalto), estes foram submetidos a um processo de calcinação, cujo objetivo foi

decompor o sal precursor de cobalto em óxido de cobalto sobre a superfície do suporte. O processo de calcinação envolveu duas etapas.

A Etapa I consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após este período o fluxo de nitrogênio (Etapa II) foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida a 2°C/min de 200 até 450°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

A Figura 25 apresenta o diagrama do processo de calcinação em duas etapas.

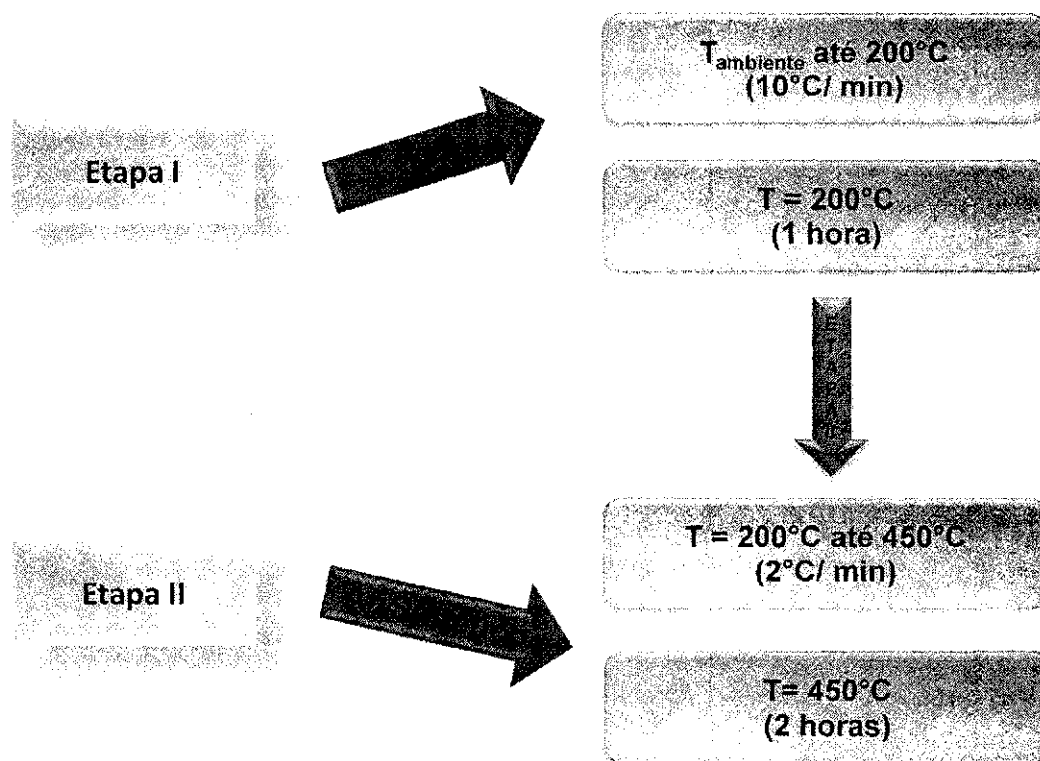


Figura 25 - Diagrama de bloco do processo de calcinação.

### 3.5. Caracterização

#### 3.5.1. Caracterização Mineralógica

##### 3.5.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD- 6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020  $2\theta$  e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de 0,5 a  $80^\circ$ , pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

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 da seguinte forma (equação 4):

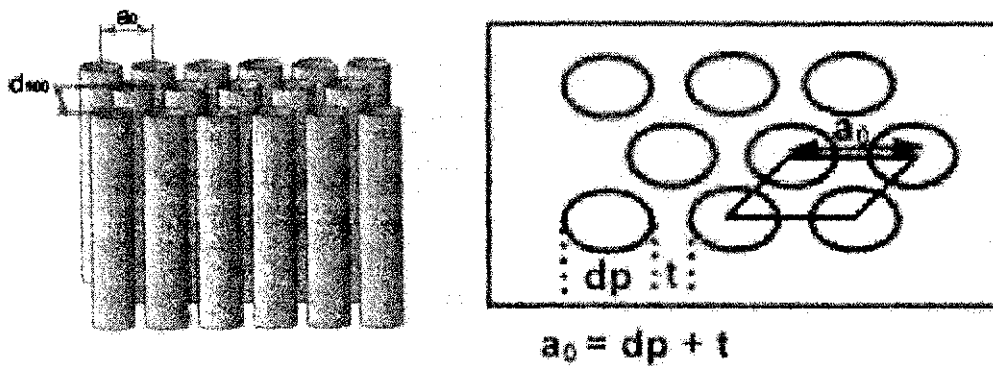
$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

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 5) (FENELONOV, 1999):

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Este parâmetro é representado pela distância entre dois centros mais próximos dos mesoporos cilíndricos (Figura 26).



**Figura 26** - Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais, com distância interplanar  $d_{100}$  e parâmetro de rede ( $a_0$ ).

Fonte: Adaptado de FENELONOV et al., 1999.

### 3.5.2. Caracterização Química

#### 3.5.2.1. Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - *EDX-700 Shimadzu*. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 4.

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

**Tabela 4** - 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

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

Os experimentos de TPR 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 é 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.

### **3.5.3. Caracterização Textural**

#### **3.5.3.1. Adsorção física de N<sub>2</sub> (método de BET)**

A Adsorção Física de N<sub>2</sub> (método BET) a -196°C representa a técnica mais utilizada para determinar área superficial 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 utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **3.5.4. Caracterização Morfológica**

#### **3.5.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As amostras em forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro, decorrente da grande condutividade de elétrons desse metal, por um metalizador, fixado em um porta-amostra de alumina por uma fita adesivo de carbono. As micrografias para realização de estudos morfológicos e microestruturais das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP-EPUSP.

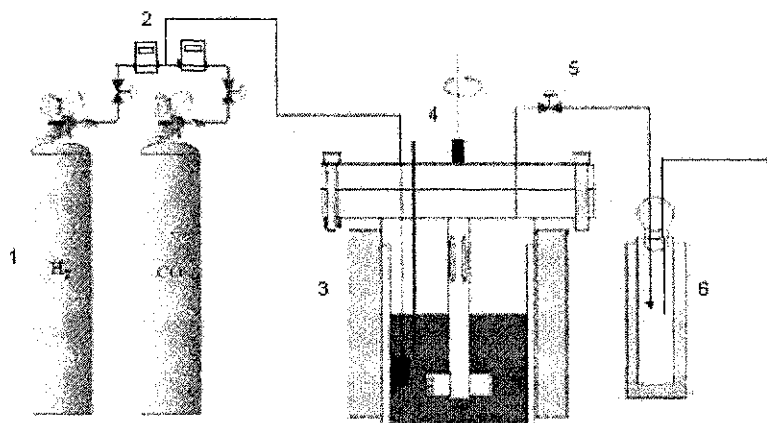
### **3.6. Avaliação Catalítica**

O catalisador preparado com 15% Co/SBA-15 foi avaliado 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, a Figura 27 representa esquematicamente o sistema reacional utilizado. Nos testes experimentais, o reator foi inicialmente alimentado com 150 g de parafina composta de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa  $C_{28}$  a  $C_{32}$ , que atua como fase líquida (inerte) para a reação. Uma massa de 5 g de catalisador a base de cobalto (15% Co/SBA-15) foi adicionada à fase líquida do reator. Os gases utilizados na reação foram: monóxido de carbono e hidrogênio, alimentados ao reator em fluxo segundo batelada alimentada, utilizando para isso controladores de fluxo mássico (AALBORG modelo GFC17), a agitação foi

ajustada em 800 rpm. A mistura dos gases for 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 atm. As amostras foram analisadas nos tempos de 4h e 8h de reação por um sistema cromatográfico trabalhando on-line com o reator químico.

Para o catalisador preparado com 20% Co/SBA-15, a unidade de FT passou por uma adaptação e 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. A reação foi realizada de maneira análoga a utilizada para o catalisador 15% Co/SBA-15. As amostras foram analisadas nos tempos de 7h, 7,5 h e 8 horas de reação por um sistema cromatográfico trabalhando on-line com o reator químico.

A unidade de SFT 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.



**Figura 27** - Diagrama esquemático do sistema reacional utilizados na aquisição de dados cinéticos para a reação de Fischer-Tropsch. 1-Cilindro de gases, 2- controladores de fluxo mássico, 3- Reator PARR de alta pressão, 4- Sistema de agitação magnética, 5- válvula de saída de gás, 6- Trap a 0°C.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados relacionados as caracterizações da peneira molecular mesoporosa SBA-15 e dos catalisadores 5%, 10%, 15% e 20 % Co/SBA-15.

### 4.1. Caracterização

#### 4.1.1. Caracterização Mineralógica

##### 4.1.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 28 mostra o difratograma de raios-X da amostra SBA-15.

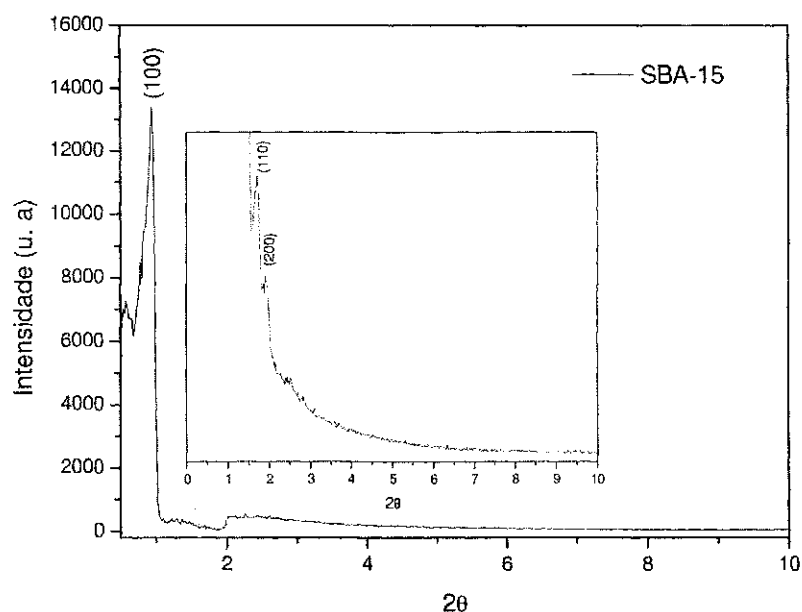


Figura 28 - Difratograma da amostra SBA-15 sintetizada.

A partir do difratograma apresentado na Figura 28, verifica-se a presença dos picos formados em  $2\theta = 0,85^\circ$ ,  $2\theta = 1,68^\circ$  e  $2\theta = 1,89^\circ$  referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), indicando que foram obtidos materiais de alta qualidade com estrutura hexagonal bem ordenada (KUMARAN et al., 2006). O primeiro pico de difração apresenta uma melhor definição em relação aos dois últimos. De acordo com a literatura (KATIYAR et al., 2006) os picos cujos índices de Miller são (1 0 0) (1 1 0) e (2 0 0), são característicos de uma simetria hexagonal bidimensional  $p6mm$ , comum a materiais do tipo SBA-15 (ZHAO et al., 1998).

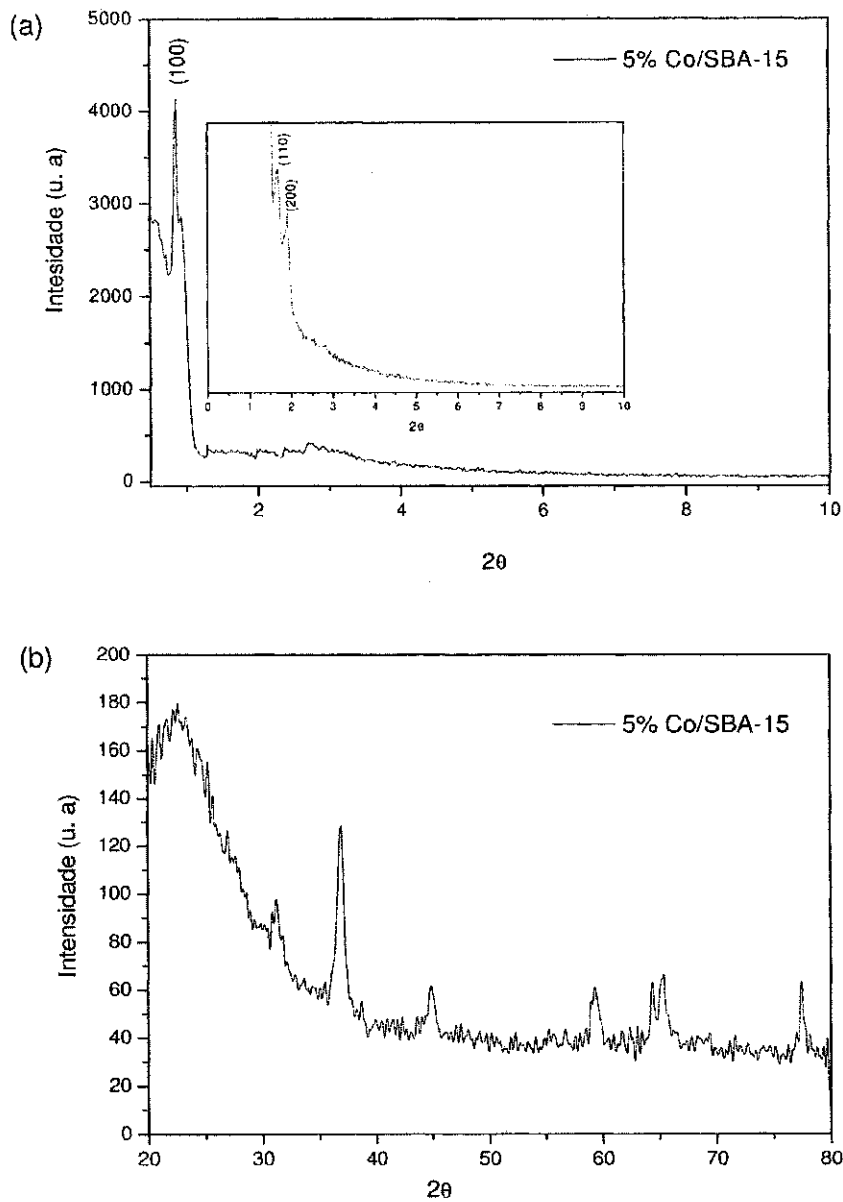
Valores de espaçamento interplanar  $d_{100}$  podem ser obtidos a partir da equação 5 (descrita na página 63), os parâmetros estruturais dos materiais mesoporosos ordenados estão fortemente relacionados com a sua estrutura de poros bem definida. Equações analíticas simples para avaliar o parâmetro de rede ( $a_0$ ) desses materiais usando o espaçamento interplanar  $d_{100}$  (pico mais definido) do difratograma de raio-X foram propostas com bases em considerações geométricas do arranjo hexagonal infinito de poros uniformes (FENELONOV et al., 1999).

A Tabela 5 apresenta os valores dos ângulos  $2\theta$ , suas respectivas distâncias interplanares no plano (h k l) ( $d_{(hkl)}$ ) e o parâmetro mesoporoso  $a_0$  para o plano (1 0 0) para a amostra SBA-15.

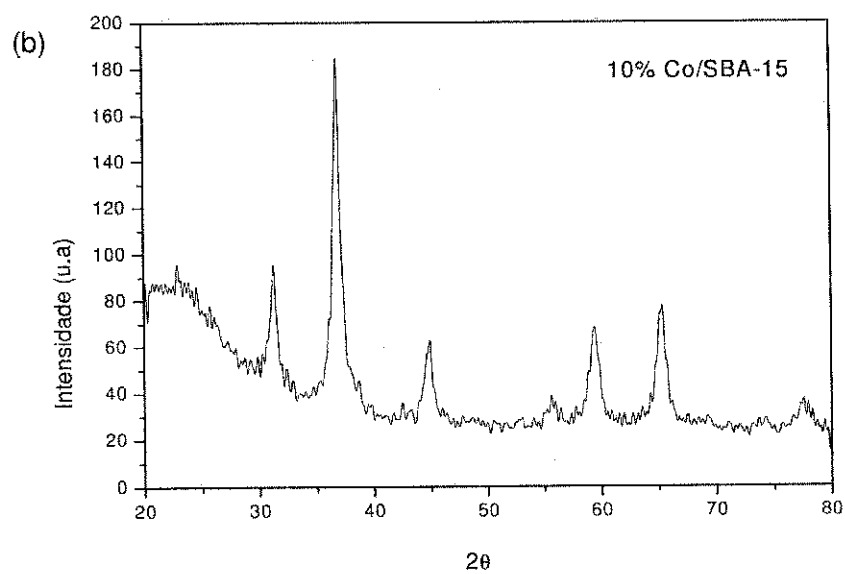
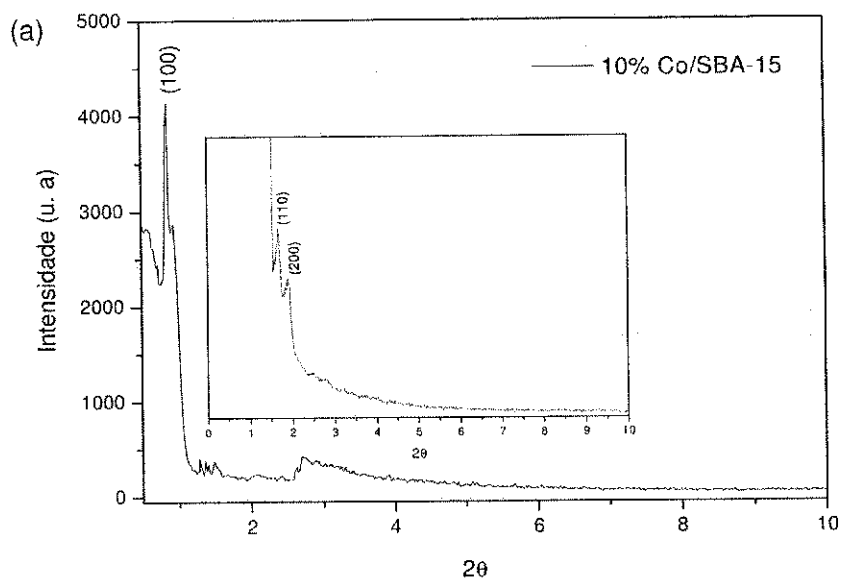
**Tabela 5.** Valores dos ângulos  $2\theta$  e suas respectivas distâncias interplanares para a amostra SBA-15.

Amostra	$2\theta$	h k l	$d_{(hkl)}$ (Å)	$a_0$ (nm)
SBA-15	0,85	1 0 0	103,93	12,00
	1,68	1 1 0	52,58	-
	1,89	2 0 0	46,74	-

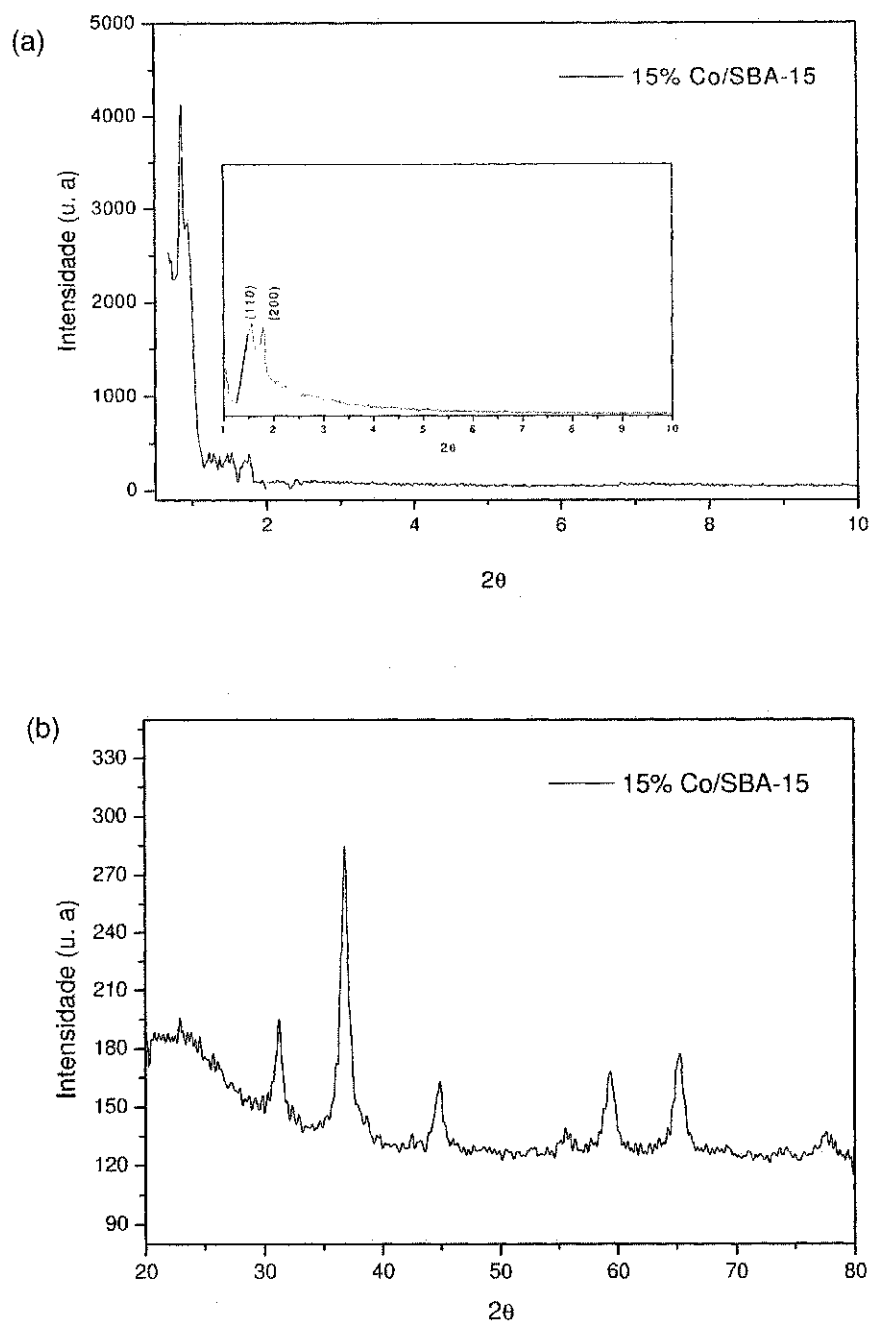
As Figuras 29, 31, 32 e 33 apresentam os difratogramas de raios-X dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto, respectivamente, sobre o suporte SBA-15, após o processo de impregnação e calcinação.



**Figura 29** - Difratogramas dos catalisadores 5% Co/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.

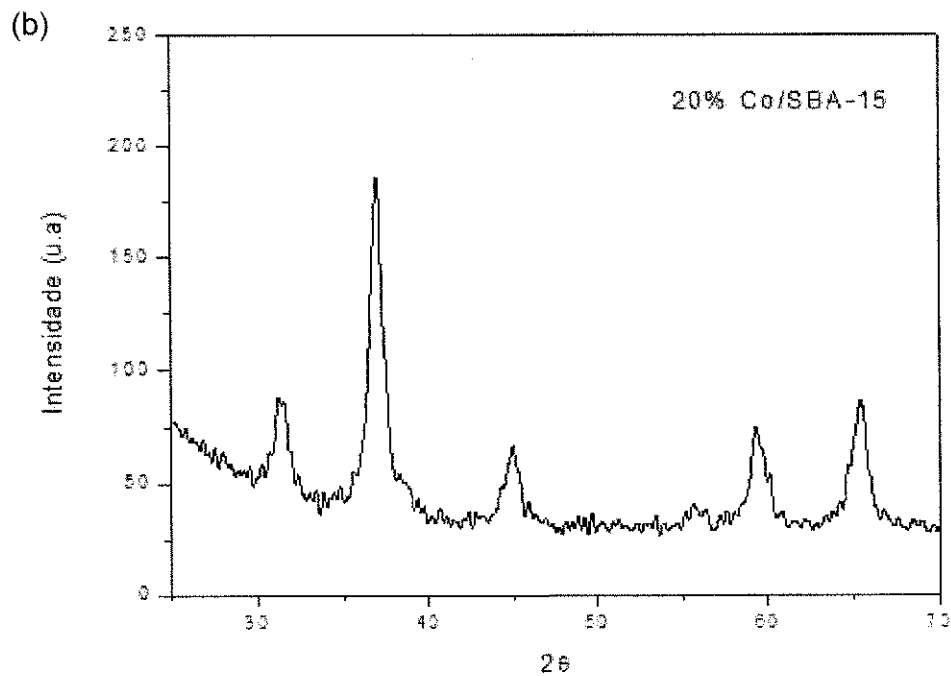
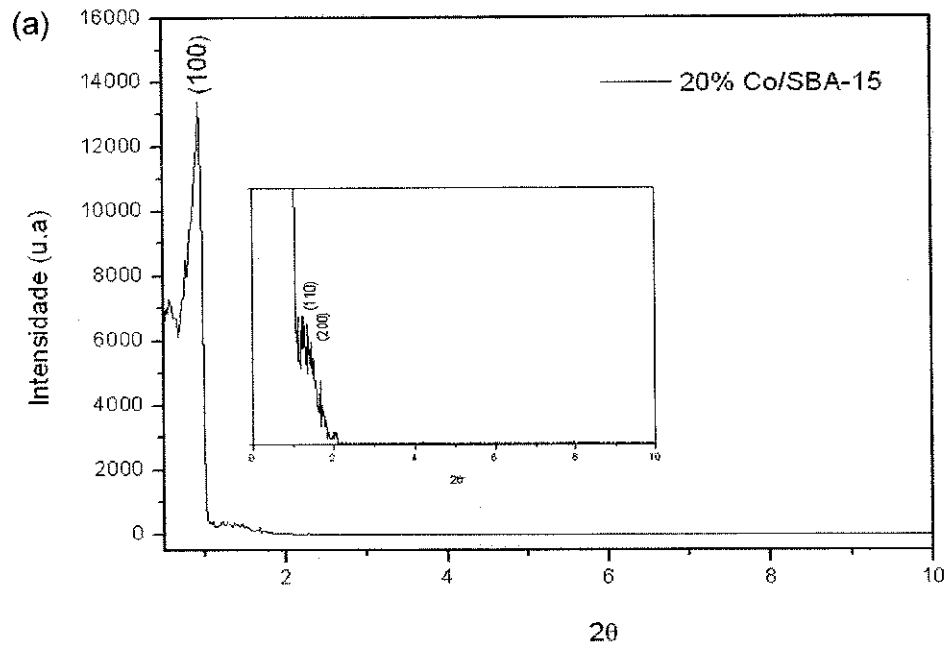


**Figura 30** - Difractogramas dos catalisadores 10% Co/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.



**Figura 31** - Difrátogramas dos catalisadores 15% Co/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.





**Figura 32** - Difractogramas catalisadores 20% Co/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.

Nas amostras de 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto suportados em SBA-15, foi observado a presença dos picos de difração, cujos índices de Miller são (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), indicando que após a impregnação e nova calcinação, não houve alteração da estrutura mesoporosa, mantendo assim o grau de ordenação.

Os picos entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $80^\circ$ , corresponde ao óxido de cobalto formados da decomposição do sal (nitrato de cobalto) sobre a peneira molecular mesoporosa SBA-15, obtidos após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Nas Figuras 29(b), 30(b), 31(b) e 32(b) observa a presença de uma mistura dos óxidos  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . As fases cristalinas dos óxidos de cobalto foram identificadas através das cartas cristalográficas destes óxidos, encontradas na biblioteca do JCPDS (International Centre of Powder Diffracton Standarts). Os picos identificados foram:  $2\theta = 22,50; 31,08; 36,95; 44,85; 59,43; 64,28$ .

**Tabela 6** - Valores dos ângulos  $2\theta$  e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras 5%, 10%, 15% e 20% Co/SBA-15.

Amostras	$2\theta$	hkl	$d_{(hkl)}$ (Å)	$a_0$ (nm)
5% Co/SBA-15	0,86	1 0 0	102,72	11,86
10% Co/SBA-15	0,86	1 0 0	102,72	11,86
15% Co/SBA-15	0,92	1 0 0	96,00	11,10
20% Co/SBA-15	0,93	1 0 0	95,00	11,00

Analisando o dado do parâmetro mesoporoso  $a_0$  do suporte SBA-15 da Tabela 5 e comparando com os dos catalisadores 5%, 10%, 15% e 20% Co/SBA-15 da Tabela 6, pode-se notar que em todos os casos houve um decréscimo no valor de  $a_0$ . Sabendo-se que o valor de  $a_0$  representa a soma do diâmetro do poro e a espessura da parede de sílica, este decréscimo pode ter ocorrido

provavelmente devido à deposição de óxido de cobalto no interior dos poros (COUTINHO, 2006).

#### 4.1.2. Caracterização Química

##### 4.1.2.1. Análise Química por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 7 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, das amostras SBA-15 e dos catalisadores com 5%,10%,15% e 20% de cobalto sobre o suporte após o processo de impregnação e calcinação.

**Tabela 7** - Composição química das amostras SBA-15 e dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte após calcinação.

Componentes	SiO <sub>2</sub> (%)	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Impurezas(%)
SBA-15	99,27	-	0,73
5% Co/SBA-15	92,25	7,01	0,74
10% Co/SBA-15	87,74	11,44	0,81
15% Co/SBA-15	83,21	15,78	1,01
20% Co/SBA-15	70,10	28,3	1,60

É possível observar que as amostras apresentam alto teor de sílica (SiO<sub>2</sub>), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica. Após o processo de impregnação do cobalto na SBA-15 com teores de 5, 10%, 15% e

20% é possível verificar a sua presença através do teor do óxido de cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) presente nas amostras.

Os óxidos com teores inferiores a 1% na composição da peneira molecular mesoporosa SBA-15 são considerados impurezas.

A Tabela 8 mostra os resultados dos valores dos percentuais de cobalto calculados pela estequiometria, obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15 na forma de elemento.

**Tabela 8** - Valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15 na forma de elementos.

<b>Componentes</b>	<b>Co (%)</b>
<b>5%Co/SBA-15</b>	5,02
<b>10%Co/SBA-15</b>	9,50
<b>15% Co/SBA-15</b>	14,60
<b>20%Co/SBA-15</b>	20,10

A partir dos resultados da Tabela 8 verificam-se os teores de cobalto na forma de elementos apresentaram valores aproximados dos pretendidos (5%, 10%, 15% e 20%), indicando a eficiência do processo de impregnação realizado.

#### **4.4 Redução à Temperatura Programada (RTP)**

A Figura 33 mostra os perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores que foram avaliados na reação de Fischer Tropsch, com

15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15 sobre o suporte SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.

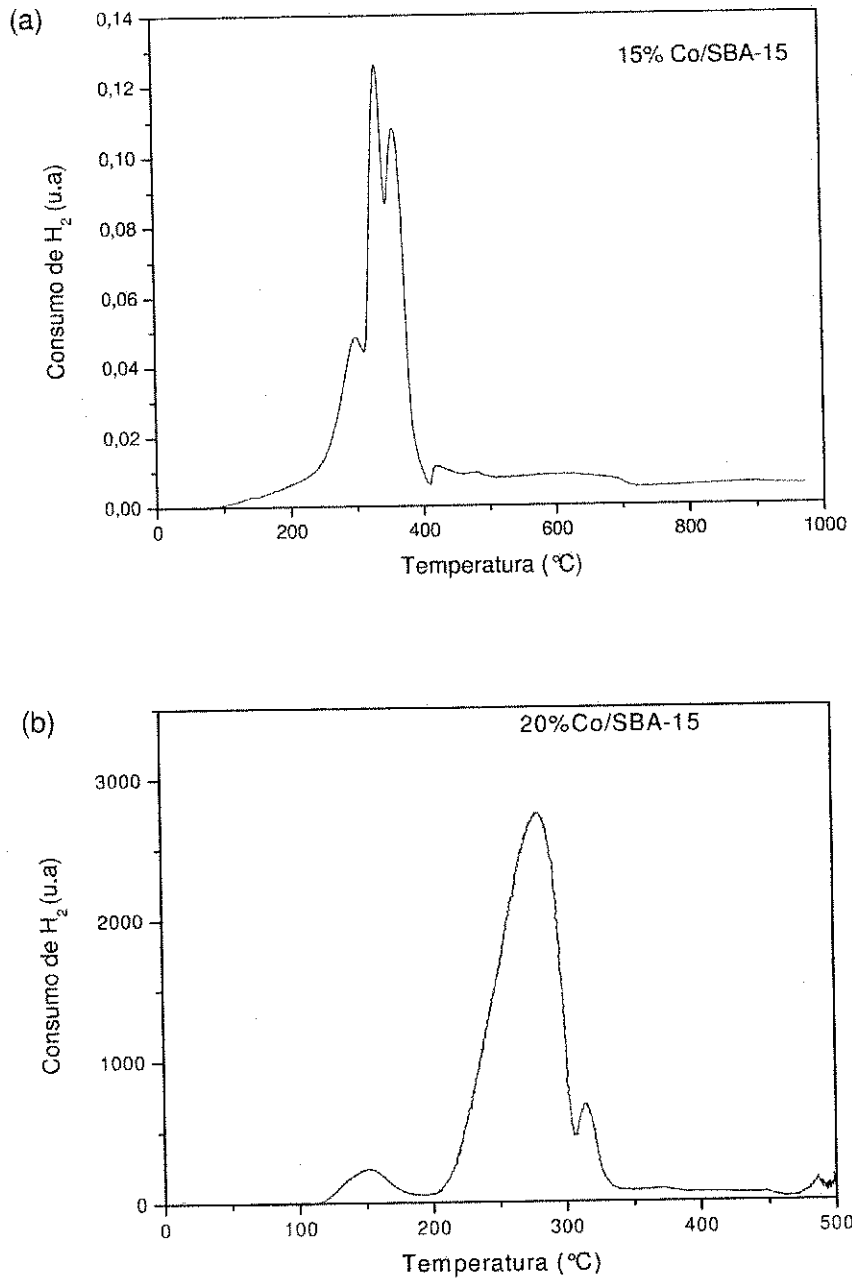


Figura 33. Perfis de RTP dos catalisadores: a) 15% Co/SBA-15 e b) 20% Co/SBA-15.

Analisando o perfil de RTP do catalisador 15% Co/SBA-15 verifica-se que, este catalisador apresentou picos de redução localizados aproximadamente em 291 °C e 335 – 360 °C, indicando a existência de diferentes espécies de cobalto reduzidas. O pico localizado na temperatura de 297 °C pode ser atribuído à primeira etapa de redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e ( $\text{Co}^{3+} \Rightarrow \text{Co}^{2+}$ ). O pico localizado aproximadamente em 335 – 360 °C está relacionado à redução da espécie intermediária ( $\text{Co}^{2+} \Rightarrow \text{Co}^0$ ).

Analisando o perfil de RPT do catalisador 20% Co/SBA-15 convencional verifica-se que, este catalisador apresentou picos de redução localizados aproximadamente em 149°, 281°C e 316°C, indicando a existência de diferentes espécies de cobalto reduzidas. Os picos localizados nas temperaturas de 149°C e 281°C podem ser atribuídos à redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em duas fases ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{CoO} \Rightarrow \text{Co}^0$ ) (XIONG, *et al.*, 2009; GONZALES, *et al.*, 2009; MARTINEZ *et al.*, 2003). O pico localizado aproximadamente em 316°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; GONZALES, *et al.*, 2009).

### **4.1.3. Caracterização Textural**

#### **4.1.3.1. Adsorção Física de $\text{N}_2$**

As Figuras 34 e 35 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a -196 °C referente às amostras de SBA-15 e dos catalisadores, SBA-15, 5% Co/SBA-15, 10% Co/SBA-15, 15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15.

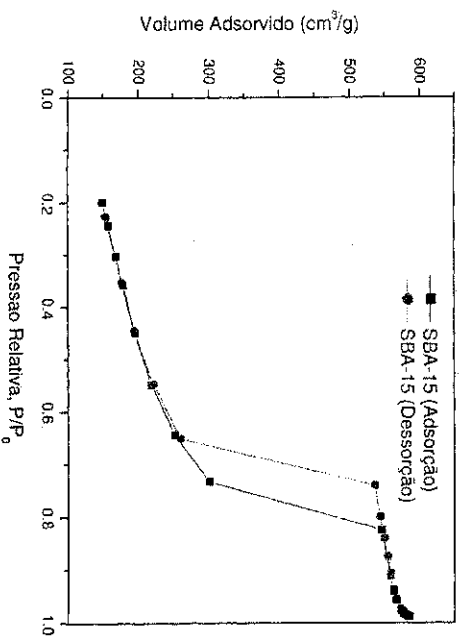
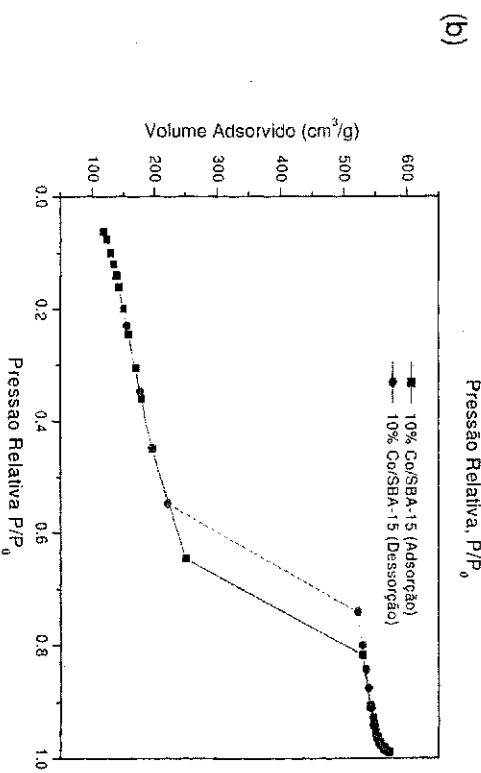
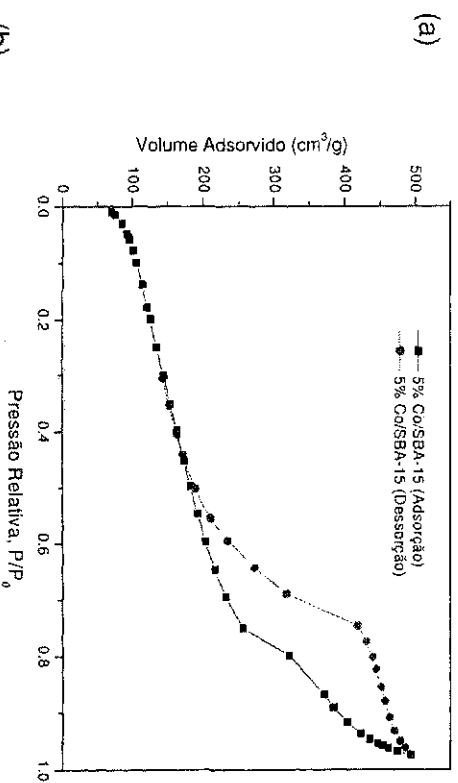
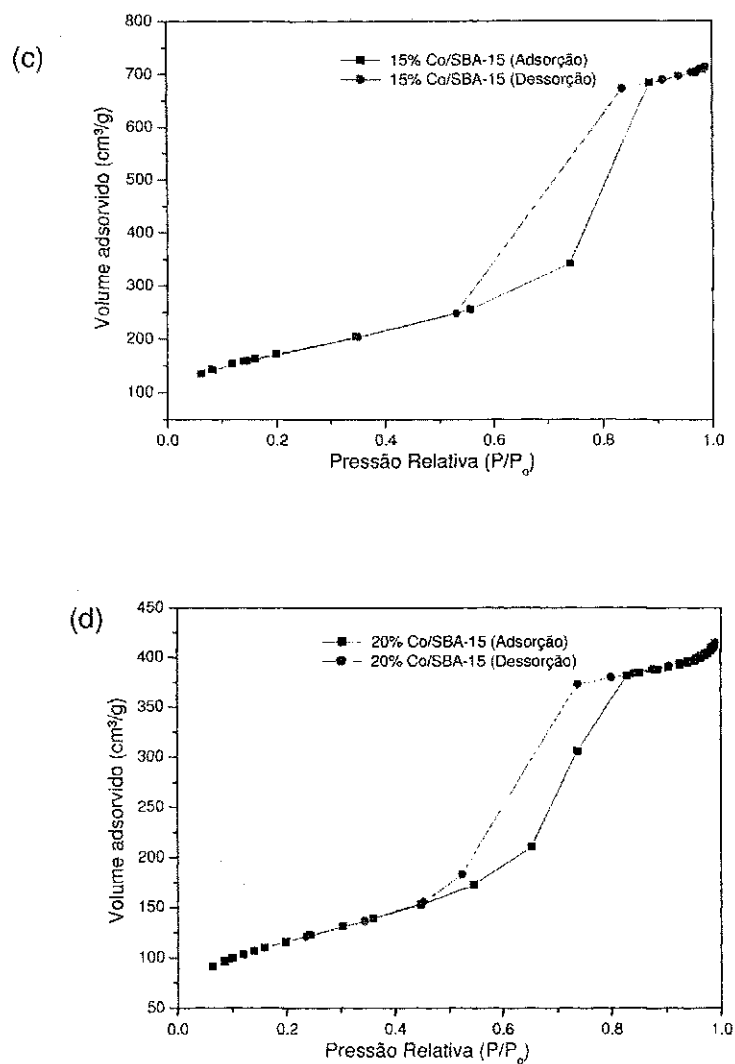


Figura 34 - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da amostra de SBA-15.





**Figura 35** - Isothermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  dos catalisadores: (a) 5% Co/SBA-15, (b) 10% Co/SBA-15, (c) 15% Co/SBA-15 e (d) 20% Co/SBA-15.

As isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  são do Tipo IV, relativas a materiais mesoporosos (LEOFANTI et al., 1998). Duas regiões podem ser distinguidas: a primeira, dada a baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,2$ ) corresponde à adsorção de  $N_2$  na monocamada; a segunda inflexão dada entre  $P/P_0 = 0,5 - 1,0$  ocorre a condensação capilar característico de materiais



mesoporosos. As curvas de dessorção para SBA-15 (Figura 34) e para os catalisadores 5% Co/SBA-15 (Figura 35a), 10% Co/SBA-15 (Figura 35b), 15% Co/SBA-15 (Figura 35c) e 20% Co/SBA-15 (Figura 35d) apresentaram *loop* de histerese do tipo H2 a pressões parciais ( $P/P_0$ ) entre 0,5 – 1,0. Segundo a IUPAC, as histereses encontradas, características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanhos uniformes. Verifica-se que a impregnação do Co sobre o suporte não modifica o *loop* de histerese, mostrando que a incorporação do metal sobre suporte foi homogêneo, mantendo assim a estrutura mesoporosa.

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

A Tabela 9 apresenta os resultados calculados a partir das isotermas, volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, das amostras de SBA-15 e dos catalisadores 5% Co/SBA-15, 10% Co/SBA-15, 15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15.

**Tabela 9** - Análise textural das amostras de SBA-15 e dos catalisadores 5% Co/SBA-15, 10% Co/SBA-15, 15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15.

Amostra	<sup>a</sup> S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	<sup>b</sup> D <sub>p</sub> (nm)	<sup>c</sup> V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	<sup>d</sup> e (nm)
SBA-15	641	7,10	0,79	4,6
5% Co/SBA-15	450	6,25	0,78	5,0
10% Co/SBA-15	441	6,64	0,75	4,5
15% Co/SBA-15	420	6,70	0,78	4,4
20% Co/SBA-15	418	6,83	0,73	4,2

<sup>a</sup>S<sub>BET</sub>: área calculada pelo método de BET

<sup>b</sup>D<sub>p</sub>: Diâmetro de poro

<sup>c</sup>V<sub>p</sub>: Volume total de poros

<sup>d</sup>e: espessura da parede

Como mostra a Tabela 9 a peneira molecular mesoporosa SBA-15, apresentou volume de poro  $0,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Através do método BET foi observado que a amostra apresentou área superficial  $641 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, verifica-se que os valores para  $S_{BET}$ ,  $V_P^{\text{micro}}$ ,  $V_P^{\text{meso}}$ ,  $V_P^{\text{total}}$ , são condizentes com os valores reportados na literatura para a peneira molecular SBA-15 (COUTINHO, 2006).

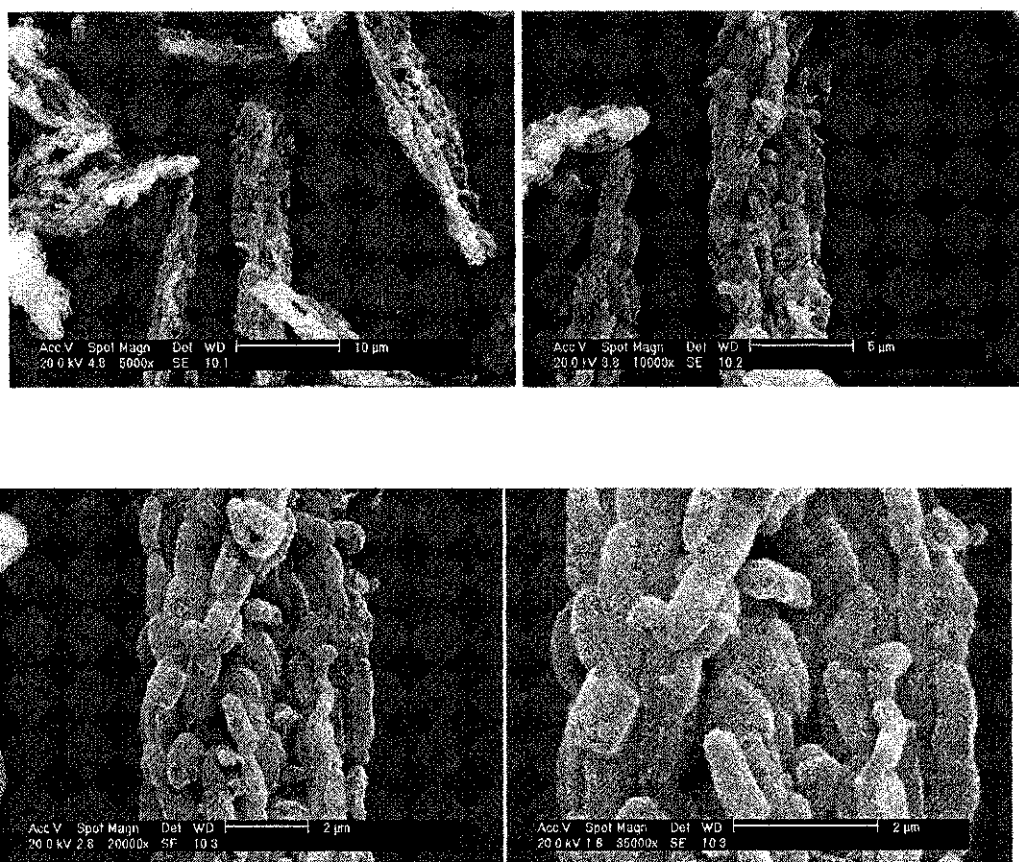
Na amostra 5% Co/SBA-15 foi observado o maior valor de área de superfície, indicando a ocorrência da integridade da estrutura cristalina e de uma menor possibilidade de entupimento e bloqueio de poros causado por espécies não estruturais. Conforme RODRIGUES (2011), esse fato pode ser decorrente de partículas de óxido de cobalto estarem bem dispersas sobre as superfícies externas do suporte, por outro lado verificou-se que as amostras de 10% Co/SBA-15, 15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15 apresentaram menor valor de área de superfície provavelmente isto pode ter ocorrido por uma maior concentração de partículas de óxido de cobalto sobre a superfície externa. (RODRIGUES, 2011; GONZALES et al., 2009).

Verificou-se que os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) e de volume de poros foram reduzidos, uma vez que o cobalto foi impregnado. Um dos principais motivos desta diminuição é o bloqueio de poros do suporte pelos óxidos de cobalto formado pela decomposição dos sais impregnados (MOHAMED; ALLI; EISSA, 2005; SOUSA, 2009).

#### 4.1.4. Caracterização Morfológica

##### 4.1.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 36 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diferentes resoluções da SBA-15.



**Figura 36** - Imagens obtidas por MEV para a peneira molecular SBA-15.

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objetivo de observar a morfologia dos materiais nanoestruturados sintetizados.

Através das micrografias da SBA-15 com ampliação de 2500x, 10000x, 20000x e 35000x, observa-se nas amostras que fibras de sílica com dimensões micrométricas são formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas. Em todos os casos foram observadas fibras não uniformes, dando o aspecto de “colares de contas entrelaçados” estruturas similares as encontradas na literatura (STUCK, 2003; KATIYAR et al., 2006; ANUNZIATA et al., 2007; ARAUJO et al., 2009; YU et al., 2009). A partir das imagens de Microscopia, calculou-se o tamanho das partículas da peneira molecular SBA-15, no qual variou entre 1 a 2 $\mu$ m, valores correspondentes ao da literatura (ANUNZIATA, 2007; YU, 2009).

#### 4.2. Avaliação catalítica

A Tabela 10 indica as seletividades a metano ( $C_1$ ), etano ( $C_2$ ), propano ( $C_3$ ), butano ( $C_4$ ) e hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  formados para o catalisador 15% formados no tempo de 4h e 8h e para o catalisador 20% Co/SBA-15 no tempo de 7h, 7,5h e 8 h. Foi utilizado um reator leito de lama, temperatura de 240°C e pressão de 20 bar.

**Tabela 10** - Seletividade a hidrocarbonetos leves ( $C_1$ - $C_4$ ) e hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  para os catalisadores 5% Co/SBA-15, 10% Co/SBA-15, 15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15 em um reator de leito de lama, temperatura de 240°C e pressão de 20 bar.

Catalisador	XCO (%)	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	Olefinas	$C_5^+$
15% Co/SBA-15, t = 4h	-	8,8	13,5	18,1	9,6	2,2	47,8
15% Co/SBA-15, t = 8h	40	7,0	9,9	1,9	9,8	17,5	53,9
20% Co/SBA-15, t = 7h	36,0	16,3	10,8	10,7	0,06	3,3	58,8
20% Co/SBA-15, t = 7,5h	37,0	13,9	9,0	8,8	0,3	4,3	63,8
20% Co/SBA-15, t = 8h	39,5	12,5	11,8	4,6	0,3	2,8	68,0

Analisando os dados da Tabela 10, dentro das condições de reação estudada, verificou-se que os catalisadores Co/SBA-15 apresentaram elevada seletividade para hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  bem como alta conversão do gás de síntese. O catalisador 20% Co/SBA-15 apresentou seletividade para hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  e conversão do gás de síntese em torno de 68,0% e 39,5% respectivamente, este resultado é superior a seletividade e conversão apresentada pelo catalisador 15% Co/SBA-15 em torno de 53,9% e 40% respectivamente, após 8 horas de reação. Estes resultados podem indicar que o catalisador 20% Co/SBA-15 apresentou uma redução dos óxidos de cobalto  $Co_2O_3$  mais eficiente se comparado ao catalisador 20% Co/SBA-15, bem como um melhor grau de dispersão das partículas de cobalto. Isto também pode ser atribuído devido a o maior teor de cobalto utilizado para este catalisador.

RODRIGUES, 2011 estudou a SFT utilizado reator leito de lama, temperatura de 240°C, pressão de 20 bar e catalisador de cobalto com teores metálico de 10%, 15 % e 20%, a seletividade para a faixa  $C_5^+$  para os catalisadores foi muito maior que para outras faixas de hidrocarbonetos.

Segundo RODRIGUES, 2011 a concentração de metal no catalisador também exerce grande influencia na distribuição de hidrocarbonetos líquidos. Foi observado que a seletividade na fração entre  $C_5$  a  $C_{12}$  é favorecida por uma maior concentração de cobalto. Os melhores resultados de conversão de CO foram obtidos com catalisadores contendo 20% de cobalto, indicando que altos teores do metal levam a maiores atividades, o que pode ser atribuído ao aumento do numero de sítios ativos (RODRIGUES, 2011).

Estes resultados mostram que os catalisadores em estudo apresentaram seletividades para hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  superior aos valores de seletividade para catalisadores comerciais suportados em sílica relatados pela literatura (XIONG, et al., 2009, KODAKHOV et al, 2003; CAI; LI, 2008; PRIETO et al., 2009). Isto pode ter sido favorecido pela escolha adequada do suporte e pelo teor de metal depositado no suporte.

## 5. CONCLUSÕES

Através da Difração de Raios-X, foi possível verificar que a síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15 foi efetiva na obtenção do material desejado, que apresentou pico característico da peneira molecular SBA-15.

Nas amostras de 5%, 10%, 15 e 20% de cobalto suportados em SBA-15, foi observado a presença dos picos de difração, característico de materiais mesoporosos, indicando que após a impregnação e nova calcinação, não houve alteração da estrutura mesoporosa, mantendo-se assim o grau de ordenação.

Verificou-se que a peneira molecular SBA-15 apresenta alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), visto que, sua estrutura apresenta apenas sílica e que o método de impregnação utilizado foi eficiente, pois as amostras com 5%, 10%, 15% e 20% de Co, apresentaram teores próximos aos valores nominais.

Diante dos resultados de adsorção física de  $\text{N}_2$ , as isotermas de adsorção – dessorção para os todos os catalisadores (Co/SBA-15) foram do tipo IV com histerese do tipo H2 correspondente a materiais mesoporosos.

Os valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e de volume total de poros ( $V_{\text{P}}^{\text{total}}$ ) reduziram à medida que os teores de metal impregnado aumentaram, devido ao bloqueio de poros do suporte pelos óxidos de cobalto formado pela decomposição dos sais impregnados.

Através do MEV foi observada a morfologia dos materiais nanoestruturados sintetizados que se apresentaram na forma de fibras de sílica com dimensões micrométricas formados a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas.

Os catalisadores 15% e 20% Co/SBA-15 apresentaram alta conversão a CO, alta seletividade a hidrocarbonetos líquidos na faixa de  $\text{C}_5^+$  na temperatura de  $240^\circ\text{C}$  e baixa seletividade a metano.

Por fim, pode-se concluir que os catalisadores suportados na peneira molecular mesoporosa SBA-15 contendo cobalto apresentam um potencial de aplicação à Síntese de Fischer-Tropsch significativo.

## SUGESTÕES

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

- i) Estudar outro suporte, por exemplo MCM-41, nas mesmas condições de reação de Fischer-Tropsch utilizada.
- ii) Variar o tempo de envelhecimento da síntese da peneira molecular SBA-15.
- iii) Obter a modelagem dos resultados obtidos com o reator Slurry.
- iv) Estudar a redutibilidade dos catalisadores.

**REFERÊNCIAS**

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

ALMEIDA, E.L.F. **Uma Análise Econômica do Processo de Inovação na Tecnologia GTL**. Rio de Janeiro, IE-UFRJ, 2002(Relatório 2).

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

AL-SHALCHI, W. **Gas to liquids technology**. Baghdad, Iraq, p. 69 - 76, 2006.

ANUNZIATA, O.A.; BELTRAMONE, A.R.; MARTÍNEZ, M. L.; BELON, L.L. **Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials**. Journal of Colloid and Interface Science v. 315, p. 184–190, 2007.

ARAÚJO, A.S.; QUINTELLA, S.A.; COUTINHO, A.C. S.L.S. **Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials**. Adsorption, v. 15, p. 306–311, 2009.

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



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.

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

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 Materials, v.111, p 455-462, 2008.

CHANDRASEKAR, G.; SON, W-J.; AHN, W-S. **Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO<sub>2</sub> adsorption.** J Porous Mater, v. 16, p. 545 - 549, 2009.

CHAREONPANICH, M.; NANTA-NGERN, A.; LIMTRAKUL, J. **Short-period synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 using ultrasonic technique.** Materials Letters, v 61, p. 5153 - 5156, 2007.

CLARKE, S. C., *Managing The Molecule – Refining in the Next Millennium*, 2000.

CIESLA, U., SCHUTH, F. **Ordered Mesoporous Materials.** Materials Microporous Mesoporous. v. 27, p. 131- 149, 1999.

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

CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis.** Chemical Reviews , v.97, p. 2373 - 2420, 1997.

COUTINHO, A.C.S.L.S. **Hidrodessulfurização de Tiofeno sobre Materiais Nanoestruturados contendo Cobalto e Molibdênio.** Natal, UFRN, Tese de doutorado, 2006.

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

DIJK, H. A. J. V. **The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing.** Technische Universiteit Eindhoven. 2001.

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

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, v. 189, p. 185 - 190, 1999.

DRY, M. E. **The Sasol Fischer-Tropsch processes.** Applied industrial catalysis, v. 2, p. 167-213. 1983.

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

FEIO, L.S.F.; HORI, C.E.; MATTOS, L.V.; ZANCHET, D.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C. **Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 348, p. 183-192, 2008.

FENELONOV, V. B., ROMANNIKOV, V. N., DEREVYANKIV, A. Y. **Mesopore size and surface área calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorsion 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 American Chemistry Society, v. 119, p. 3596-3610, 1997.

FURTADO, J.L.B. Desenvolvimento de um novo catalisador monolítico à base de nanofibras de carbono para a produção de combustíveis limpos através da síntese de Fischer-Tropsch. São José dos Campos, INPE, 2009, Tese de doutorado.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitos :características propriedade y aplicaciones industriales.**Caracas: Innovación Tecnologia, 1990.

GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. **Sol-gel preparation of supported metal catalysts.** Catalysis Today, v.35, p.293-298, 1997.

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.

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

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

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.

JULLAPHAN, O.; WITON, T.; CHAREONPANICH, M. **Synthesis of mixed-phase uniformly infiltrated SBA-3-like in SBA-15 bimodal mesoporous silica from rice husk ash.** Materials Letters, v. 63, p. 1303-1306, 2009.

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

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

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

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

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.** *Nature*, v. 359, p. 710-712, 1992.

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

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; SHARMA, L.D.; DHAR, G. M.; RAO, K.S. R. **Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities.** *Applied Catalysis*, v. 305, p. 123-129, 2006.

LAAN, G. P. V.; BEENACKERS, A. A. C. M., **Hydrocarbon Selectivity Model for the Gas–Solid Fischer–Tropsch Synthesis on Precipitated Iron Catalysts** *Ind. Engineering Chemistry Review*, v. 38, p. 1277, 1999.

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

LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese da peneira molecular SBA-15 utilizando casca de arroz como fonte de sílica.** *Anais do 8º Encontro de Catálise*, Natal – RN, 2010.

LIN, V. S. Y.; LAI, C. S.; JEFTINIJA, S.; JEFTINIJA, D. M. **Patente Americana**, Nº7/563, 451, 2009.

LIRA, E; LÓPEZ, C.M.; OROPEZA, F.; BARTOLINI, M.; ALVAREZ, J.; GOLDWASSER, M.; LINARES, F.L.; LAMONIER, J.F.; ZURITA, M.J.P. **HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis:**

**Pretreatment, cobalt loading and particle size effects.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 281, p. 146-153, 2008.

LIU, S.; GUJAR, A.C.; THOMAS, P.; TOGHIANI, H.; WHITE, M.G. **Synthesis of gasoline-range hydrocarbons over Mo/HZSM-5 catalysts** Applied Catalysis A: General, v. 357, p. 18-25, 2009.

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

LUO, M.; DAVIS, B.H. **Fischer–Tropsch synthesis: Group II alkali-earth metal promoted catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 246, p. 171-181, 2003.

LUZ, A.B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, 1995.

MARTÍNEZ, A.; ROLLÁN, J.; ARRIBAS, M. A.; CERQUEIRA, H. S.; COSTA, A. F.; AGUIAR, E. F. S. **A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO<sub>2</sub>-zeolite Fischer–Tropsch catalysts.** Journal of Catalysis, v. 249, p.162-173, 2007.

MASCARENHAS, A. J. S; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moleculares por seu Tamanho.** In:Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola:Peneiras Moleculares, 2001.

MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E.F.; **Verified syntheses of mesoporous materials.** Microporous and Mesoporous Materials, v.125, p.170- 223, 2009.

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.

OUKACI, R., Overview of the current status of Fischer-Tropsch technology, 2002.

PANSANGA, K.; LOHITHARN, N.; CHIEN, A.C.Y.; LOTERO, E.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P.; GOODWIN JR, J.G. **Copper-modified alumina as a support for iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 332, p. 130 - 137, 2007.

PEREGO, C.; VILLA, P. **Catalyst preparation methods**. Catalysis Today, v. 34, p. 281-305, 1998.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. **Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub>**. Chemie Ingenieur Technik, v. 42, p. 1162-1174, 1970.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; QUIRINO, M. R; RODRIGUES, M. G. F. **Obtenção da peneira molecular mesoporosa SBA-15 utilizando Métodos Distintos: convencional e microondas**. Anais do 8º Encontro de Catálise, Natal – RN , 2010.

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) destinados a reação de Fischer-Tropsch. Campina Grande, UFCG, 2011, Dissertação de Mestrado.

ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. **Synthesis of mesoporous molecular sieves**. Studies in Surface Science and catalysis, v. 157, p. 91 - 110, 2005.

SAYARI, A. **Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications**. Studies in Surface Science Catalysis, v. 102, p. 1- 32, 1996.

SHAH, P; RAMASWAMY, V. **Termal stability of mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An in situ HTXRD study**. Microporous Mesoporous Materials, v. 114, p. 270- 275, 2008

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 strutures**. Chemical Reviews, v. 102. p. 4093 - 4138, 2002.

SOUSA, A. **Materiais Mesoporosos Ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. Belo Horizonte, CDTN, 2006, Dissertação de mestrado.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. Campina Grande, UFCG, 2009, Tese de doutorado.

SOUSA, B. V.; Yoshioka, C.; Cardoso, D.; Rodrigues, M. G. F. **Preparação e caracterização dos catalisadores (Co/MCM-41) destinados a síntese de Fischer-Tropsch**. XV Congresso Argentino de Catalisis / 4º Congresso do Mercosur, La Plata, Argentina, 2007.

SOUZA, K. C. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Sílica Mesoporosa com Partículas Magnéticas para Dispositivos de Liberação Controlada de Fármacos**. Belo Horizonte, CDTN, 2007, Dissertação de mestrado.



STUCK, G. D.; **United States Patent N° 6.592.764 B1. 2003.**

TAVASOLI, A.; TRÉPANIER, M.; MALEK ABBASLOU, R.M.; DALAI, A.K.; ABATZOGLOU, N. **Fischer–Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts supported on carbon nanotubes.** Fuel Processing Technology, v. 90, p. 1486 - 1494, 2009.

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

VOSS, D. **Hitting the natural gas.** Technology review, 2002.

WAN, H.; WU, B.; ZHANG, C.; XIANG, H.; LI, Y. **Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 283, p. 33 - 42, 2008.

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

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.

YAGI, F.; KANAI, R.; WAKAMATSU, S.; KAJIYAMA, R.; SUEHIRO, Y.; SHIMURA, M. **Development of synthesis gas production catalyst and process.** Catalysis Today, v. 104, p. 2 - 8, 2005.

YAMAKAWA, C.K.; GOMES, E.L.; CARDOSO, D. **Efeito da adição do mesitileno na síntese da peneira molecular mesoporosa Si-MCM-41.** VI COBEQ, 2005.

YANAGISAWA, T., SHIMIZU, T., KURODA, K., KATO, C. **The preparation of alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their conversion to microporous materials.** *Bull. Chemical Society Japan*. v 63, p. 988 - 992, 1990.

YOU, E. **Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15.** UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS AMHERST, Tese de Doutorado, 2007.

YU, Z.; BORG, O.; CHEN, D.; ENGER, B. C.; FROSETH, V.; RYTTER, E.; WIGUM, H.; HOLMENA, A. **Carbon nanofiber supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis with high activity and selectivity.** *Catalysis Letters*, v. 109, p. 43-47, 2006.

YU,H; ZHAI, Q-Z. **Mesoporous SBA-15 molecular sieve as a carrier for controlled release of nimodipine.** *Microporous and Mesoporous Materials* v. 123, p 298-305, 2009.

ZHAO, D., FENG, J., HUO,Q; MELOSH,N; FREDRICKSON.G.H, CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D.**Triblock copolymer Syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores.** *Science*. v. 279, p. 548-552, 1998a.

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 silica structures.** *J. Am. Chem. Soc.* v. 120, p. 6024-6036, 1998b.

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

ZHU, S; ZHOU, H; HIBINO, M; HONMA, I; ICHIHARA, M. **Characterization of dependence on temperature of the formation of carbon film on the internal surfaces of SBA-15 silica.** Materials Chemistry and Physics. v. 88, p. 202-206, 2004.

## 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:

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

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:

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