



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

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES Co/Ru SUPORTADOS NA ZEÓLITA
MCM-22 DESTINADOS A APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Wellington Siqueira Lima

Campina Grande - PB

2015

WELLINGTON SIQUEIRA LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES Co/Ru SUPORTADOS NA ZEÓLITA
MCM-22 DESTINADOS A APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

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

Área de concentração: Fenômenos de superfície e reações

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

Campina Grande - PB

2015

WELLINGTON SIQUEIRA LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES Co/Ru SUPORTADOS NA ZEÓLITA
MCM-22 DESTINADOS A APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

TESE APROVADA EM: ____/____/____

EXAMINADORES:

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

Pesquisador Dr. Romulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo

Prof.^a Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador Interno

Pesquisadora Dr.^a Antonielly dos Santos Barbosa
Examinadora Interna

Prof. Dr. José Nilton Silva
Examinador Externo

Campina Grande – PB

2015

DEDICATÓRIA

Aos meus pais pelos ensinamentos que levarei até os últimos dias da minha vida. A minha amada esposa Daniele Sandrine por sempre estar ao meu lado em todos os momentos. Só Deus para recompensar tamanho amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo o que sou, pela minha família e sua tamanha misericórdia, só Ele é digno de honra e glória.

A minha esposa Daniele Sandrine Silva Feitosa por todo amor, paciência e cumplicidade.

Aos meus pais, Antônio Ferreira, Maria do Socorro Siqueira e minha querida irmã Fernanda Siqueira por todo amor e por sempre acreditarem em mim.

A minha orientadora Meiry Gláucia Freire Rodrigues pelas oportunidades, confiança e tantos anos de trabalho juntos.

Ao Professor Fabiano André Narciso Fernandes e Márcia Gabriely pela realização dos testes catalíticos na Universidade Federal do Ceará.

Aos meus amigos do LABNOV pela dedicação e paciência nas horas de dificuldade. Em especial aos amigos: Paulo, Marcílio, Everton, Vanderley, Mariaugusta e Liliane.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais - UFCG, pela realização das análises de EDX e MEV.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFCG, pela contribuição na minha formação.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial a Maricé pela ajuda e profissionalismo.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado. À PETROBRAS pelo apoio financeiro.

A Todos que direta ou indiretamente contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

RESUMO

Nos últimos anos, o processo de conversão de gás natural para líquidos (GTL) via síntese de Fischer-Tropsch (SFT) recebeu interesse renovado por motivos que vão desde as vastas reservas de gás natural à excelente qualidade dos combustíveis sintéticos produzidos através desse processo. Por este motivo, se faz necessário a busca por novos catalisadores que possibilitem um aumento da seletividade a produtos de maior valor agregado na reação de Fischer-Tropsch. Sendo assim, este trabalho teve como objetivos: a preparação e caracterização do suporte zeolítico MCM-22 através do método hidrotérmico estático, numa primeira etapa. A segunda parte deste trabalho consistiu na preparação dos catalisadores a base de cobalto e rutênio como promotor da reação, obtidos por impregnação úmida e suportados na zeólita MCM-22. Por fim, avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos de cadeia longa C_{5+} . Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de: Difração de Raios X, Espectroscopia Dispersiva de Raios X, Adsorção Física de N_2 , Redução a Temperatura Programada e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os testes catalíticos foram conduzidos à temperatura fixa de 240 °C, variando as pressões entre 10 e 20 bar e a alimentação H_2/CO entre 1-2, em um reator leito de lama durante um período de 6 h. Os resultados mostraram ser possível obter a zeólita MCM-22 em 7, 8, 9 e 10 dias de síntese com elevada cristalinidade e áreas superficiais. Os materiais obtidos com diferentes dias de síntese serviram de suportes para os catalisadores 20%Co0,5%RuMCM-22(7D), 20%Co0,5%RuMCM-22(8D) 20%Co0,5%RuMCM-22(9D) e 20%Co0,5%RuMCM-22(10D). Após aplicação na reação de Fischer-Tropsch, estes catalisadores apresentaram alta seletividades a formação de hidrocarbonetos C_{5+} , o que sugere um alto potencial da zeólita MCM-22 como suporte catalítico desta reação.

Palavras-Chave: MCM-22, síntese de Fischer-Tropsch, Cobalto e Rutênio.

ABSTRACT

In recent years, the natural gas conversion to liquids (GTL) via Fischer-Tropsch synthesis (FTS) has received renewed interest for reasons ranging from the vast reserves of natural gas to the excellent quality of synthetic fuels produced by this process. For this reason, if the search is necessary for new catalysts that enable an increase in selectivity to higher value-added products in the Fischer-Tropsch reaction. Thus, this study aimed to: the preparation and characterization of zeolite support MCM-22 through the static hydrothermal method, a first step. The second part of this work consisted in the preparation of the cobalt-based catalysts and ruthenium as a promoter of the reaction, obtained by wet impregnation and supported on MCM-22 zeolite. Finally, to assess the performance of catalysts in the Fischer-Tropsch reaction for the production of long chain C_{5+} hydrocarbons. The catalysts were characterized by techniques: X-ray diffraction, X-ray dispersive spectroscopy, N_2 adsorption of Physics, Temperature Programmed Reduction and Transmission Electron Microscopy. The catalytic tests were conducted at a fixed temperature of 240 °C, pressures ranging between 10 and 20 bar and a H_2/CO feed between 1-2, in a slurry bed reactor for a period of 6h. The results proved possible to obtain MCM-22 zeolite 7, 8, 9 and 10 days of synthesis with high crystallinity and surface areas. The materials obtained with different days synthesis served as supports for catalysts 20%Co0,5%RuMCM-22(7D), 20%Co0,5%RuMCM-22(8D) 20%Co0,5%RuMCM-22(9D) e 20%Co0,5%RuMCM-22(10D). After application of the Fischer-Tropsch reaction, these catalysts showed high selectivity for the formation of C_{5+} hydrocarbons, which suggests a high potential of MCM-22 zeolite as a catalyst support for this reaction.

Keywords: MCM-22, Fischer-Tropsch synthesis, Cobalt and Ruthenium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma planta de Fischer-Tropsch.	15
Figura 2 – Distribuição de produtos teórica em função da probabilidade de crescimento de cadeia α de acordo com a distribuição ASF.	21
Figura 3 – Seletividade de hidrocarbonetos calculada a partir da equação ASF.	22
Figura 4 – Representação esquemática dos três mecanismos básicos da reação de Fischer-Tropsch: a) mecanismo do carbeno, b) mecanismo do hidroxicarbeno e c) mecanismo da inserção de CO.	24
Figura 5 – Reatores típicos da reação de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas: a) reator TFBR (Sasol) e b) reator SPR (Sasol).	30
Figura 6 – Reatores típicos da reação de Fischer-Tropsch a altas temperaturas: a) reator de leito fluidizado (CFB) e b) reator de leito fixo (FFB).	32
Figura 7 – Algumas das diversas estruturas zeolíticas e seus respectivos sistemas de poros.	35
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura da MCM-22.	38
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura da MWW.	39
Figura 10 – Representação esquemática da formação lamelar individual da estrutura MWW.	40
Figura 11 – Metodologia utilizada na preparação do precursor PMCM-22.	42
Figura 12 – Metodologia utilizada na impregnação dos metais Co e Ru sobre o suporte MCM-22.	44
Figura 13 – Etapas do procedimento de calcinação dos catalisadores Co/Ru/MCM-22.	45
Figura 14 – Etapas do procedimento de redução metálica dos catalisadores Co/Ru/MCM-22.	46
Figura 15 – Sistema reacional de Fischer-Tropsch do Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processos (UFC).	47
Figura 14 – Representação do sistema utilizado para reação de Fischer-Tropsch em laboratório.	48
Figura 16 – Imagem do equipamento de análise textural modelo ASAP 2020 (Micromeritics).	52
Figura 17 – Difractogramas das amostras sintetizadas (precursores PMCM-22) com tempo de cristalização de 7, 8, 9 e 10 dias.	56

Figura 18 – Difractogramas das amostras calcinadas (zeólita MCM-22) com tempo de cristalização de 7, 8, 9 e 10 dias.	59
Figura 19 – Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de zeólita MCM-22 com tempos de síntese: a) 7 e 8 dias, b) 9 e 10 dias.....	63
Figura 20 – Imagens da MCM-22 (9D) calcinada com ampliações de a) x1000 e b) x2000.	64
Figura 21 – Imagens da MCM-22 (10D) calcinada com ampliações de a) x2000 e b) x5000.	65
Figura 22 – Difractogramas de raios X dos catalisadores a) 20%Co _{0,5} %RuMCM-22 (7D), b) 20%Co _{0,5} %RuMCM-22 (8D), c) 20%Co _{0,5} %RuMCM-22 (9D) e d) 20%Co _{0,5} %RuMCM-22 (10D).	67
Figura 23 – Difractogramas de raios X dos catalisadores a) 10%Co _{0,5} %RuMCM-22, b) 15%Co _{0,5} %RuMCM-22 e c) 20%Co _{0,5} %RuMCM-22.	68
Figura 24 – Isotermas de adsorção de N ₂ dos catalisadores 20%Co _{0,5} %RuMCM-22 com diferentes tempo de síntese: a) 7 e 8 dias, b) 9 e 10 dias.	71
Figura 25 – Isotermas de adsorção de N ₂ dos catalisadores com 10, 15 e 20%Co _{0,5} %RuMCM-22.	72
Figura 26 – Perfis de RTP dos catalisadores: a) 10%CoMCM-22 b) 10%Co _{0,5} %RuMCM-22, c) 15%Co _{0,5} %RuMCM-22 e d) 20%Co _{0,5} %RuMCM-22..	74
Figura 27 – Imagens obtidas por MET das amostras de 20%Co/MCM-22(7D) e 20%CoMCM-22(8D).	77
Figura 28 – Imagens obtidas por MET das amostras de 20%Co/Ru/MCM-22(7D) e 20%Co/Ru/MCM-22(8D).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais picos característicos das amostras precursoras PMCM-22 (7D) e PMCM-22 (8D).	54
Tabela 2 – Principais picos característicos das amostras precursoras PMCM-22 (9D) e PMCM-22 (10D).	55
Tabela 3 – Principais picos característicos das amostras calcinadas MCM-22 (7D) e MCM-22 (8D).....	57
Tabela 4 – Principais picos característicos das amostras calcinadas MCM-22 (9D) e PMCM-22 (10D).	58
Tabela 5 – Parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios X para as amostras precursoras e calcinadas com tempos de síntese: 7, 8, 9 e 10 dias.	60
Tabela 6 – Análise textural das zeólitas MCM-22 com tempos de síntese 7, 8, 9 e 10 dias.....	61
Tabela 7 – Resultados da análise química dos catalisadores Co/Ru/MCM-22.	69
Tabela 8 – Análise textural dos catalisadores de 20%Co/0,5%Ru suportados em MCM-22 com 7, 8, 9 e 10 dias de cristalização e dos catalisadores com 10, 15 e 20%Co0,5%RuMCM-22.	70
Tabela 9 – Perfil de concentração de hidrocarbonetos dos produtos obtidos utilizando o catalisador Co/Ru/MCM-22.	79

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CFB	Circulating Fluidised Bed - reator de leito circulante
FFB	Fixed Fluidised Bed - reator de leito fixo fluidizado
SFT	Síntese Fischer-Tropsch
GTL	Gas-To- Liquid
FTAT	Fischer-Tropsch a altas temperaturas
FTBT	Fischer-Tropsch a baixas temperaturas
MEV	Microscopia Eletronica de Varredura
RTP	Redução a Temperatura Programada
SPR	Slurry Phase Reactor - reator a leito de lama
MET	Microscopia Eletronica de Transmissão
FBR	Fixed Bed Reactor - reator multi-tubular de leito fixo
WGF	Water Gas Shift - reação de deslocamento do gás d'agua
SASOL	South African Synthetic Oil Limited
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva
GNL	Gás Natural Liquefeito
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. JUSTIFICATIVA	10
3. OBJETIVOS	12
3.1. GERAL	12
3.2. ESPECÍFICOS	12
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
4.1. TECNOLOGIA GTL	13
4.1.1. GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE	16
4.1.2. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	17
4.2. MECANISMO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	20
4.2.1. Mecanismo do Carbeno	23
4.2.2. Mecanismo do Hidroxicarbeno	23
4.2.3. Mecanismo da Inserção de CO	26
4.3. CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH	26
4.4. REATORES DE FISCHER-TROPSCH	29
4.5. SUPORTES CATALÍTICOS PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	32
4.5.1. ZEÓLITAS	34
4.5.2. MCM-22	37
5. MATERIAIS E MÉTODOS	41
5.1. SÍNTESE DO PRECURSOR MCM-22	41
5.2. CALCINAÇÃO DO PRECURSOR PMCM-22	43
5.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES Co/Ru/MCM-22	43
5.4. CALCINAÇÃO	45
5.5. REDUÇÃO DOS CATALISADORES	45
5.6. TESTE CATALÍTICO	46
5.7. CARACTERIZAÇÃO	49
5.7.1. Difração de raios X (DRX)	49
5.7.2. Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	50
5.7.3. Área Superficial Específica	50
5.7.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
5.7.5. Redução a Temperatura Programada (RTP)	53
5.7.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1. Parte I: Material Precursor e Zeolítico (MCM-22)	54
6.1.1. Difração de Raios X	54
6.1.2. Parâmetros Cristalográficos	60
6.1.3. Adsorção Física de N ₂	61
6.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	64
6.2. Parte II: Catalisadores	67
6.2.3. Difração de Raios X	67
6.2.4. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	69
6.2.5. Adsorção Física de N ₂	70
6.2.6. Redução à Temperatura Programada	73
6.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	77
6.2.8. Testes Catalíticos	79
7. CONCLUÇÕES	81
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXOS	96

1. INTRODUÇÃO

A síntese de Fischer-Tropsch é um excelente caminho para converter várias fontes de carbono (por exemplo, carvão, gás natural e biomassa) em combustíveis líquidos e produtos químicos via gás de síntese. Muita atenção tem sido dada a SFT, tanto pela indústria quanto pelo meio acadêmico devido principalmente às variações do preço do petróleo e elevada demanda por combustíveis alternativos mais limpos, além de uma menor dependência global do petróleo para a produção de combustíveis (Shimura, *et al.*, 2014; Fu; Li, 2015).

No entanto, processar fontes de carbono (não petrolíferos) em combustíveis líquidos ou produtos químicos de alto valor agregado ainda é muito difícil. Uma das maneiras encontradas é a produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), por gaseificação, numa primeira etapa, e em seguida, a conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos numa segunda etapa. A transformação do gás de síntese em hidrocarbonetos, também conhecido como a síntese de Fischer-Tropsch, foi relatada pela primeira vez por Franz Fischer e Hans Tropsch, em 1923 (Fischer; Tropsch, 1923; Yagi, F., *et al.*, 2005; Zhang, *et al.*, 2013).

Desde sua criação, a SFT só encontrou alguns nichos de aplicações industriais em países como África do Sul (Sasol) e Malásia (Shell), com acesso limitado ao petróleo bruto, mas está sendo revigorada devido a vários desafios no setor de gás e petróleo. A crescente demanda por uma melhor utilização industrial de gás natural e produtos de baixo valor das refinarias, a variação dos preços do petróleo, a necessidade de combustíveis mais limpos, os números mais elevados de cetano (diesel), e as normas de emissão cada vez mais rigorosas mudaram a atenção da indústria do petróleo para as tecnologias *Gas-to-liquid* (GTL) (Richards, 2006; Prieto, G., *et al.*, 2009).

A hidrogenação do CO (ou SFT) na presença de um catalisador metálico suportado (metal/zeólita) tem sido muito estudada nos últimos anos (Tsakoumisa, *et al.*, 2010; Xiong *et al.*, 2011; Almeida *et al.*, 2011; Fischer, *et al.*, 2013; Takassi *et al.*, 2011). Embora todos os metais do grupo VII exibam alguma atividade na reação de acoplamento entre carbonos durante a hidrogenação de CO, os metais mais ativos para a SFT são o rutênio, ferro, cobalto e níquel. A função metálica é combinada a um suporte, que preferencialmente exiba propriedades de seletividade, elevadas

áreas superficiais, resistência à desativação, tais como os materiais zeolíticos (Calleja, *et al.*, 1995; Richards, 2006; Martínez *et al.*, 2007).

Os catalisadores a base de cobalto são geralmente preferidos em relação aos catalisadores à base de ferro, devido ao seu desempenho superior, uma vez que favorece a formação de cadeias longas n-parafinas, são mais estáveis contra a desativação por água e menos ativos na reação *water-gas-shift* (WGS) (Ravishankar, *et al.*, 2005). As várias pesquisas sobre catalisadores a base de cobalto suportado para SFT levou à formulação de diferentes técnicas de preparação para produzir catalisadores com diferentes desempenhos neste tipo de reação. Neste contexto, os metais nobres têm sido amplamente utilizados como promotores para melhorar a estrutura, dispersão, reducibilidade, seletividade e atividade destes catalisadores. A presença de Ru, em pequenas quantidades, afeta diretamente a reducibilidade e a dispersão do Co, como também aumenta a seletividade a C₅₊, inibe a deposição de carbono e os catalisadores podem ser regenerados a baixa temperatura (Iglesia *et al.*, 1988; Cai; Li, 2008; Cook *et al.*, 2014).

2. JUSTIFICATIVA

Muitas pesquisas têm tido interesse na investigação de peneiras moleculares micro e mesoporosas como suportes na preparação de catalisadores de Co para SFT, visando à melhoria da atividade e seletividade por confinamento das partículas de metal no interior dos canais (Cai; Li, 2008). A maioria destes estudos limitou-se a materiais microporosos convencionais como ZSM-5, zeólita Y, mordenita e a peneira molecular mesoporosa, MCM-41. Assim, a utilização de novos materiais micro e mesoporosos são de fundamental importância para o controle da seletividade da SFT (Ravishankar, *et al.*, 2005).

Ravishankar, *et al.*, 2005 estudaram o uso de peneiras moleculares MCM-22 com diferentes razões de Si/Al como suportes para a preparação de catalisadores de Fischer-Tropsch à base de cobalto. Neste trabalho, verificou-se um papel importante da estrutura da MCM-22, aliada as propriedades das partículas de cobalto, no controle da seletividade a C₅₊ da SFT. Além disso, a zeólita MCM-22 apresenta elevada resistência a desativação por formação de coque, devido principalmente a sua estrutura cristalina do tipo MWW (Laredo, *et al.*, 2013).

Costa, *et al.*, 2007, propuseram a utilização da ITQ-6 e SBA-15 como novos suportes para catalisadores à base de cobalto na reação de Fischer-Tropsch. Eles testaram catalisadores sem promotores (Co/ITQ-6 e Co/SBA-15) e com promotores (Re-Co/ITQ-6, Ru-Co/ITQ-6, Re-Co/SBA-15 e Re-Co/SBA-15), e utilizaram catalisadores suportados em sílica amorfa (SiO₂) como parâmetro de comparação. Particularmente, a zeólita deslaminada ITQ-6 apresentou uma alta dispersão do cobalto, favorecida pela elevada área superficial externa do material. Além disso, o catalisador Ru-Co/ITQ-6 apresentou uma maior atividade quando comparado com o catalisador Ru-Co/SiO₂.

Concepción, *et al.*, 2004, avaliaram o desempenho das zeólitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-6, ambas provenientes do material precursor PMCM-22, como suportes para catalisadores à base de cobalto na reação de síntese de Fischer-Tropsch, comparando os resultados com catalisadores suportados em SiO₂ e MCM-41. Eles verificaram que os catalisadores Co/ITQ-2 e Co/ITQ-6, apresentaram alta seletividade a hidrocarbonetos C₅₊ quando comparados aos catalisadores Co/SiO₂ e Co/MCM-41, sendo atribuído esse desempenho a alta concentração de sítios metálicos presentes nas zeólitas.

Trabalhos recentes realizados por nosso grupo de pesquisa no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) apresentaram resultados promissores na obtenção de catalisadores (Co/peneira molecular e Co/Ru/peneira molecular) via impregnação úmida com aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch. Entre eles, destacam-se os trabalhos desenvolvidos por Lima, L.A., 2011, Rodrigues, J.J., 2011 e Silva, V.J., 2012.

A literatura é bem escassa no que diz respeito à utilização das zeólitas MCM-22 como suportes de catalisadores a base de Co e Ru para Síntese de Fischer-Tropsch. Nesse sentido, esse trabalho propõe sintetizar e aplicar a zeólita MCM-22 como suportes catalíticos de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch, utilizando rutênio como promotor da reação.

3. OBJETIVOS

3.1. GERAL

Desenvolver catalisadores à base de cobalto suportados na zeólita MCM-22, utilizando o metal rutênio como promotor desta reação e aplicá-los na reação de Fischer-Tropsch.

3.2. ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Sintetizar a peneira molecular MCM-22 a partir do método hidrotérmico em sistema estático.
- Investigar as propriedades da zeólita MCM-22 utilizando as técnicas: Difração de raios X (DRX), Análise Química por Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Adsorção Física de Nitrogênio (BET).
- Preparar os catalisadores Co/Ru/MCM-22 por impregnação úmida, utilizando o método de co-impregnação com teores de 10, 15 e 20% de cobalto e 0,5% de rutênio.
- Investigar as propriedades dos catalisadores utilizando as técnicas de: Difração de raios X (DRX), Análise Química por Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Adsorção Física de Nitrogênio (BET), Redução a Temperatura Programada (RTP) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch para obtenção de hidrocarbonetos C₅₊.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. TECNOLOGIA GTL

O gás natural constitui a maior reserva de recursos fósseis. Onze países possuem 75% dos recursos mundiais de gás, com 45% para a Rússia, 28% para o Irã, e 25% para o Qatar. As reservas atuais são estimados em cerca de 175 – 200 Tm³ (T = tera = 10¹²), porém, grande parte desses recursos estão localizados principalmente nas regiões polares ou em área de águas profundas. O gás natural pode ser utilizado como uma fonte de energia (em centrais de energia ou como uma fonte de aquecimento, por exemplo), mas também pode ser transformado em diversos materiais básicos para produtos químicos. No entanto, atualmente, apenas sua conversão em gás de síntese via reforma a vapor, oxidação parcial ou oxidação autotérmica parece ser industrialmente viável. Todas as transformações diretas para, o metanol, o éter dimetílico, o formaldeído, aromáticos ou olefinas ainda não são economicamente viáveis. Esta falta de viabilidade constitui um verdadeiro desafio para o futuro (Fechete *et al.*, 2012).

Com o aumento da população mundial e o desenvolvimento econômico, a demanda por energia também continua a crescer significativamente. Este aumento da demanda também é reforçado pela busca de fontes mais limpas de energia para minimizar o impacto sobre o meio ambiente. A demanda por gás natural provavelmente ultrapassará os outros combustíveis fósseis, devido à sua disponibilidade, acessibilidade, versatilidade e menor impacto ambiental (Wood, *et al.*, 2012). Nesse sentido, o gás natural possui um papel significativo no futuro energético do planeta em substituição ao petróleo (Jung *et al.*, 2012).

Enquanto o mercado de gás natural concentra atenção em gasoduto e gás natural liquefeito (GNL), a tecnologia GTL apresenta uma alternativa atraente para os países produtores de expandirem e diversificarem o mercado de combustíveis. Os processos GTL produzem uma variedade de combustíveis de alta qualidade, particularmente diesel (sem enxofre e com um número de cetano elevado) (Bessel, 1995; Wood, *et al.*, 2012).

A tecnologia GTL é uma rota atraente para a produção de combustíveis líquidos de alta qualidade a partir do gás natural. Nela, o gás natural é convertido em um produto líquido contendo hidrocarbonetos e oxigenados. Existem três tecnologias

básicas: a tecnologia de gás para metanol, a tecnologia de gás para éter dimetílico (DME), e a tecnologia de gás para hidrocarbonetos, mais conhecido como o processo de Fischer-Tropsch (Dijk, *et al.*, 2001).

Os processos de conversão de gás natural em produtos líquidos podem ser divididos em dois tipos: *processos de conversão direta* e *processos de conversão indireta*. Os processos de conversão direta utilizam catalisadores e rotas de síntese específicas para transformar quimicamente as moléculas de metano, o principal constituinte do gás natural, em substâncias mais complexas e de maior peso molecular. Os produtos líquidos que podem ser obtidos incluem os álcoois (principalmente o metanol), as olefinas e os aromáticos (benzeno, tolueno e naftaleno). Entretanto, a alta estabilidade da molécula de metano traz uma série de problemas técnicos para viabilizar as reações químicas envolvidas. Assim, 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. Ao contrário dos processos de conversão direta, a rota indireta é tecnicamente mais fácil. Os processos envolvidos estão bem estudados e já existem diversas plantas piloto e comerciais em operação. O principal processo de conversão indireta é a síntese de Fischer-Tropsch (Dijk, 2001).

Embora a síntese de Fischer-Tropsch esteja no centro da conversão indireta, é na verdade apenas uma pequena parte do processo global. Todo o processo pode ser dividido em três etapas (Dijk, 2001; Costa, *et al.*, 2007; Wood, *et al.*, 2012):

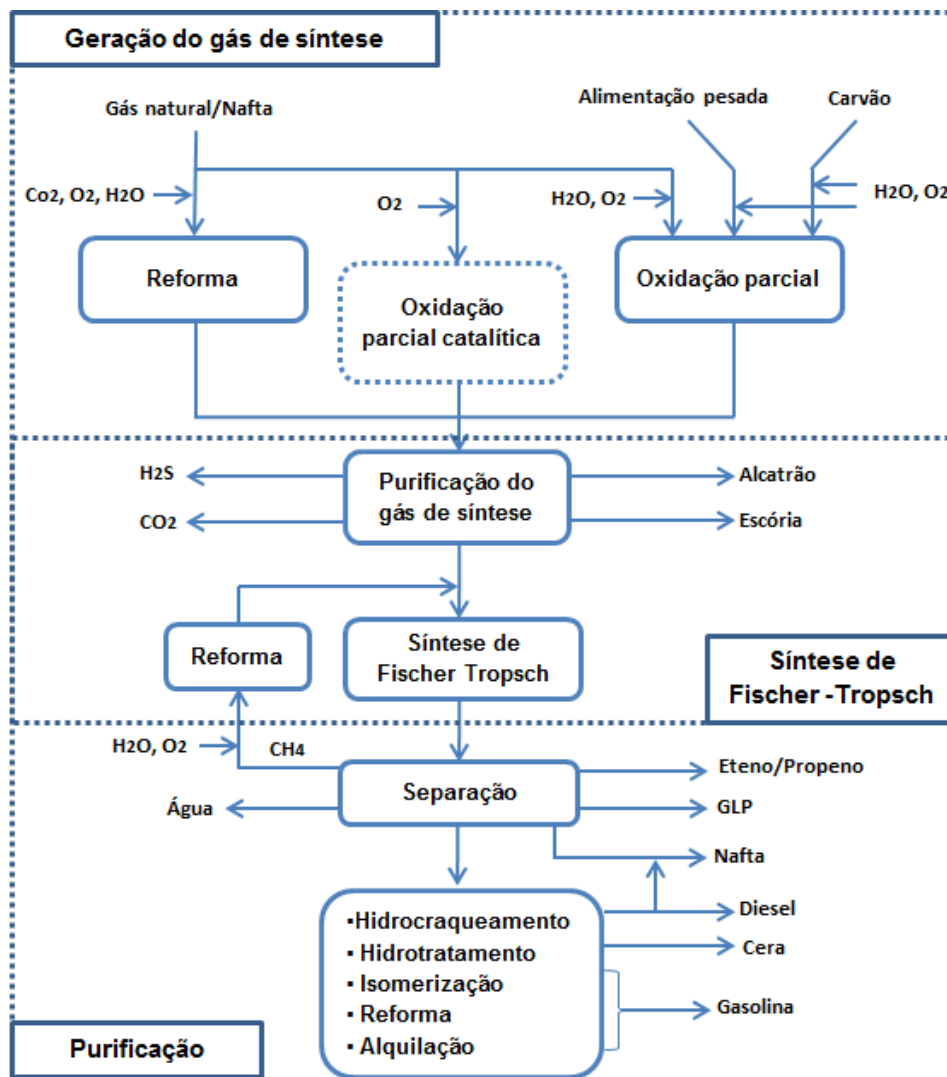
- *Produção do gás de síntese.* O carbono e hidrogênio são inicialmente divididos a partir da molécula de metano e reconfigurados por reforma a vapor e/ou oxidação parcial. O gás de síntese produzido é constituído principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio.
- *Síntese de Fischer-Tropsch.* O gás de síntese é processado em reatores Fischer-Tropsch de vários modelos, dependendo da tecnologia, criando uma ampla gama de produtos de hidrocarbonetos parafínicos (óleo sintético), em especial aqueles com as moléculas de cadeia longa (por exemplo, aqueles com cerca de 100 átomos de carbono na molécula).
- *Hidroprocessamento.* O óleo sintético é refinado usando os processos convencionais de craqueamento nas refinarias para produzir diesel, nafta e

óleos lubrificantes para os mercados comerciais. Ao iniciar com moléculas de cadeia muito longa os processos de craqueamento pode ser ajustado para produzir mais dos produtos de interesse do mercado num dado momento. Na maioria das vezes são os combustíveis destilados médios de motores diesel e querosene que representam os produtos a granel de maior valor agregado.

A etapa mais crítica é a SFT, que vem recebendo melhorias significativas nas últimas décadas, tanto na tecnologia de reatores quanto em catalisadores (Costa, *et al.*, 2007).

A Figura 1 mostra uma representação esquemática em diagrama de blocos da planta de Fischer-Tropsch.

Figura 1 – Representação esquemática de uma planta de Fischer-Tropsch.



Fonte: (Dry, 1990; Dijk, 2001).

A produção de gás de síntese e o hidrocessamento dependem de tecnologias estabelecidas. A produção de gás de síntese é amplamente aplicada na produção de metanol e amônia. Esperam-se futuros desenvolvimentos no campo da oxidação parcial catalítica e na tecnologia de membranas para a purificação de oxigênio. O hidrocessamento se origina diretamente da indústria de refino e são processos altamente otimizados. Embora a Sasol e a Shell utilizem suas tecnologias Fischer-Tropsch em escala comercial há vários anos, o processo Fischer-Tropsch ainda está sujeito a um maior desenvolvimento (Dijk, 2001).

4.1.1. GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Os processos de Fischer-Tropsch não estão limitados ao uso de derivados de gás convencional, o gás natural não associado como a matéria-prima. O gás de hulha, o gás associado, o carvão ou a biomassa podem ser processados usando tecnologias FT alterando o catalisador e as condições de pressão e temperatura. A segurança do fornecimento de gás de alimentação, a partir de qualquer matéria-prima, é importante para a viabilidade comercial de plantas GTL em larga escala. Portanto, projetos de *upstream* e *downstream* integrados oferecem desenvolvimentos de projetos GTL com retornos de menor risco (Wood *et al.*, 2012).

Todas as tecnologias de produção de gás de síntese envolvem alguma forma de oxidação parcial. É conveniente considerar a produção de gás de síntese a partir de fontes de carbono gasoso e sólido separadamente. Independentemente da alimentação, a tecnologia de produção de gás de síntese deve ser compatível com a alimentação e satisfazer os requisitos da tecnologia de conversão (Klerk, 2001). O gás de síntese (“syngas”) é produzido tipicamente utilizando a oxidação parcial de vapor ou processos de reformação. Gás de síntese é uma alimentação de gás intermediária para muitos processos petroquímicos diferentes, incluindo uma variedade de tecnologias alternativas GTL (Bessel, 1995; Wood *et al.*, 2012).

Oxidação parcial de metano para produzir gás de síntese. A reação química envolvida nesta abordagem requer unidades de separação de ar para remover o nitrogênio do ar para proporcionar uma atmosfera à base de oxigênio para a reação:

- Oxidação Parcial: $CH_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ (exotérmica)

Reforma a vapor para a produção de gás de síntese. O processo de reforma a vapor é amplamente utilizado para gerar matéria-prima para a síntese de uma variedade de processos petroquímicos e para a produção de hidrogênio usado em hidrocrackeamento. A reação:

- Reforma a vapor: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (endotérmica)

A reforma a vapor é normalmente realizada na presença de catalisadores de níquel disperso de alumina em condições que envolvem temperaturas de funcionamento 850 – 940 °C e à pressão de 3 Mpa. O processo é normalmente realizado em reatores tubulares, com recuperação do calor dos gases de combustão utilizado para pré-aquecer o gás de alimentação ou para aumentar a vapor em caldeiras de calor residual (Wood, *et al.*, 2012).

4.1.2. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A reação de Fischer-Tropsch é o coração da tecnologia GTL. A reação, altamente exotérmica, converte gás de síntese em uma grande variedade de hidrocarbonetos lineares. As principais reações durante a síntese do FT pode ser expressa com as equações (1) e (2) (Zhang *et al.*, 2013):

Parafinas:



Olefinas:



Onde α é a taxa que relaciona as taxas de terminação e propagação da cadeia. Quando catalisadores a base de ferro são utilizados, reações de *Water Gas Shift* (WGS) podem ocorrer (Equação 3):



Os produtos de hidrocarbonetos podem ser combustíveis líquidos tais como a gasolina, diesel e querosene ou outros produtos químicos, tais como as olefinas inferiores. Os combustíveis líquidos obtidos a partir da SFT podem ser livres enxofre e nitrogênio, portanto, podem facilmente atender as regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas. Alguns estudos têm demonstrado que os combustíveis à base de gás de síntese são menos agressivos ao meio ambiente do que os combustíveis à base de petróleo convencional (Gill, *et al.*, 2011; Keyvanloo, *et al.*, 2014). Como um processo alternativo a SFT atraiu muito interesse nos últimos anos por causa das oscilações na oferta de petróleo e a demanda global crescente por combustíveis líquidos (Zhang *et al.*, 2013).

O catalisador é a chave para aumentar a eficiência da SFT. O desenvolvimento de catalisadores FT com maior atividade, seletividade e estabilidade é o principal foco das pesquisas na área. Há alguns excelentes trabalhos sobre o desenvolvimento de catalisadores FT (Iglesia, 1997; Schulz; Claeys, 1999; Khodakov, 2009). Conhecimento foi acumulado para a compreensão da relação estrutura/desempenho, mas alguns desafios ainda permanecem (Zhang *et al.*, 2013).

A SFT segue o mecanismo de polimerização. É geralmente aceito que ocorre a dissociação do CO na superfície dos metais Ru, Co ou Fe, formando intermediários CH_x ($x = 0-3$) como monômeros para a polimerização (Ojeda, *et al.*, 2010). O acoplamento entre os meros CH_x leva ao crescimento da cadeia, proporcionando intermediários C_nH_m . Os quais podem então experimentar hidrogenação ou desidrogenação para originar parafinas ou olefinas como produtos finais. Devido à ampla distribuição de produto, o óleo obtido através de catálise FT deve ser submetido ao processo de refino para produzir combustíveis líquidos de alta qualidade, tais como gasolina, querosene e diesel. Nesse sentido, é necessário aumentar a seletividade para hidrocarbonetos C_{5+} e diminuir para CH_4 e parafinas C_2-C_4 . A maioria dos trabalhos relacionados à SFT visa o desenvolvimento de catalisadores FT eficientes, com alta seletividade para C_{5+} , bem como a alta atividade de conversão de CO (Zhang *et al.*, 2013).

Existem duas categorias principais na tecnologia FT à base de gás natural: processos a alta temperatura e de baixa temperatura.

SFTAT (SFT a alta temperatura): A reação de FT a alta temperatura (300 – 350 °C), empregando catalisadores à base de ferro, é empregada na produção de gasolina e olefinas lineares de baixo peso molecular. Devido à maior temperatura de operação, os hidrocarbonetos produzidos são mais leves (C₃-C₅) e contém um maior número de moléculas ramificadas em comparação com as obtidas a baixas temperaturas. Este fato pode ser atribuído à presença de reações secundárias na superfície do catalisador, com a inserção de grupos CH_x nos carbonos não terminais, formando as ramificações na molécula. Os compostos oxigenados como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos e aromáticos são produtos secundários formados também em altas temperaturas (Dry, 1983).

Por causa das condições do processo e os catalisadores envolvidos, o óleo produzido possui uma percentagem elevada de cadeia curta (isto é, < 10 átomos de carbono) com uma quantidade significativa de mistura de propano e butano com olefinas (por exemplo, propileno e butileno). Estes gases de hidrocarbonetos de cadeia curta são tipicamente extraídos da corrente de gás da base, utilizando a separação criogênica. O gás resultante é reciclado e misturado com gás de alimentação para suplementar a produção de gás de síntese (Wood *et al.*, 2012).

A alta temperatura, catalisadores de ferro em processo GTL produzem combustíveis, como gasolina e diesel, que são mais próximos daqueles produzidos a partir de refino de petróleo convencional. Os combustíveis GTL resultantes são livres de enxofre, mas contém alguns compostos aromáticos. As condições operacionais de processos típicos para SFTAT são temperaturas de aproximadamente 320°C e pressões por volta de 2,5 Mpa. A conversão em SFTAT pode ser superior a 85% de eficiência, mas nem todos os produtos são facilmente utilizáveis ou capazes de produzir combustíveis de transporte de alta qualidade. Os processos SFTAT são conduzidos geralmente em reatores de leito fluidizado circulante ou reatores de leito fluidizado (Velasco *et al.*, 2010).

SFTBT (SFT a baixa temperatura): A reação de FT a baixas temperaturas (200 – 240 °C), usando ferro ou cobalto como catalisador, é mais aplicada à 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 FTBT produz grandes quantidades de óleo diesel de alta qualidade. Devido à linearidade dos hidrocarbonetos, a fração diesel tem número de cetano bem superior ao exigido pelo mercado (Dry, 1999).

A SFTBT utiliza geralmente, catalisadores à base de cobalto em reatores de leito de lama (exemplo, Sasol) ou em reatores de leito fixo multi-tubular (exemplo, Shell). Conversão típica em SFTBT não passa de 60% com recirculação ou com reatores que operam em série, para limitar a desativação do catalisador (Wood *et al.*, 2012).

4.2. MECANISMO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

O trabalho pioneiro de Fischer e Tropsch no ano de 1920 levou à constatação de que a formação de cadeia de hidrocarbonetos prossegue através da adição gradual de um átomo de carbono com o tempo. Os estudos de análise detalhada dos produtos indicaram que a reação produz uma vasta gama de hidrocarbonetos e oxigenados. Os principais produtos de reação na operação de alta pressão são parafinas lineares, olefinas lineares e álcoois lineares. Em pressões mais baixas, a seletividade para mono-metil ramificados, hidrocarbonetos e olefinas internas aumenta. A formação de compostos aromáticos é observada apenas em temperatura mais elevada em catalisadores à base de Fe e não é observada em catalisadores a base de Co e Ru. Um processo de polimerização semelhante descreve eficazmente a distribuição do produto da síntese de Fischer-Tropsch. Isto resulta na chamada distribuição de produtos de Anderson-Schulz-Flory (Equação 4):

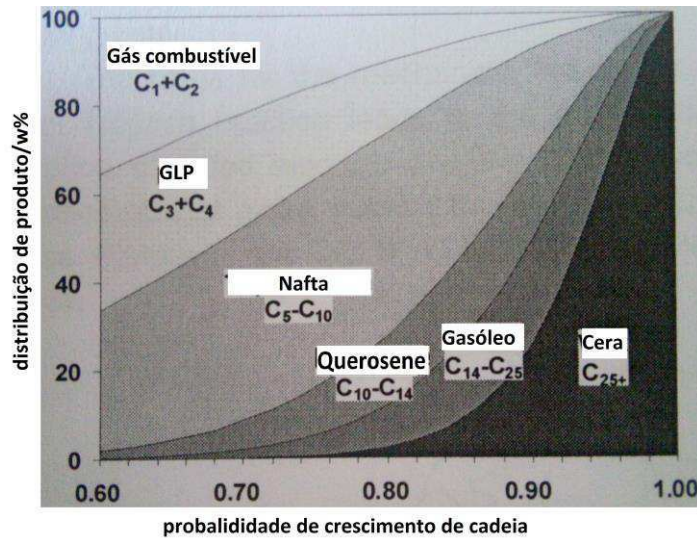
$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (4)$$

onde W_n é a fração mássica dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono.

A equação 4 implica que a reação de Fischer-Tropsch não é seletiva para um único produto de reação ou uma faixa específica de carbono, com metano sendo a única exceção. Isto está esquematicamente representado na Figura 2, onde a seletividade do produto é representada graficamente contra a probabilidade

crescimento da cadeia α . A síntese de Fischer-Tropsch, no entanto, pode produzir seletivamente um tipo de produto da reação, isto é, a seletividade para olefinas ou parafinas pode ser otimizada (Djik, 2001; Furtado, 2009).

Figura 2 – Distribuição de produtos teórica em função da probabilidade de crescimento de cadeia α de acordo com a distribuição ASF.



Fonte: (Djik, 2001).

Essa equação pode ser descrita na forma logarítmica (Equação 5):

$$\ln(W_n/n) = n \ln \alpha + \ln((1-\alpha)^2/\alpha) \quad (5)$$

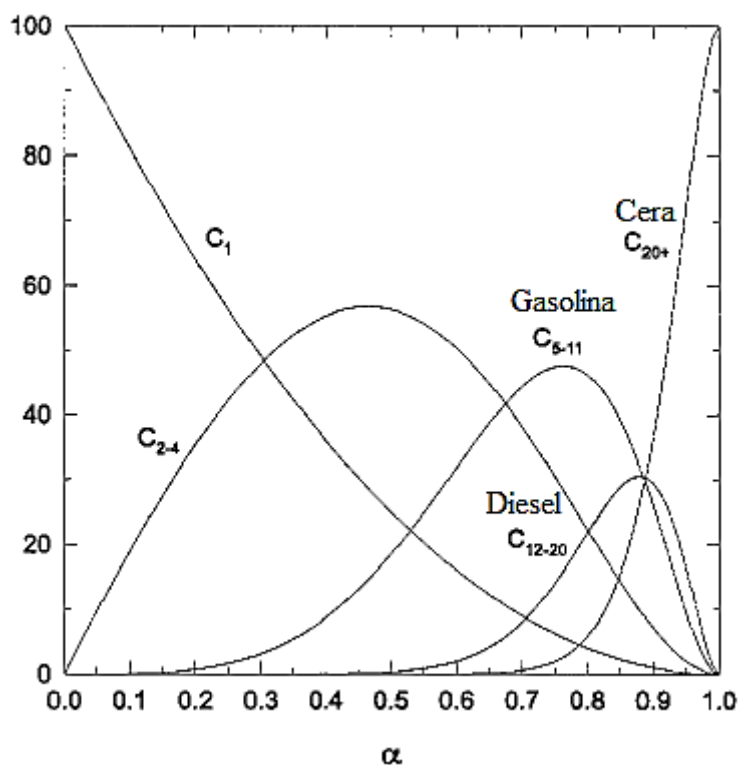
Toda uma faixa de produtos é caracterizada por um único parâmetro, ou seja, a probabilidade de crescimento da cadeia α , definido como (Equação 6):

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (6)$$

A probabilidade de crescimento da cadeia α representa a razão entre a constante de velocidade de propagação da cadeia (r_p) e a soma das constantes de velocidade de propagação e terminação da cadeia (r_t).

A equação de ASF tem como consequência que metano pode ser sintetizado com 100% de seletividade, sendo que os demais produtos têm valor máximo de seletividade bem definido, conforme mostra a Figura 3 (Dry, 1990).

Figura 3 – Seletividade de hidrocarbonetos calculada a partir da equação ASF.



Fonte: (Djik, 2001).

A reação de Fischer-Tropsch não é uma reação de polimerização no verdadeiro sentido da palavra. Em primeiro lugar, o monômero tem de ser formado *in-situ* na superfície do catalisador a partir dos reagentes CO e H₂. Em segundo lugar, as taxas das reações superficiais são dependentes do comprimento da cadeia para a formação de hidrocarbonetos C₁-C₄. Em terceiro lugar, os produtos primários podem ser submetidos a reações secundárias que influenciam a distribuição do produto. Estes três desvios da cinética ideal de polimerização causam um desvio da distribuição do produto Fischer-Tropsch em relação à distribuição ideal ASF (Djik, 2001).

Alguns mecanismos foram propostos na literatura, sendo o do carbeno, o do hidroxicarbeno e o de inserção de CO os mais citados (Dry, 1996).

4.2.1. Mecanismo do Carbeno

No mecanismo do carbeno, primeiramente ocorre a dissociação do CO e do H₂ sobre as partículas metálicas suportadas, formando o intermediário C_{1,ads} (carbono superficial livre de oxigênio) e hidrogênio adsorvido. Em seguida, o carbono reage com hidrogênio adsorvido, gerando os intermediários CH, CH₂ e/ou CH₃, pois os átomos de carbono são facilmente hidrogenados. O crescimento da cadeia procede via da inserção de uma espécie CH_{x,ads} na ligação metal-suporte em uma espécie C_xH_{y,ads}. O mecanismo está representado na Figura 4a, em que a espécie metileno CH_{2,ads} é o intermediário chave. A terminação da cadeia procede por: (a) desidrogenação de uma cadeia crescida para formar uma olefina; (b) hidrogenação de um intermediário C_xH_y para formar uma parafina ou (c) crescimento desproporcional de um intermediário C_xH_y para formar parafina ou olefina. 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 (Djik, 2001; Furtado, 2009).

4.2.2. Mecanismo do Hidroxicarbeno

No mecanismo do hidroxicarbeno, inicialmente são formados intermediários hidroxicarbenos (CHOH), a partir da hidrogenação parcial de CO adsorvido. Acredita-se que dois vizinhos intermediários do CO reajam com hidrogênio, formando dois intermediários hidroxicarbenos reativos. Posteriormente ocorre uma reação de condensação das duas espécies hidroxicarbeno (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. O mecanismo é apresentado na figura 4b, em que a espécie hidroxicarbeno é o intermediário chave. O mecanismo explica facilmente a formação de álcoois através de hidrogenação, aldeídos através de dessorção, e hidrocarbonetos por meio da eliminação de hidrogênio assistida do grupo OH (Djik, 2001; Furtado, 2009).

4.2.3. Mecanismo da Inserção de CO

No mecanismo de inserção de CO, hidrocarbonetos se ligam através da inserção de CO nas moléculas de hidrocarbonetos intermediários, formando C_xH_y , ou seja, o crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um intermediário carbonil (CO_{ads}) adsorvido na ligação metal-alquila (Figura 4c). Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. O oxigênio terminal (remanescente da molécula do CO) é finalmente removido pela hidrogenação da superfície do intermediário C_xH_yO , com consecutiva dessorção de água. 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 (Dijk, 2001; Furtado, 2009).

A inserção do CO em um complexo metal-alquila ocorre frequentemente quando complexos à base de ferro ou rutênio são usados. Entretanto, a inserção do metileno pelo mecanismo do carbeno também é observada nos sistemas organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea deve ser considerada como consistindo de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específico, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento de cadeia durante a síntese dessa Fischer-Tropsch (Dijk, 2001).

4.3. CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Embora todos os metais do grupo VII exibam alguma atividade na reação de acoplamento CC durante a hidrogenação de CO, os metais mais ativos para a síntese FT são rutênio, ferro, cobalto e níquel. Isto está relacionado com a capacidade dos metais para dissociar CO. A maior desvantagem de níquel é que ele facilmente forma voláteis, limitando a pressão de reação e assim a produtividade FT. Em condições industriais, níquel produz principalmente metano (Dijk, 2001).

Catalisadores à base de ferro – Para a síntese FT consistem geralmente de ferro precipitado, utilizando potássio e cobre como promotores afim se de obter elevada atividade e seletividade e, geralmente, são suportados em Al_2O_3 e SiO_2 . Tipicamente para estes catalisadores, relativamente baratos, a fase ativa para FT parece ser o carboneto de ferro ($FeCO_3$). Além disso, óxidos de ferro também são

formados e são ativos para na reação WGS. Esta alta atividade na reação WGS faz com que estes catalisadores sejam dependentes em relação à razão de alimentação de gás de síntese (H_2/CO). Isto permite a utilização de uma grande variedade de matérias-primas, o que torna possível a aplicação da maior parte das tecnologias de produção de gás de síntese. Como os resultados de carvão na produção gás de síntese fornece uma razão baixa de H_2/CO , só os catalisadores à base de ferro podem ser utilizados. No entanto, a atividade do catalisador na reação WGS também resulta numa baixa eficiência no processo GTL. Em alta temperatura (613K), os catalisadores à base de Fe são seletivos para olefinas leves com uma baixa seletividade para metano. Isto só é possível com catalisadores à base de ferro, tornando-os únicos a este respeito. A aplicação de catalisadores à base de ferro, na produção de cera pesada é limitada. Isto é devido principalmente à sua tendência para formar carbono elementar, o que causa a desativação do catalisador. Além disso, a água, que é produzida em grandes quantidades como produto secundário, tem um efeito inibidor sobre a atividade, resultando em baixas conversões (Dijk, 2001).

Catalisadores à base de cobalto – São normalmente suportados na forma de óxido metálico. Mesmo a um custo mais elevado, os catalisadores a base de cobalto são muito mais estáveis. A fase ativa é o cobalto metálico, que possui uma baixa tendência para formar carbonetos nas condições de 473-573 K e 25-40 bar. A atividade dos catalisadores a base de cobalto na reação WGS é baixa e a água é o principal produto da reação que contém oxigênio. O cobalto é geralmente disperso em suportes e Ru, Re, ou Pt são usados como promotores, para evitar a desativação de catalisador por formação de carbono ou oxidação. A preparação de catalisadores FT à base de cobalto envolve a impregnação de um sal de cobalto sobre um precursor sólido inorgânico poroso, seguida por calcinação e redução. Suportes típicos usados para dispersar catalisadores de cobalto em FT são SiO_2 amorfa, Al_2O_3 , e em menor grau de TiO_2 (Oukaci, *et al.*, 1999). Comparado com catalisadores à base de ferro, as olefinas tendem a reentrar no processo de crescimento da cadeia por adsorção sobre catalisadores de cobalto, aumentando a seletividade para hidrocarbonetos pesados. Os catalisadores à base de cobalto são mais adequados para a formação da cera em reatores de lama e pode operar com altas conversões (Dijk, 2001).

Catalisadores de Fischer-Tropsch à base de cobalto possuem maior aplicação em relação aos catalisadores à base de ferro para produzir combustíveis diesel sintéticos, uma vez que favorecem a formação de cadeias longas de n-parafinas, são mais estáveis com relação a desativação por água (um subproduto da reação FT), são menos ativos para a reação competitiva *water-gas-shift* (WGS) e produzem menos oxigenados (Bessel, 1995; Fleisch, *et al.*, 2002; Concepción *et al.*, 2004; Jung *et al.*, 2012).

De acordo com Iglesia (1997), a atividade dos catalisadores de Co suportados sob condições que favorecem elevada seletividade a C₅₊, é proporcional à concentração de sítios de cobalto metálico na superfície. Além disso, os catalisadores com uma elevada densidade superficial de sítios Co⁰ favorecem a formação de n-parafinas com alto peso molecular, os quais são desejados para a maximização da produção de hidrocarbonetos de diesel. Para uma determinada carga de cobalto, o número de sítios Co⁰ na superfície dos catalisadores reduzidos dependerá principalmente de dois parâmetros: a dispersão e o grau de redução das partículas de óxido de cobalto suportadas (Johnson, *et al.*, 1991; Iglesia, 1997). Estes dois parâmetros são determinados, em grande parte, pela força de interação cobalto/suporte. A forte interação cobalto/suporte, tal como ocorre no caso de TiO₂ e Al₂O₃, favorece a dispersão das partículas de Co suportados, mas, ao mesmo tempo, diminui a sua redutibilidade (Jacobs, *et al.*, 2002), que conduz a catalisadores com um número limitado de sítios acessíveis Co⁰. Por outro lado, uma interação muito mais fraca que conduz a uma maior redutibilidade de Co ocorre para catalisadores Co/SiO₂, mas, neste caso, as partículas de cobalto tendem a aglomerar-se sobre a superfície da sílica, durante os tratamentos térmicos de ativação, resultando numa dispersão relativamente baixa do metal, e, assim, um baixo número de sítios ativos da superfície. A redutibilidade de óxido de cobalto suportado pode ser aumentada pela adição de pequenas quantidades de metais nobres, como Pt, Pd, Re ou Ru. Os metais de transição, tais como Mn e Zr (Jacobs, *et al.*, 2002; Martínez, *et al.*, 2003), também têm sido utilizados como promotores para melhorar a dispersão das partículas de cobalto suportados.

Catalisadores de rutênio – São os catalisadores mais ativos na SFT, sendo mais ativos do que Co, Ni e Fe a baixas temperaturas (~500K). Uma cera de elevado peso molecular é obtida a temperaturas de reação tão baixo quanto 324 K. Essas

ceras são livres de produtos oxigenados e são essencialmente parafínico. Enquanto que a altas temperaturas o catalisador favorece a metanação (o único produto é o metano). O catalisador é ativo na sua forma metálica e não há necessidade de utilização de promotores para estabilizar a sua atividade. No entanto, o elevado preço de rutênio exclui a sua aplicação em escala industrial e a utilização de catalisadores de Ru para a SFT é limitada a estudos acadêmicos (Dijk., 2001; Nurunnabi; Turn, 2015).

4.4. REATORES DE FISCHER-TROPSCH

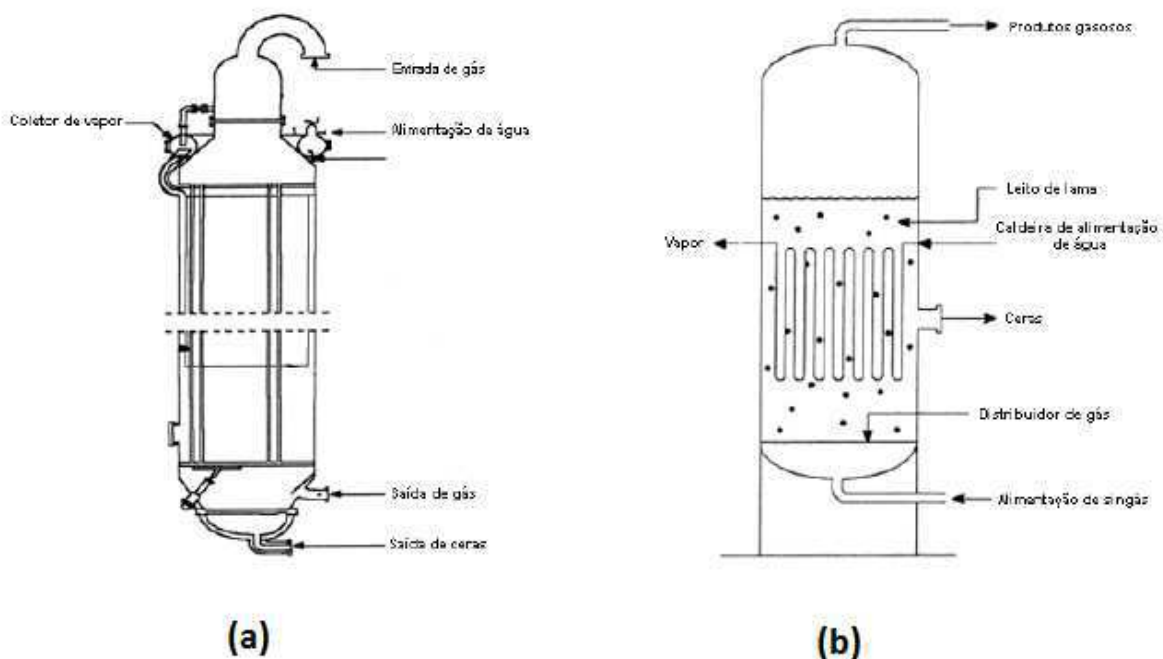
Os principais reatores desenvolvidos para a SFT são: reator multi-tubular de leito fixo (TFBR - *tubular fixed bed reactor*), reator a leito de lama (SPR – *slurry phase reactor*), reator de leito circulante (CFB - *circulating fluidised bed*) e reator de leito fixo (FFB), os dois últimos sendo mais utilizados em processos a altas temperaturas (FTAT) (Furtado, 2009).

A reação de FT é altamente exotérmica e por isso é necessário dissipar rapidamente o calor gerado, a fim de evitar o superaquecimento do catalisador que pode resultar em um aumento na taxa de desativação devido à sinterização e obstrução dos catalisadores, além de uma alta produção de metano (Dry, 2002). Entre os anos 1955 e 1993 o reator mais usado na síntese FTBT era o multi-tubular de leito fixo (TFBR) (Figura 5a). Este tipo de reator apresentava alta eficiência na transferência do calor gerado pela reação e operava a uma temperatura em torno de 220°C e 25 bar de pressão, nos primeiros reatores, e 45 bar nos reatores lançados após 1987. A vantagem do TFBR é que este reator não apresentava problemas de separação da cera produzida e o catalisador. Porém, apresentava várias desvantagens, tais como: o reator era muito complexo e tinha um custo extremamente elevado, além de necessitar de uma carga excessiva de catalisador. Outra inconveniência do TFBR era a perda de carga no leito catalítico (de 3 a 7 bar dependendo do reator) (Krishna; Sie, 2000; Furtado, 2009).

Todas essas desvantagens apresentadas pelo reator TFBR levaram a companhia SASOL a desenvolver um novo reator a leito de lama (SPR) (Figura 5b). O SPR é mais simples do que o TFBR, além de sua fabricação ser mais fácil. O reator consiste simplesmente de um bloco preenchido com uma espiral refrigerante de escoamento multifásico, onde o gás de síntese é borbulhado numa coluna

contendo uma lama composta por finas partículas do catalisador suspensas no líquido. As vantagens do reator de lama sobre o reator multi-tubular são: (1) o custo deste reator é apenas 25% do custo de um sistema multi-tubular; (2) a pressão diferencial do reator é cerca de três vezes menor o que resulta em um menor custo com compressão de gás; (3) o menor carregamento do catalisador significa um consumo quatro vezes menor de catalisador por tonelada de produtos; (4) o leito lama é mais isotérmico e com isto pode operar em temperaturas mais elevadas, resultando em maiores conversões e (5) permite adicionar ou remover catalisador, sem a necessidade de parar a reação, aumentando o tempo de reação. A desvantagem do sistema leito de lama é que qualquer envenenamento, como o H_2S , desativa todo o catalisador, enquanto que no reator de leito fixo o H_2S é absorvido pela camada superior de catalisador, deixando o leito ileso (Dry, 2002; Oukaci, 2002).

Figura 5 – Reactores típicos da reação de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas: a) reator TFBR (Sasol) e b) reator SPR (Sasol).



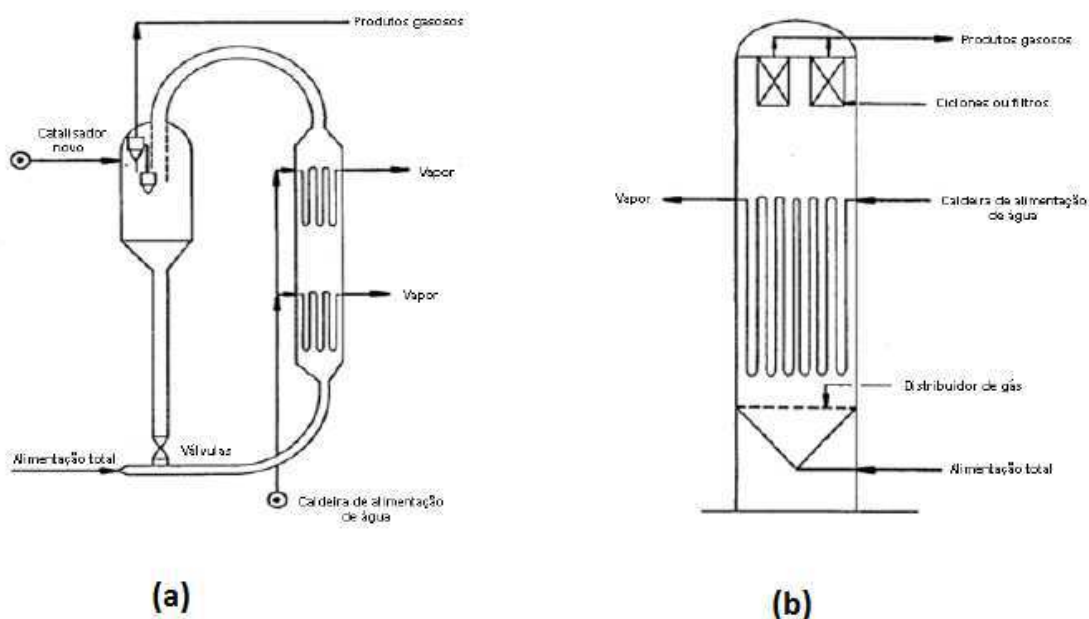
Fonte: (Furtado, 2009).

O reator usado tradicionalmente pela SASOL no processo a alta temperatura era o reator de leito circulante (CFB) (Figura 6a), utilizado desde 1955 e operando

com 25 bar de pressão e 340°C. Este reator apresentava uma capacidade muito maior do que o reator de leito fixo tubular (Arge) usado no processo à baixa temperatura (Furtado, 2009).

O CFB obtinha produtos primários mais leves e olefínicos do que os produzidos com o reator Arge. Tanto esse reator quanto o CFB produzem compostos oxigenados, porém o CFB com maior rendimento. As principais limitações do CFB incluem a complexidade da estrutura do reator e conseqüentemente alto custo, o carbono que tende a se depositar sobre a superfície do catalisador à base de ferro, o que aumenta com a elevação da temperatura e com a diminuição da razão H_2/CO . As limitações do reator CFB poderiam ser eliminadas com um leito fluidizado convencional. Na década de 80, a Sasol em conjunto com a Companhia Badger desenvolveram um reator de leito fixo fluidizado (FFB) para substituir o CFB (Figura 6b). Uma vez que o diâmetro do FFB é maior do que o CFB, foi possível colocar mais serpentinas de refrigeração e assim obter mais espaço para a troca de calor, implicando em uma maior capacidade de conversão. O reator CFB apresentava uma diminuição da atividade catalítica em função do tempo devido à deposição de carbono. Já no reator FFB, a deposição de carbono aumenta o tempo de residência do gás no leito fluidizado, reduzindo a possibilidade de perda da atividade catalítica e aumentando levemente a conversão (Jager *et al.*, 1990; Furtado, 2009).

Figura 6 – Reatores típicos da reação de Fischer-Tropsch a altas temperaturas: a) reator de leito fluidizado (CFB) e b) reator de leito fixo (FFB).



Fonte: (Furtado, 2009).

4.5. SUPORTES CATALÍTICOS PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSC

Os catalisadores para SFT são normalmente constituídos de duas partes: uma fase ativa, geralmente um metal com propriedades hidrogenantes, tais como: Ru, Ni, Fe e Co, depositados sobre outra fase que é denominada de suporte, sendo que os mais utilizados são os óxidos de Si, Al, Zr, Mg e Ti (Sousa, 2004).

Em princípio, o desempenho final de um catalisador (atividade e/ou seletividade) é determinado pela interação dos diversos processos físicos e químicos envolvidos na sua preparação. Há um grande conjunto de evidências sugerindo que uma melhor compreensão da química de preparação é o principal fator para o controle da atividade. Isto é particularmente correto para a SFT onde mudanças na composição global do catalisador podem conduzir a diferentes distribuições de produtos. A química de preparação de um catalisador para SFT pode ser dividida em duas partes: a síntese do suporte e a deposição posterior dos precursores metálicos (Sousa, 2004).

Os catalisadores mais empregados na síntese de FT são os à base de cobalto suportado em óxidos metálicos, preparados através de diferentes técnicas.

Uma das principais desvantagens destes suportes é a reatividade em relação ao CoO, que durante a preparação pode resultar na formação de compostos mistos, redutíveis somente a altas temperaturas (Li *et al.*, 2002; Furtado, 2009).

Diversos materiais têm sido sugeridos como suporte para catalisadores na reação de Fischer-Tropsch, dentre eles: sílica, alumina, titânia, magnésia zircônia, zeólitas, etc. A escolha do suporte para os catalisadores desta reação leva em conta vários fatores incluindo acidez, efeitos de dispersão, porosidade, modificações eletrônicas e forte interação metal-suporte (Adesina, 1996). Um aspecto importante para o desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade na síntese de FT é o incremento do número de sítios ativos estáveis sob certas condições de reação, em outras palavras, uma alta dispersão da fase ativa. Já foi comentado que o suporte exerce forte influência na redutibilidade, na atividade e na seletividade da reação (Iglesia *et al.*, 1992; Furtado, 2009).

Ernst *et al.* (1999) observaram que a presença de cobalto não reduzido (resultado de uma forte interação metal-suporte) conduz a um aumento na seletividade de frações C₈-C₁₃ (gasolina), sugerindo que a distribuição de hidrocarbonetos resultante da reação, está relacionada ao grau de redução do metal. Por outro lado, um maior grau de redução do cobalto favorece a produção de hidrocarbonetos com pesos moleculares elevados (C₂₂₊ com seletividade maior que 40%).

Xiong *et al.* (2005) investigaram o efeito da porosidade do suporte (Al₂O₃) em catalisadores à base de Co. Os resultados mostraram que o tamanho dos poros influencia significativamente o crescimento dos cristalitos, na redutibilidade do catalisador e na atividade da síntese de FT. Os poros com diâmetros maiores proporcionam o crescimento dos cristalitos, diminuindo o número de sítios ativos na superfície do catalisador resultando assim, em um decréscimo na atividade da reação.

A literatura apresenta uma série de fatores a serem considerados na escolha de um suporte para esta reação, e que tanto a textura quanto as propriedades de superfície têm grande influência na dispersão e redutibilidade do catalisador e por isso na seletividade dos produtos formados. Um bom suporte catalítico precisa apresentar uma grande capacidade de carga metálica e uma alta dispersão da fase ativa. Além disso, por se tratar de uma reação extremamente exotérmica, o suporte

deve facilitar a dissipação do calor gerado pela reação, evitando assim a formação de pontos quentes prejudiciais à fase ativa. O suporte precisa ainda apresentar uma morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, bem como uma fácil remoção dos produtos formados (Furtado, 2009).

4.5.1. ZEÓLITAS

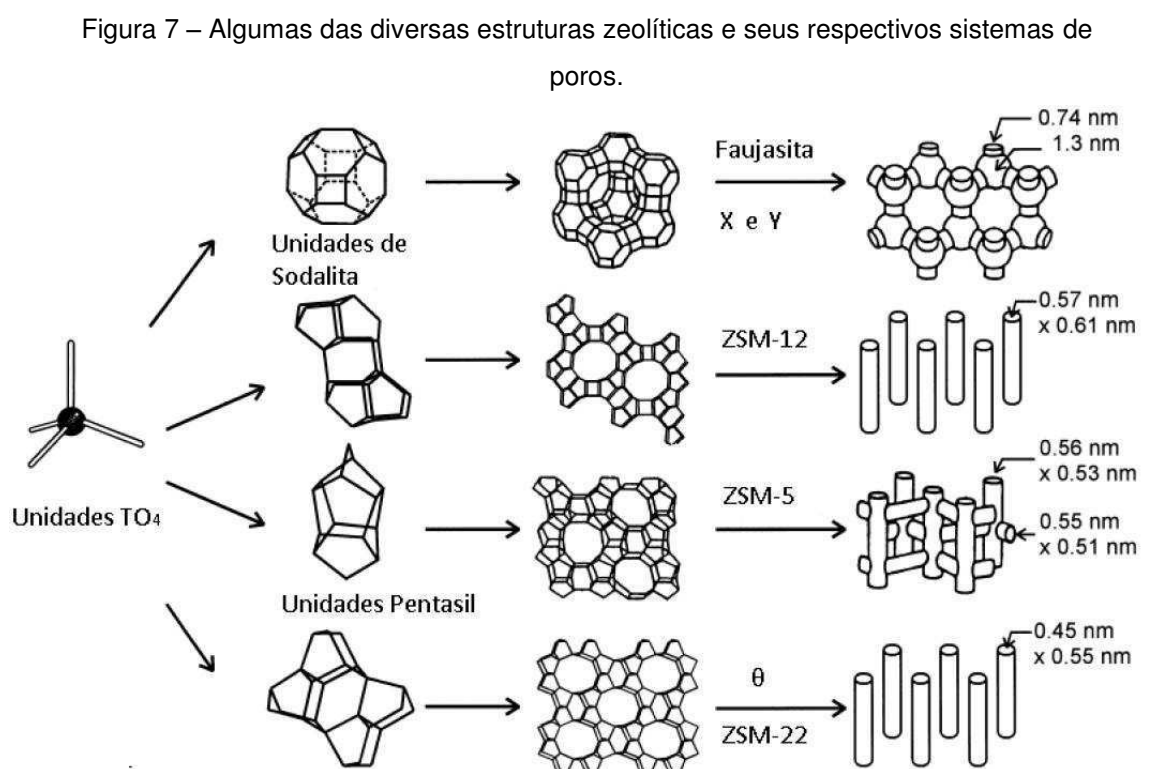
As zeólitas são um dos grupos de materiais porosos mais estudados até hoje. O grande interesse em zeólitas é causado por suas amplas aplicações na indústria como catalisadores, filtros moleculares e trocadores iônicos. Apesar dos diversos estudos sobre zeólitas, ainda é um campo de estudo e desenvolvimento muito interessante. Os futuros desafios neste domínio estão associados com o desenvolvimento de métodos de síntese e técnicas de modificação pós-síntese, zeólitas lamelares e estruturas de poros de dimensões extragrandes (Rutkowska, *et al.*, 2015).

As zeólitas representam o grupo mais importante de catalisadores heterogêneos industriais com aplicações em larga escala no refino e nas petroquímicas, com um grande potencial de aplicação na catálise ambiental e na síntese de produtos de química fina (Cejka, *et al.*, 2012).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados constituídos de unidades TO_4 (T = Si ou Al) que se encadeiam formando estruturas tridimensionais com poros e cavidades de dimensões moleculares (Corma, *et al.* 2001; Corma, 2003;; Cundy; Cox, 2005). O tamanho da entrada do canal zeolítico chega a superar 1 nm, mas em aplicações industriais, o tamanho máximo é do canal ainda é 0,74 nm (12 anéis). A possibilidade de controlar as propriedades texturais juntamente com a acidez (tipo, concentração e força de sítios ácidos) é a característica mais importante das zeólitas. Atualmente são conhecidos 200 diferentes tipos estruturais que diferem no tamanho, forma e na conectividade dos seus canais geralmente sendo 8-30 anéis (IZA, 2013). As zeólitas oferecem ainda uma infinidade de possibilidades de modificações para melhoria de suas propriedades (Cejka, *et al.*, 2012).

Os métodos convencionais de síntese de zeólitas resultam em estruturas microcristalinas tetraédricas de aluminossilicatos conectadas. A modificação pós-síntese (sem degradação) da estrutura tridimensional é limitada a calcinação ou a

troca iônica, o que apenas ligeiramente muda os parâmetros de rede (Shreyeck, *et al.*, 1996; Rutkowska, *et al.*, 2015). As zeólitas, na maioria dos casos, são sintetizadas por um processo que começa com a preparação de um gel reativo seguido de um tratamento hidrotérmico. As fontes de sílica e alumina são misturadas na presença de uma fonte de cátions orgânicos, na maioria dos casos essa mistura se dá em meio alcalino, onde o excesso de íons OH^- é usado como agente mineralizante que tem a função de conduzir a reatividade química para formar ligações das espécies de aluminossilicato em solução, gerando a estrutura zeolítica. Em seguida a mistura é aquecida em autoclave selada, geralmente acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$, por um período de tempo que pode variar de horas a vários dias, para finalmente se obter o material zeolítico. A Figura 7 apresenta as estruturas de algumas zeólitas com seus sistemas de poros.



Fonte: (Weitkamp, 2000; Pietre, 2012).

Os cátions orgânicos presentes na maioria das sínteses desses materiais zeolíticos tem um papel fundamental como agente direcionador de estrutura, conduzindo a formação das estruturas desejadas (Corma *et al.*, 2005). A Catálise se utiliza das propriedades geradas pelas diversas estruturas, composições e

morfologias que podem ser obtidos pela síntese de novos materiais, para aplicá-los numa variedade de reações, em catálise ácida, básica ou redox. Sendo que essas reações englobam vários setores da indústria química, petroquímica e de química fina (Cundy; Cox, 2005).

A eficiência das zeólitas em Catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais: (i) altas áreas específicas e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura/composição que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos e redox, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas utilizadas na indústria; (v) uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade geométrica (reagente, produto e estado de transição) (Cundy; Cox, 2005).

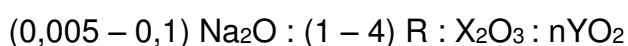
As zeólitas são úteis em vários processos, incluindo a catálise heterogênea, processos de separação, de troca iônica, catalisadores e suportes de catalisador. A adsorção e propriedades catalíticas das zeólitas são fortemente dependentes de suas estruturas e volume e tamanho dos poros. Portanto, para compreender as propriedades de novos materiais zeolíticos ou para explorar as propriedades de zeólitas existentes, a determinação da sua estrutura exata é inevitável (Narkhede; Gies, 2009).

A busca por zeólitas, que tornam os sítios ativos mais acessíveis às moléculas volumosas, levou à modificação das suas propriedades texturais por meio de tratamentos químicos pós-síntese para gerar mesoporoso. A superfície externa das zeólitas retém grande parte das características geométricas e químicas de sua estrutura e pode participar ativamente de processos catalíticos. Assim, pode ser altamente desejável a obtenção de materiais zeolíticos com estrutura bem definida, e com grandes áreas superficiais externas, que ainda apresentam algumas das características de confinamento dos materiais microporosos (Corma *et al.*, 1998; Corma, *et al.*, 1999).

4.5.2. MCM-22

A MCM-22 é uma zeólita típica representante da família MWW que tem encontrado importantes aplicações industriais na produção seletiva de petroquímicos, sendo a primeira estrutura zeolítica lamelar encontrada, ela ainda continua sendo uma das estruturas sintetizadas mais interessantes e inovadoras da área (Narkhede; Gies, 2009; Roth, *et al.*, 2013; Hao, *et al.*, 2014).

A zeólita MCM-22 foi sintetizada pela primeira vez 1990 pela Mobil Oil Corporation (Rubin; Chu, 1990; Silva, *et al.*, 2013). O material foi preparado por tratamento hidrotérmico de géis com composição molar de:

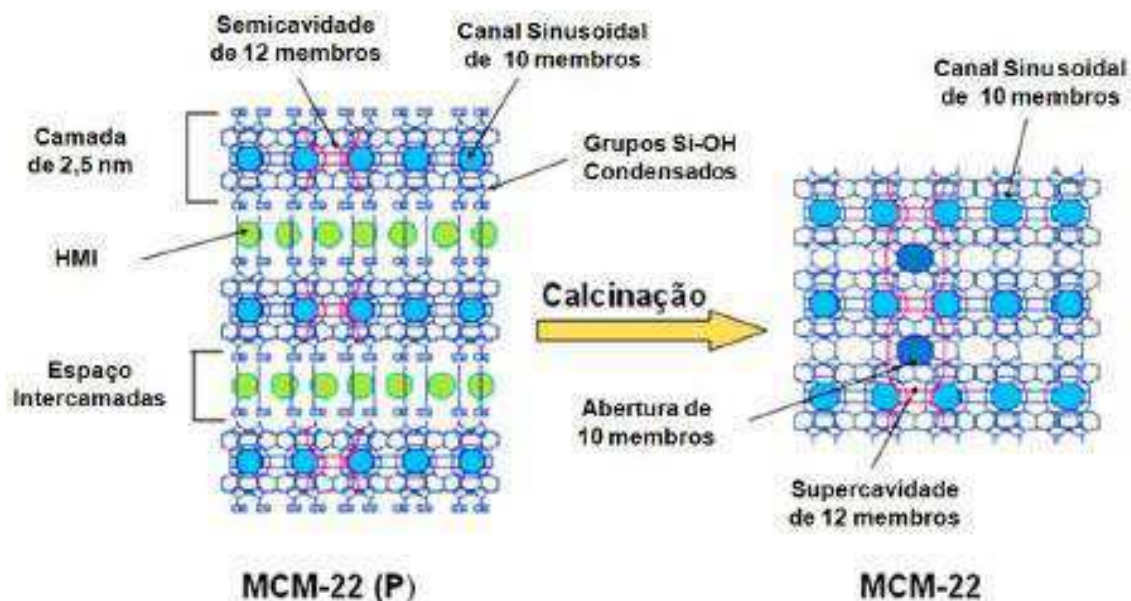


onde X é tipicamente Al, mas também pode ser boro (B), ferro (Fe) ou gálio (Ga); Y é tipicamente silício (Si) ou ainda germânio (Ge); R é a hexametilenoimina, substância utilizada como direcionador de estrutura, embora outros direcionadores podem ser usados na orientação da MCM-22.

A síntese da zeólita MCM-22 pode ser realizada numa faixa de razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) entre 10 e 150. O mais comum é a utilização do silício (Si) e do alumínio (Al) como átomos T e hexametilenoimina (HMI) como agente direcionador estrutural orgânico, resultando em um material dotado de uma área superficial superior a $420 \text{ m}^2/\text{g}$, bem como uma elevada estabilidade térmica acima de $925 \text{ }^\circ\text{C}$ (Rubin; Chu, 1990, Leite, 2011; Yang, *et al.*, 2014).

Na sua estrutura, existem dois sistemas de poros independentes, um definido como um sistema de canais sinusoidais conectados que se estende em duas dimensões, cujo diâmetro livre é de $\sim 4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$, enquanto que o outro consiste de empilhamento de supercavidades com um diâmetro interno de $\sim 7,1 \text{ \AA}$ e uma altura de $\sim 18,2 \text{ \AA}$. Cada supercavidade se comunica com as supercavidades vizinhas por seis anéis de 10 membros, cujo diâmetro livre é de $\sim 4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$ (Figura 8) (Lawton *et al.*, 1998; Narkhede; Gies, 2009).

Figura 8 – Representação esquemática da estrutura da MCM-22.

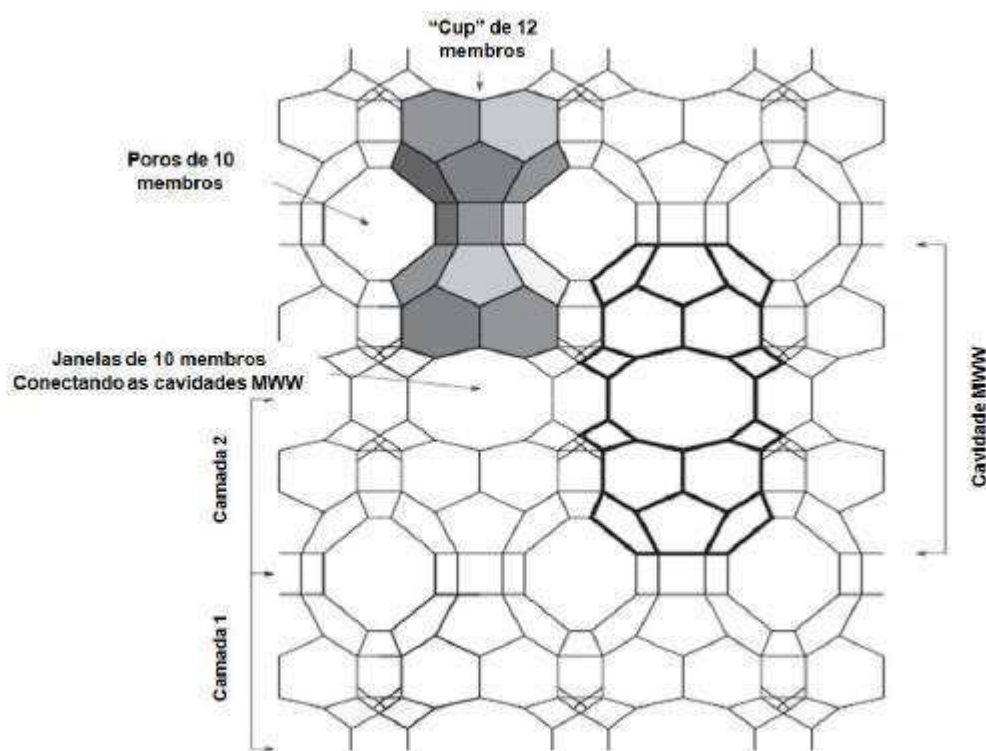


Fonte: (Díaz, *et al.*, 2006).

Outra característica interessante da MCM-22 é que se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado MCM-22 (P) (Frontera *et al.*, 2005; Jung *et al.*, 2007). A estrutura cristalina da MCM-22 é obtida a partir de um precursor em camadas. Esse material obtido após tratamento hidrotérmico é de natureza lamelar, onde cada lamela é constituída por uma dupla camada contendo o canal de 10 membros. A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades MWW, que durante a calcinação a temperaturas elevadas ($\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) se condensam originando a cavidade MWW completa e eliminando o direcionador de estrutura (Figura 4) (Lawton *et al.*, 1998; Narkhede; Gies, 2009; Laredo, *et al.*, 2013).

As supercavidades se empilham umas sobre as outras através de dois prismas hexagonais de 6 membros, pelos quais as moléculas praticamente não podem se difundir. O sistema de canais sinusoidais encontra-se em torno dos anéis duplos de 6 membros, ligando as supercavidades (Delitala *et al.*, 2008). Os canais sinusoidais formam uma rede microporosa, enquanto as supercavidades formam os mesoporos (Figura 9) (Marques *et al.*, 1999; Lallemand *et al.*, 2008; Leite, 2011).

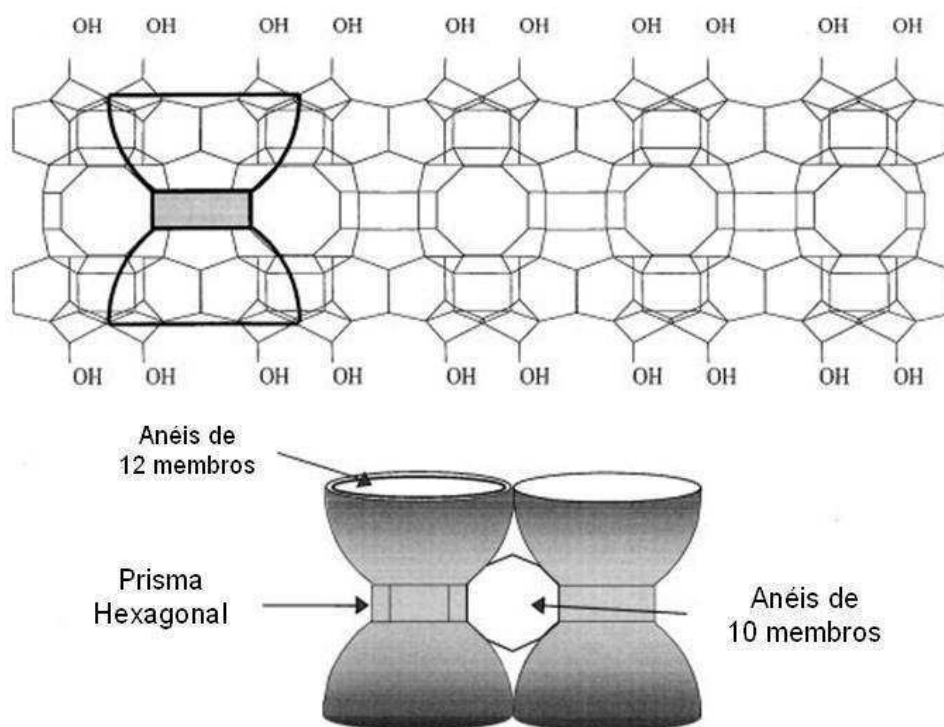
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura da MWW.



Fonte: Juttu e Lobo, (2000).

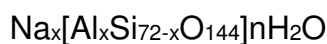
Alguns autores propõem que a zeólita MCM-22 possui a particularidade de cristalizar-se na forma de um precursor com camadas lamelares finas com elevada área superficial contendo além do sistema de canais sinusoidais de 10 membros outro sistema composto por grandes cavidades externas de 12 membros, denominadas “cups” com $\sim 7,1 \times 7,0 \text{ \AA}$ (Aguilar *et al.*, 2008; Delitala *et al.*, 2008). Esses “cups” são formados pelas semicavidades, demonstradas na Figura 10, e encontram-se localizados na superfície externa cristalina (001) ao longo de cada canal sinusoidal do precursor MCM-22 (P) (Rigoreau *et al.*, 2005; Leite, 2011).

Figura 10 – Representação esquemática da formação lamelar individual da estrutura MWW.



Fonte: (Corma, *et al.*, 1999).

A cela unitária tem simetria hexagonal ($a = 14,1145 \text{ \AA}$ e $c = 24,8822 \text{ \AA}$) e contém 72 átomos T, de maneira que sua composição química pode ser expressa como:



Algumas características desse material, tais como valores elevados de estabilidade térmica ($> 925 \text{ }^\circ\text{C}$) e da área superficial específica ($> 400 \text{ m}^2/\text{g}$), o tornam muito interessante para a catálise. Observa-se uma variação nas propriedades de adsorção, indo desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, devido a uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada (Rubin; Chu, 1990; Corma *et al.*, 1995; Leite, 2011).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

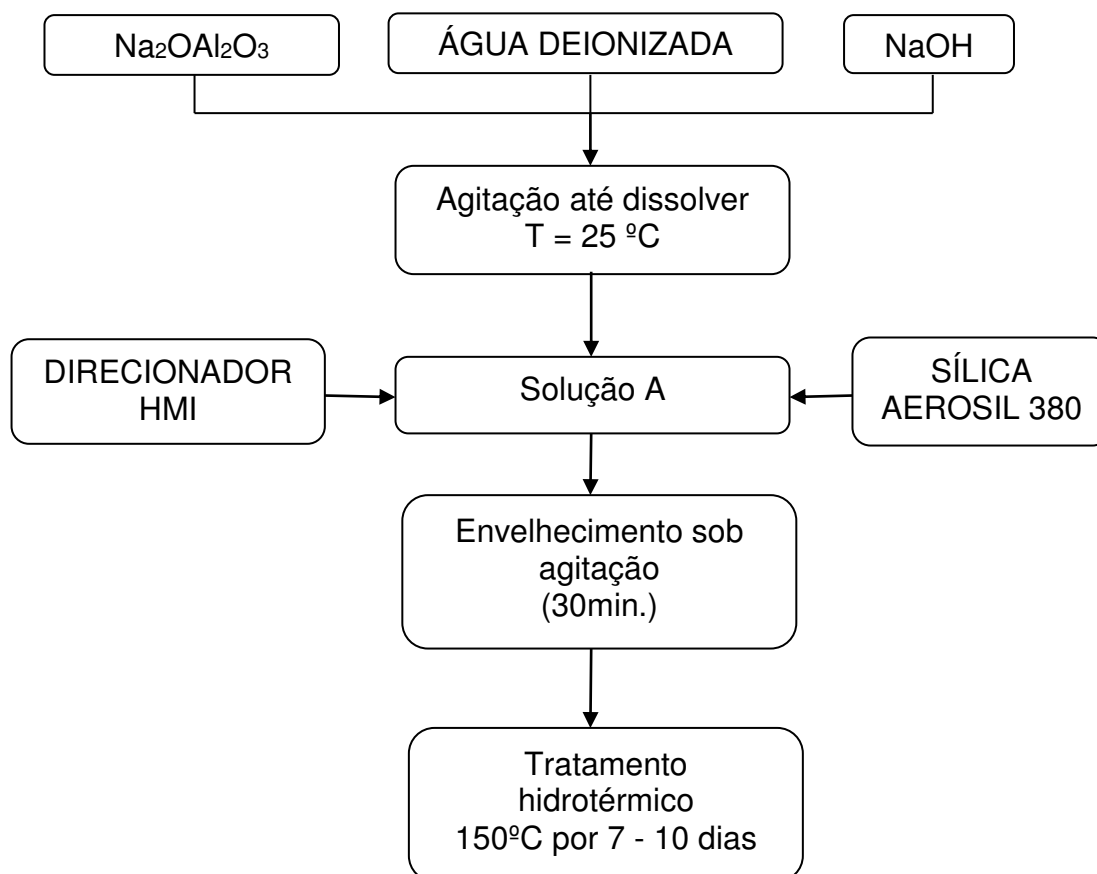
5.1. SÍNTESE DO PRECURSOR MCM-22

Reagentes utilizados:

- Hidróxido de sódio (97%, Merck).
- Aluminato de sódio (50-56% Al_2O_3 , máximo 0,05% Fe_2O_3 , 40-45% Na_2O , Riedel de Haën).
- Direcionador Hexametilenoimina (HMI) (99%, Aldrich).
- Sílica (98%, Aerosil 380, Degussa).
- Razões Molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$; $\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,18$; $\text{R}/\text{SiO}_2 = 0,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$ (Leite, 2011).

A Figura 11 apresenta a metodologia utilizada na preparação do material precursor PMCM-22.

Figura 11 – Metodologia utilizada na preparação do precursor PMCM-22.



Inicialmente foi preparada uma solução de hidróxido de sódio com 1,93 g dissolvidos em 415 g de água deionizada. A esta solução foi adicionado 3,11 g de aluminato de sódio, até total dissolução (solução A). Em seguida, adicionou 25,40 g do direcionador (HMI), gota a gota por 40 minutos e 30,70 g da sílica. Este último reagente foi acrescido durante um período de 30 minutos. O gel de síntese resultante foi envelhecido por 30 minutos sob agitação constante. Ao final do envelhecimento, o gel de síntese foi transferido para uma autoclave com cadinho de teflon e levada à estufa, pré-aquecida a 150 °C. O gel de síntese ficou em tratamento hidrotérmico por períodos que variaram entre 7 e 10 dias.

Após o tratamento hidrotérmico, o material obtido foi centrifugado com água destilada até um pH neutro. Em seguida, a amostra passou por secagem em estufa numa temperatura de aproximadamente 60 °C por 24 horas. Após secagem o

material foi caracterizado para identificação das fases do precursor PMCM-22 (Leite, 2011).

5.2. CALCINAÇÃO DO PRECURSOR PMCM-22

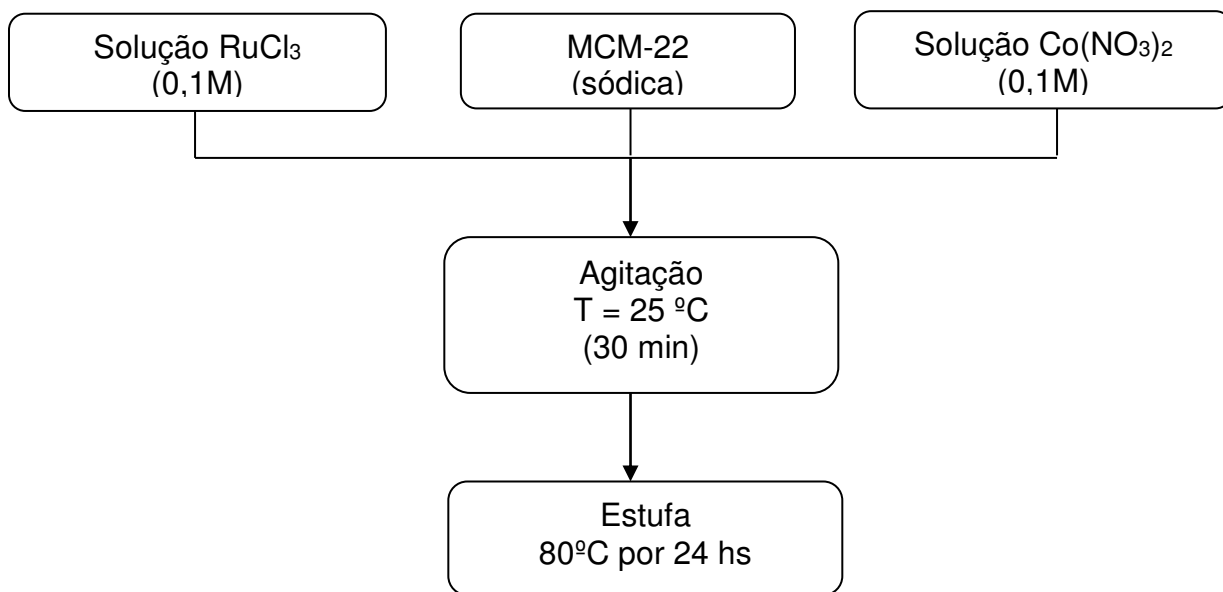
Após preparação e caracterização o material precursor foi submetido à calcinação a uma temperatura de 650 °C para remoção do direcionador estrutural. O material foi calcinado em forno mufla sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/min por um período de 5 horas. Após calcinação a zeólita MCM-22 foi obtida na forma sódica, NaMCM-22.

5.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES Co/Ru/MCM-22

A preparação dos catalisadores Co/Ru/MCM-22 seguiu a metodologia de co-impregnação, onde os metais Co e Ru são depositados juntos, seguido por uma etapa de calcinação. O metal Ru e outros promotores podem ser adicionados em conjunto com o Co por conveniência ou em um passo de deposição adicional não interferindo significativamente do desempenho do catalisador (Morales; Weckhuysen, 2006; Cook, *et al.*, 2014).

A Figura 12 apresenta a metodologia utilizada na impregnação dos metais (Co e Ru) sobre o suporte zeolítico MCM-22.

Figura 12 – Metodologia utilizada na impregnação dos metais Co e Ru sobre o suporte MCM-22.



A deposição dos metais Co (10, 15 e 20%) e Ru (0,5%) sobre os suportes MCM-22 foi realizada por meio de impregnação úmida.

No processo de impregnação dos metais (Co e Ru), foi utilizada uma solução 0,1 M de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O) e uma solução de 0,1 M de cloreto de rutênio (RuCl₃·H₂O), que após misturada com o material zeolítico permaneceu sob agitação constante por um período de 30 min. a temperatura ambiente. Após este período a amostra seguiu para secagem em estufa a uma temperatura de 80 °C por um período de 24 horas.

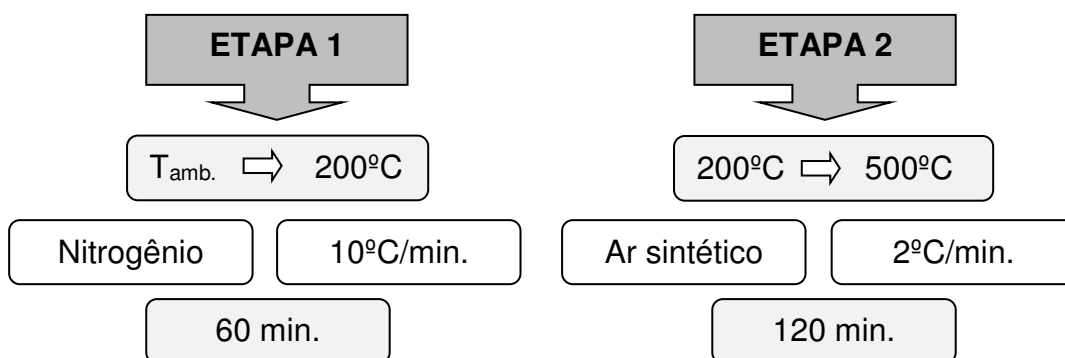
Após a impregnação do metais nos suportes zeolíticos as amostras foram calcinadas seguindo o procedimento descrito no tópico 5.4. O objetivo dessa calcinação foi à decomposição dos sais de cobalto e rutênio em óxido sobre a superfície do material.

Por fim, as amostras foram novamente calcinadas para obter os catalisadores Co/Ru/MCM-22.

5.4. CALCINAÇÃO

A primeira etapa desta calcinação consistiu num aquecimento da amostra sob fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g_{cat.}min., da temperatura ambiente até 200 °C com rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por um período de 60 minutos. Após este período, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético (segunda etapa). Nesta etapa, o aquecimento sob fluxo contínuo de ar sintético ocorre a 2 °C/min da temperatura de 200 até 500 °C, permanecendo nestas condições por 120 minutos (Figura 13).

Figura 13 – Etapas do procedimento de calcinação dos catalisadores Co/Ru/MCM-22.



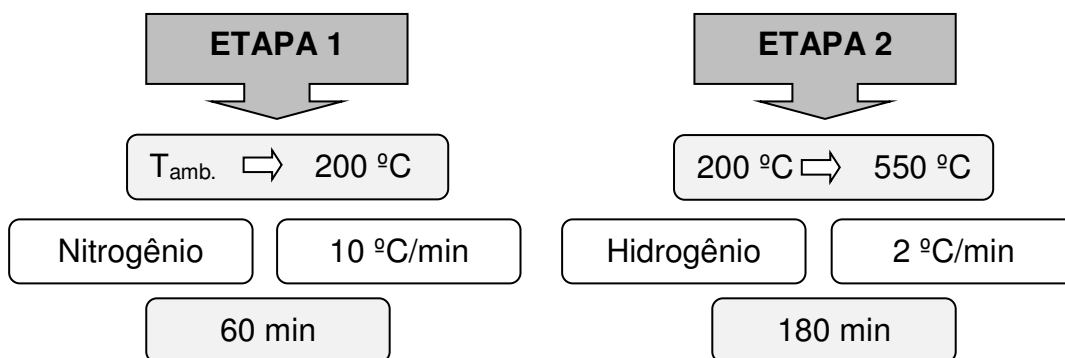
5.5. REDUÇÃO DOS CATALISADORES

Antes dos testes catalíticos as amostras dos catalisadores Co/Ru/MCM-22 passaram por um processo de redução metálica. Este procedimento se faz necessário devido a forte interação que ocorre entre o metal e o suporte zeolítico, dificultando a ativação do catalisador *in situ*. Além disso, esta etapa diminui consideravelmente o tempo gasto no preparo dos testes catalíticos na ativação dos catalisadores (Furtado, 2009).

O procedimento de redução dos catalisadores foi dividido em duas etapas e foram realizadas num forno vertical com reator de quartzo. A primeira etapa consistiu num aquecimento da amostra sob fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g_{cat.}min, da temperatura ambiente até 200 °C com rampa de aquecimento de 10°C/min. permanecendo nesta temperatura por um período de 60 minutos. Na

segunda etapa, o fluxo de nitrogênio foi trocado por hidrogênio. Nesta etapa, o aquecimento sob fluxo contínuo de hidrogênio ocorre a 2°C/min da temperatura de 200 até 550 °C, permanecendo nestas condições por 180 minutos (Figura 14).

Figura 14 – Etapas do procedimento de redução metálica dos catalisadores Co/Ru/MCM-22.



5.6. TESTE CATALÍTICO

Os catalisadores Co/Ru/MCM-22 foram avaliados na síntese de Fischer-Tropsch. As reações foram realizadas em um reator de leito de lama (PARR, modelo 4571) com sistema de agitação magnética e volume nominal de 500 mL. As condições de avaliação foram: temperatura 240 °C, pressão de 10-20 bar e alimentação H₂/CO 1:1 e 2:1. Os testes foram realizados no Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processos, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará (Figura 15).

Figura 15 – Sistema reacional de Fischer-Tropsch do Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processos (UFC).

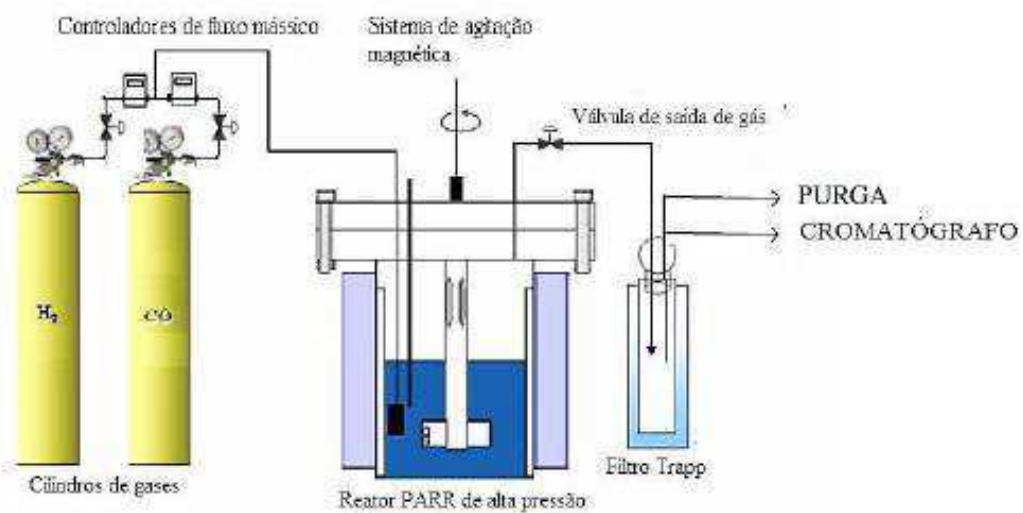


O sistema de agitação do reator é de acoplamento magnético, permitindo a recirculação da fase gás através do leito de lama, e foi ajustado para 760 rpm.

Os catalisadores passam por uma ativação *in situ* durante a obtenção da temperatura de reação, utilizando-se o próprio gás de síntese. Depois de alcançada a temperatura da reação, esta transcorreu por um período de 4 horas, e seus produtos gasosos foram analisados em linha, utilizando-se um cromatógrafo a gás (*Thermos Ultra*). Uma amostra da fase líquida foi retirada após resfriamento do reator e também analisada por cromatografia.

A análise cromatográfica utilizou uma coluna de detectores de condutividade térmica (TCD) e outra de ionização em chama (FID). A Figura 16 mostra uma representação do sistema utilizado na SFT.

Figura 16 – Representação do sistema utilizado para reação de Fischer-Tropsch em laboratório.



Fonte: (Cruz, 2014).

5.7. CARACTERIZAÇÃO

5.7.1. Difração de raios X (DRX)

Neste trabalho foi utilizado o método do pó. Neste, o cristal a ser examinado é reduzido a um pó muito fino e colocado no curso de um feixe de raios X. As análises foram realizadas num difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ variando de acordo com a amostra. Esta análise segue as condições da equação de Bragg (Equação 7).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (7)$$

Onde:

n: ordem de reflexão;

λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada;

$d_{(hkl)}$: distância entre os planos;

θ : ângulo de Bragg do plano cristalino.

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

Os cálculos referentes à cristalinidade de cada amostra foram realizados comparando-se as áreas totais obtidas através dos difratogramas de raios X. Outra informação importante obtida a partir dos difratogramas são os parâmetros de cela unitária (a, b e c) e o volume da cela unitária da fase cristalina, calculados a partir das equações 8 e 9.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

$$V = 0,866 \cdot a^2 \cdot c \quad (9)$$

Onde, d é referente à distância entre os planos de índice (hkl) ; (hkl) são os índices do plano cristalográfico ou índices de Miller; (a, b, c) são os parâmetros de rede; V representa o volume de cela unitária.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

5.7.2. Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise química a partir do EDX permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. As amostras são homogeneizadas, peneiradas a malha 200 mesh (abertura de 0,075 mm). O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX-720 Shimadzu). Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitações do método. A análise foi realizada no Laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

5.7.3. Área Superficial Específica

A área superficial específica de um material sólido é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do sólido, expressa geralmente em cm^2 ou m^2 por grama de sólido.

O método BET baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. O valor da área de superfície

específica é determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de nitrogênio.

Considerando as isotermas de adsorção de BET, os volumes de microporos (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}) são obtidos através da leitura do volume adsorvido (V_{ads}) em $P/P_0 = 0,10$ e $0,95$ expressos pelas Equações 8 e 9:

$$V_{micro} = V_{ads}(P/P_0 = 0,10) \quad (8)$$

$$V_{meso} = V_{ads}(P/P_0 = 0,95) - V_{ads}(P/P_0 = 0,10) \quad (9)$$

Nas análises de área foi utilizado um aparelho da Micromeritics, modelo ASAP 2020 (Figura 17). A análise é dividida em duas etapas: uma etapa de tratamento e outra etapa de adsorção/dessorção física de N_2 . Na primeira etapa, 0,25g da zeólita MCM-22 seca foi colocado dentro de um bulbo de vidro e acoplado no equipamento. Essa amostra foi então aquecida a $350^\circ C$ sob um vácuo de 20mmHg durante ~10 horas. Esta etapa de tratamento tem como objetivo a remoção de impurezas e umidade contida nos poros da amostra. Acabada a fase de tratamento o bulbo foi pesado (após resfriamento) e novamente acoplado no equipamento para análise. A análise consistiu na adsorção física do N_2 variando a pressão até a saturação da superfície do material. Em seguida ocorreu o processo inverso, onde a pressão relativa diminui até a completa dessorção do N_2 . Esse processo se dá a uma temperatura de $-196^\circ C$, onde a amostra foi mergulhada em um recipiente (Dewar) contendo nitrogênio líquido. Por fim, os valores referentes ao volume de N_2 adsorvido (V_{ads}) em função da pressão relativa (P/P_0) são utilizados para determinação das propriedades texturais do material.

Figura 17 – Imagem do equipamento de análise textural modelo ASAP 2020 (Micromeritics).



As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

5.7.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary electrons) e retroespalhados (BSE – backscattering electrons) emitidos pelo material analisado (Duarte *et al.*, 2003).

As microscopias foram utilizadas como caracterização física morfológica das zeólitas e catalisadores. Uma imagem de aparência tridimensional é útil para avaliar a superfície de uma amostra, procurando analisar a presença de defeitos superficiais e uniformidade dos suportes. A análise microestrutural realizada através de MEV é utilizada para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais.

As amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador e fixadas ao porta amostras por uma fita adesiva de carbono. As amostras foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. Esta análise foi realizada no Laboratório de

Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

5.7.5. Redução a Temperatura Programada (RTP)

O RTP determina o número de espécies redutíveis presentes em um catalisador e a temperatura que cada redução ocorreu. A técnica consiste na passagem de uma mistura gasosa, tipicamente H₂/Ar, sobre a amostra submetendo a um aquecimento linear de temperatura, monitorando o perfil de temperatura e consumo de H₂ é possível determinar as condições e teor de redução do catalisador.

Para as análises de redução a temperatura programada utilizou-se um equipamento Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), com um detector de condutividade térmica. A amostra de catalisador (100 mg) foi depositada sobre um leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la. O conjunto foi aquecido a uma taxa de 10°C/min sob fluxo gasoso de 30 mL/min H₂/Ar. O aquecimento foi até a temperatura de 1000°C.

A análise foi realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

5.7.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

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

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Parte I: Material Precursor e Zeolítico (MCM-22)

6.1.1. Difração de Raios X

Os materiais precursores, com 7, 8, 9 e 10 dias de cristalização, são comparados nas Tabelas 1 e 2, através de suas posições angulares (2θ), distâncias interplanares ($d(\text{Å})$) e intensidades relativas (I/I_0).

Tabela 1 – Principais picos característicos das amostras precursoras PMCM-22 (7D) e PMCM-22 (8D).

Plano	PMCM-22 (7D)			PMCM-22 (8D)		
	2θ (°)	d (Å)	I	2θ (°)	d (Å)	I/I_0
002	7,78	11,36	39,53	7,69	11,49	52,73
100	8,2	10,78	63,64	8,13	10,87	68,45
101	9,06	9,76	31,82	8,89	9,947	40,47
102	10,78	8,20	31,54	10,8	8,19	33,70
111	13,88	6,38	18,54	13,81	6,41	21,06
201	15,53	5,70	14,96	15,3	5,79	18,39
202	20,33	4,37	12,97	16,77	5,28	19,01
300	21	4,23	36,42	21,1	4,21	39,07
300	23,56	3,78	49,83	23,54	3,77	61,68
220	26,03	3,42	38,73	25,92	3,44	44,53
310	27,06	3,29	100,00	26,99	3,30	100,00
310	27,5	3,24	49,30	27,39	3,26	47,95

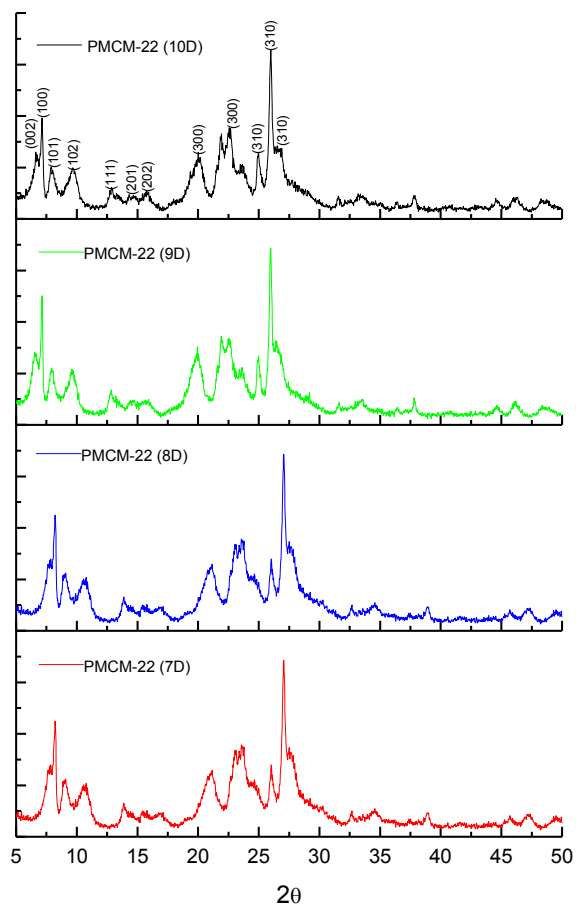
Tabela 2 – Principais picos característicos das amostras precursoras PMCM-22 (9D) e PMCM-22 (10D).

Plano	PMCM-22 (9D)			PMCM-22 (10D)		
	2θ (°)	d (Å)	I	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
002	6,56	13,47	41,64	6,74	13,11	42,56
100	7,13	12,40	72,67	7,14	12,38	60,39
101	7,91	11,18	33,25	7,91	11,18	30,37
102	9,62	9,19	33,65	10,8	8,19	30,74
111	12,84	6,89	20,59	12,85	6,89	18,47
201	14,6	6,07	15,10	14,69	6,03	14,18
202	15,88	5,58	15,13	15,95	5,56	16,86
300	19,95	4,45	48,38	20	4,44	39,86
300	22,48	3,96	49,02	22,57	3,94	54,67
220	25	3,56	40,30	25	3,56	39,00
310	26	3,43	100,00	26	3,43	100,00
310	26,48	3,37	48,38	26,52	3,36	44,69
320	31,62	2,83	13,33	31,54	2,84	13,92

Avaliando os resultados das Tabelas 1 e 2 é possível observar que as amostras precursoras PMCM-22 (7D), PMCM-22 (8D), PMCM-22 (9D) e PMCM-22 (10D), apresentaram valores similares das posições angulares (2θ), distâncias interplanares (d(Å)) e intensidades relativas (I/I₀), indicando a obtenção de tais precursores com características estruturais bem aproximadas.

Os resultados dos difratogramas de Raios X dos materiais precursores da zeólita MCM-22, com 7, 8, 9 e 10 dias de cristalização são apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Difratogramas das amostras sintetizadas (precursores PMCM-22) com tempo de cristalização de 7, 8, 9 e 10 dias.



O acompanhamento do tempo de cristalização mostrou ser possível obter o precursor da zeólita MCM-22 a partir do sétimo dia de síntese, por apresentar todos os principais picos característicos do material.

A intercalação da hexametilenoimina (HMI) entre as camadas das amostras precursoras leva o aparecimento do pico indexado (002) em $2\theta = 6,56^\circ - 7,78^\circ$, comprovando a morfologia de camadas lamelares característica deste material (Ravishankar, *et al.*, 2005). A formação dos precursores foi então comprovada por seus difratogramas de raios X apresentados na Figura 18 os quais estão em concordância com os trabalhos relatados na literatura (Lawton *et al.*, 1996; Calgaroto *et al.*, 2011; Carriço, *et al.*, 2013; Elyassi, *et al.*, 2014), mostrando tratar-se dos precursores da zeólita MCM-22.

Os materiais calcinados, com 7, 8, 9 e 10 dias de síntese, são comparados nas Tabelas 3 e 4, através de suas posições angulares (2θ), distâncias interplanares ($d(\text{Å})$) e intensidades relativas (I/I_0).

Tabela 3 – Principais picos característicos das amostras calcinadas MCM-22 (7D) e MCM-22 (8D).

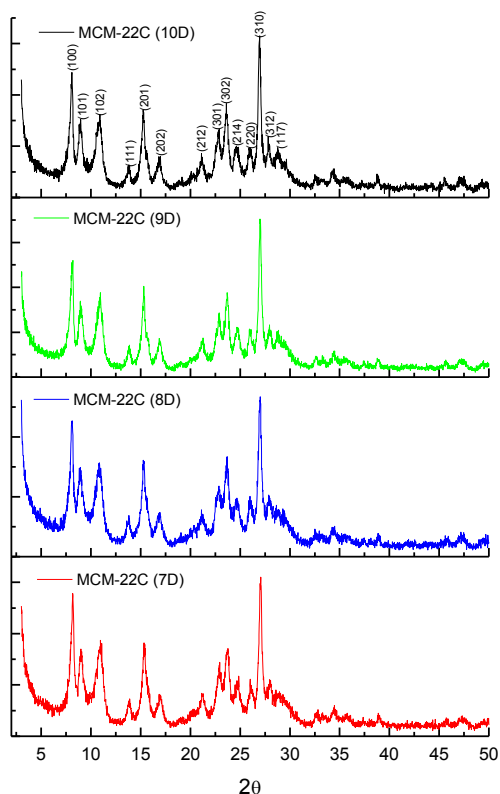
PMCM-22 (7D)				PMCM-22 (8D)		
Plano	2θ (°)	d (Å)	I	2θ (°)	d (Å)	I/I₀
100	8,17	10,82	89,62	8,11	10,90	84,60
101	9,00	9,83	54,71	8,93	9,90	55,39
102	10,97	8,07	60,02	10,84	8,16	58,58
111	13,92	6,36	23,65	13,84	6,40	25,70
201	15,36	5,77	58,65	15,26	5,81	60,10
202	16,9	5,25	26,31	16,93	5,24	27,53
212	21,27	4,18	26,79	21,12	4,21	29,13
301	22,95	3,88	46,34	22,85	3,89	44,06
302	23,79	3,74	55,19	23,68	3,76	62,33
214	24,83	3,59	37,57	24,68	3,61	36,23
220	26,01	3,43	35,48	25,99	3,43	37,27
310	27,08	3,29	100,00	27,01	3,30	100,00
312	28,01	3,19	35,64	27,86	3,20	38,23
117	28,97	3,08	28,08	28,63	3,12	32,00

Tabela 4 – Principais picos característicos das amostras calcinadas MCM-22 (9D) e PMCM-22 (10D).

Plano	MCM-22 (9D)			MCM-22 (10D)		
	2θ (°)	d (Å)	I	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
100	8,17	10,82	73,62	8,08	10,94	77,37
101	8,93	9,90	47,90	8,97	9,86	48,18
102	10,97	8,07	53,16	10,9	8,12	51,42
111	13,87	6,38	19,90	13,83	6,40	20,33
201	15,31	5,79	57,28	15,25	5,81	53,96
202	16,87	5,26	24,43	16,98	5,22	25,55
212	21,26	4,18	24,76	21,1	4,21	27,37
301	22,87	3,89	40,53	22,87	3,89	42,25
302	23,68	3,76	53,48	23,62	3,77	58,07
214	24,7	3,60	31,31	24,64	3,61	31,80
220	25,93	3,44	30,34	25,98	3,43	30,93
310	26,99	3,30	100,00	26,97	3,31	100,00
312	27,93	3,19	32,85	27,83	3,21	37,82
117	28,82	3,10	29,54	28,79	3,10	30,77

A zeólita MCM-22 é formada a partir da calcinação de seu precursor lamelar, PMCM-22. As mudanças estruturais podem ser observadas nos difratogramas dos materiais após a calcinação. Os picos da difração desses materiais são comparados nos difratogramas da Figura 19.

Figura 19 – Difratogramas das amostras calcinadas (zeólita MCM-22) com tempo de cristalização de 7, 8, 9 e 10 dias.



Destacam-se duas regiões de distinção entre os materiais precursores e zeolíticos: a primeira entre $2\theta = 12-25^\circ$, onde a zeólita caracteriza-se por picos agudos e separados, e a segunda ocorre entre $2\theta = 26-29^\circ$ (Lawton *et al.*, 1996; Corma *et al.*, 1997). Os materiais precursores apresentam picos mais alargados e com baixa intensidade, enquanto as zeólitas apresentam picos agudos e bem mais intensos, principalmente na região entre $20-25^\circ$. A presença de picos relativamente largos nas zeólitas está relacionada provavelmente à desordem estrutural ou ao pequeno tamanho de seus cristais (Corma, *et al.*, 1999; Ravishankar, *et al.*, 2005).

Depois de calcinadas, a estrutura lamelar desaparece após condensação das camadas e a estrutura cristalina é obtida. Essa mudança estrutural é observada pelo desaparecimento do pico indexado (002) das amostras precursoras (Leite, 2011).

6.1.2. Parâmetros Cristalográficos

Na Tabela 5 são apresentados, respectivamente, os parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede e volume de cela unitária), obtidos via difração de raios X, dos materiais precursores e calcinados.

Tabela 5 – Parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios X para as amostras precursoras e calcinadas com tempos de síntese: 7, 8, 9 e 10 dias.

Amostras Precursoras	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³	Cristalinidade (%)
	a	b	c		
	PMCM-22 (7D)	1,3287	1,3287		
PMCM-22 (8D)	1,3353	1,3353	2,1356	3,2979	87,63
PMCM-22 (9D)	1,4277	1,4277	2,6820	4,7343	100
PMCM-22 (10D)	1,4270	1,4270	2,4039	4,2393	91,33

Amostras zeolíticas	Parâmetros de rede (nm)			Volume da cela unitária (nm) ³	Cristalinidade (%)
	a	b	c		
	MCM-22 (7D)	1,3303	1,3303		
MCM-22 (8D)	1,3349	1,3349	2,2331	3,4458	84,88
MCM-22 (9D)	1,3331	1,3331	2,2403	3,4482	100
MCM-22 (10D)	1,3370	1,3370	2,1904	3,3921	91,90

A zeólita MCM-22 possui um sistema cristalino hexagonal, onde $a = b \neq c$. Ao avaliar estes parâmetros, antes e após a calcinação, verifica-se que os parâmetros a e b não sofre alteração significativa, enquanto o valor de c diminui principalmente nas amostras de 9 e 10 dias. Essa alteração é característica da zeólita MCM-22 após o processo de calcinação, que elimina o direcionador orgânico (HMI) (Lawton *et al.*, 1998, Leite, 2011).

Os valores obtidos neste trabalho apresentam-se similares aos relatados na literatura: $a = 1,4270$ nm e $c = 2,6800$ nm para o precursor; $a = 1,4251$ nm e $c = 2,519$ nm para a zeólita (Lawton *et al.*, 1996, Leite, 2011).

Na Tabela 5 são apresentados os valores de cristalinidade relativa, obtidos a partir das áreas totais sob os picos mais intensos de cada amostra. O cálculo é feito

tomando como base a amostra com maior área total, neste caso, o precursor e a zeólita com 9 dias de síntese.

6.1.3. Adsorção Física de N₂

A zeólita MCM-22 cristaliza-se como placas (lamelas) de espessura muito fina resultando numa elevada área superficial externa facilmente acessível, onde estão localizadas as semi cavidades (Carricho, *et al.*, 2013).

As amostras calcinadas foram submetidas à análise textural para determinação da área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_{ext}) e do volume de microporos (V_{mic}) presentes nas estruturas (Tabela 6). O volume de microporos (V_{mic}) e a área superficial externa (A_{ext}) foram calculados através do método t-plot. A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método BET.

Tabela 6 – Análise textural das zeólitas MCM-22 com tempos de síntese 7, 8, 9 e 10 dias.

Amostras	Volume		Área	
	V_{mic} (cm ³ /g) ^a	V_{meso} (cm ³ /g) ^b	A_{BET} (m ² /g) ^c	A_{ext} (m ² /g)
MCM-22 (7D)	0,13	0,10	400	112
MCM-22 (8D)	0,14	0,10	415	116
MCM-22 (9D)	0,17	0,11	486	130
MCM-22 (10D)	0,16	0,12	486	136

^a método de t-plot.

^b método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), adsorção.

^c método de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

As amostras calcinadas apresentaram áreas superficiais específicas (A_{BET}) entre 400 e 486 m²/g. Estas áreas estão dentro de uma faixa considerada característica para as zeólitas MCM-22, que geralmente variam entre 310 e ~450 m²/g para a síntese estática, e se apresentam de comum acordo com os valores obtidos na literatura (Ravishankar *et al.*, 2005; Carricho, *et al.*, 2013; Elyassi, *et al.*, 2014; Yin, *et al.*, 2014). Essas amostras de MCM-22 exibem uma área externa média de 124 m²/g, enquanto a área total média é 447 m²/g, ou seja,

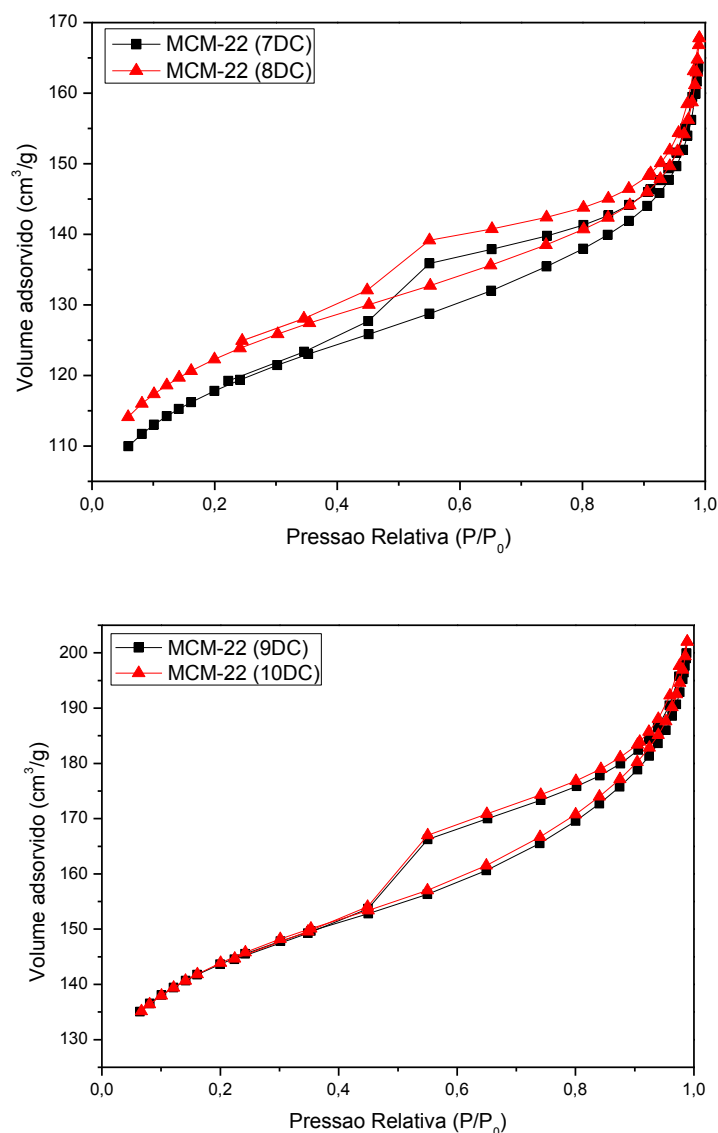
aproximadamente 28% da área superficial específica pode ser atribuída a área superficial externa (Ravishankar *et al.*, 2005). Nota-se que a partir do nono dia de síntese a área do BET estabiliza em 486 m²/g, este resultado corrobora com a análise da cristalinidade, visto que a amostra MCM-22 (9D) foi a mais cristalina dentre as amostras calcinadas.

Os valores das áreas superficiais externas (A_{ext}) encontram-se entre 112 e 136 m²/g, e estão de comum acordo com os valores obtidos na literatura (Corma *et al.*, 1999; Marques *et al.*, 1999; Corma *et al.*, 2000).

O volume de microporos da zeólita MCM-22, sem impurezas ou material amorfo, é de ~0,20 cm³/g (Marques *et al.*, 1999). Os volumes de microporos (V_{mic}) encontrados para as amostras calcinadas estão entre 0,13 e 0,17 cm³/g. Isto indica que as zeólitas MCM-22 (7D) e MCM-22 (8D) apresentaram uma maior contaminação por material amorfo, como é de se esperar, visto que esse tempo de síntese é bem abaixo do ideal para formação de uma estrutura mais cristalina.

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras calcinadas são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Isotermas de adsorção de N₂ das amostras de zeólita MCM-22 com tempos de síntese: a) 7 e 8 dias, b) 9 e 10 dias.



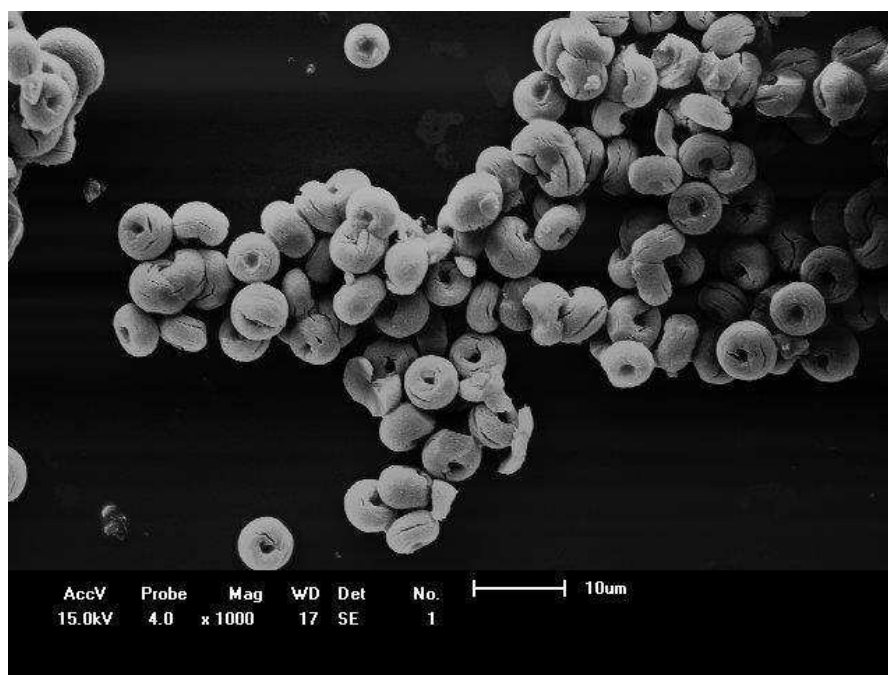
Todas as zeólitas MCM-22 sintetizadas (7DC, 8DC, 9DC e 10DC) apresentaram isotermas de adsorção do tipo I, típico de materiais microporosos (Xue, *et al.*, 2014). Também é possível observar a presença de mesoporos secundários, caracterizada pela histerese em pressões relativas mais elevadas e pelo aumento na quantidade de N₂ adsorvido quando P/P₀ tende a 1, devido a adsorção em multicamadas sobre a superfície externa dos cristais (Cariço, *et al.*, 2013). Um loop, estreito e vertical, na região de pressões relativas próximo de 1, indicia a presença de alguns mesoporos largos (ou macroporos estreitos) em forma

de fendas, onde ocorre a condensação do nitrogênio. Essas fendas são formadas, provavelmente, pela agregação de algumas partículas em forma de placas que originaram a esta estrutura (Marques *et al.*, 1999; Corma *et al.*, 2000).

6.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das zeólitas MCM-22 com 9 e 10 dias de síntese são apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 – Imagens da MCM-22 (9D) calcinada com ampliações de a) x1000 e b) x2000.



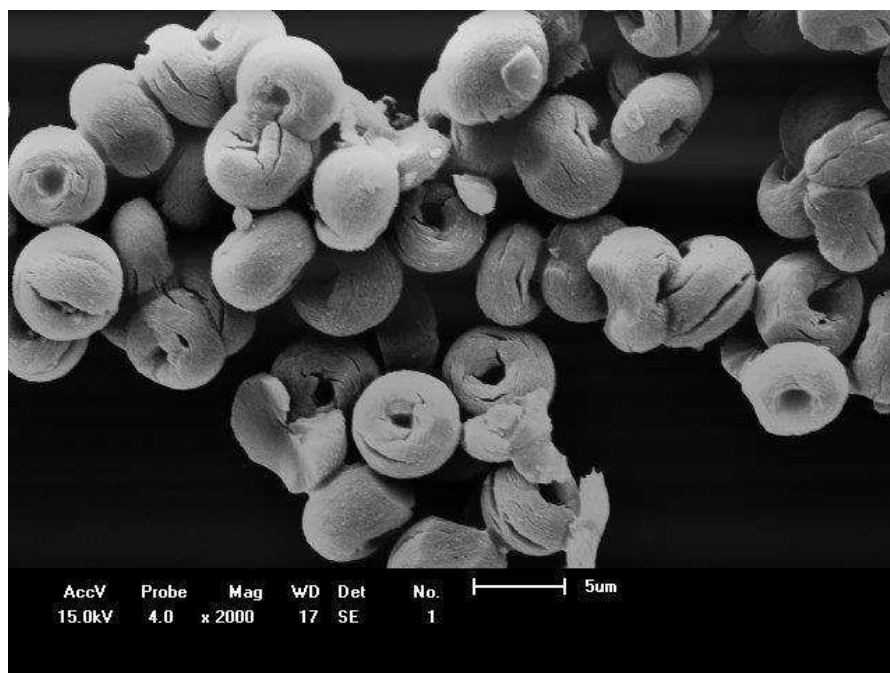
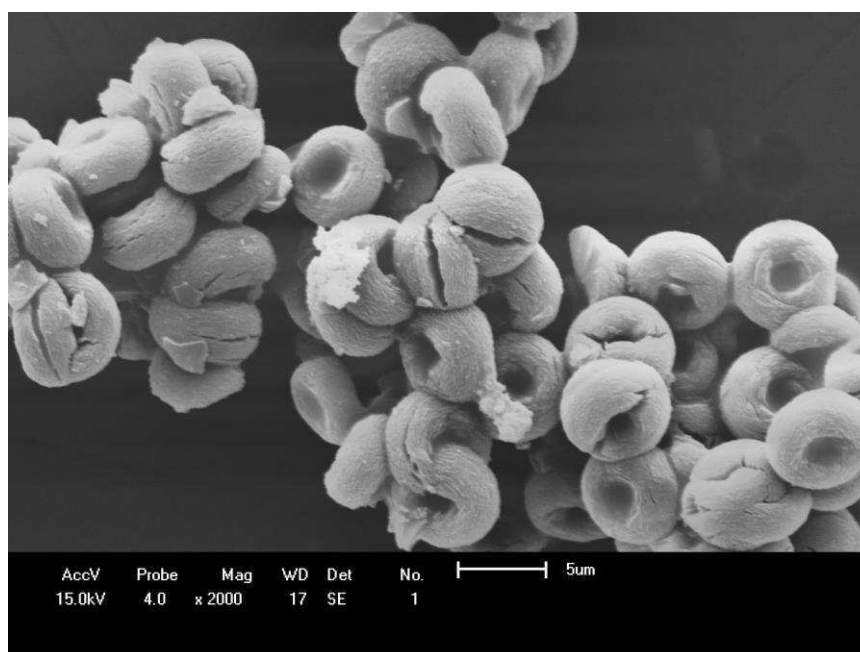
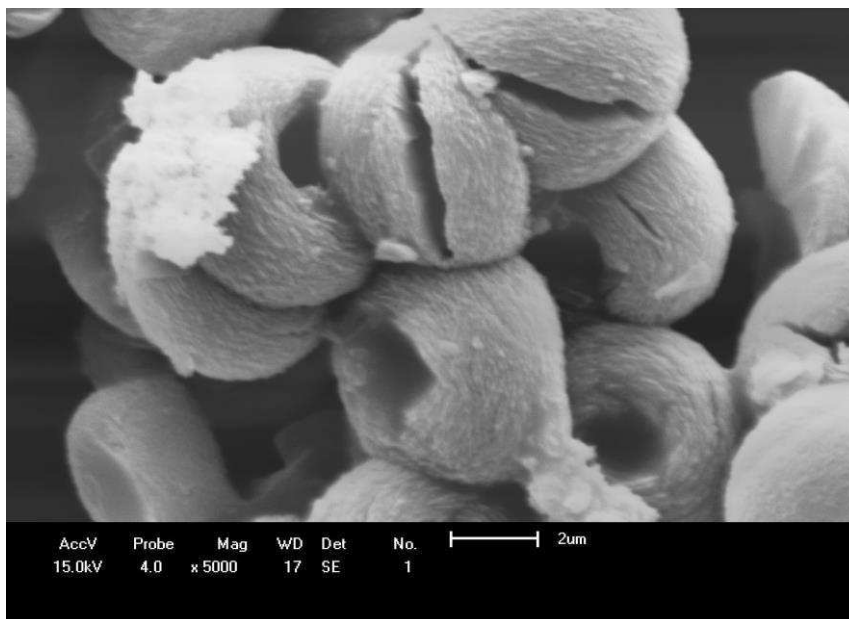


Figura 22 – Imagens da MCM-22 (10D) calcinada com ampliações de a) x2000 e b) x5000.





As duas amostras apresentaram morfologias praticamente idênticas sendo constituídas por cristais em forma de lâminas, os quais se aglomeram formando partículas cilíndricas, sempre com uma depressão na região central. Morfologia semelhante é encontrada em diversos trabalhos utilizando síntese estática (Marques, *et al.*, 1999; Ravishankar, *et al.*, 2005; Wu, *et al.*, 2008; Leite, 2011). Rachaduras são encontradas nas laterais de praticamente todas as unidades devido à eliminação do direcionador orgânico (HMI) após a etapa de calcinação (Ravishankar, *et al.*, 2005; Leite, 2011).

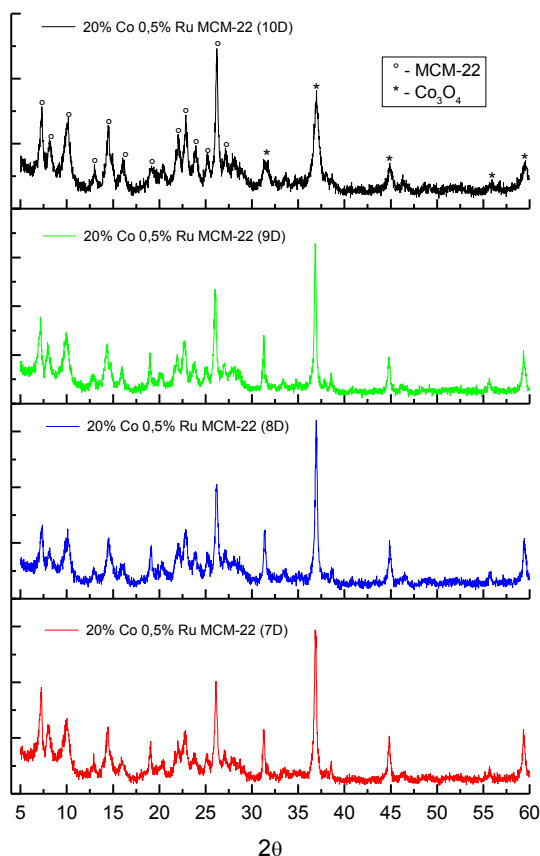
As imagens mostraram ainda que não houve formação de outras fases cristalinas nem a presença de material amorfo em grande quantidade, o que reforça a obtenção destes materiais com elevada pureza e cristalinidade (Leite, 2011).

6.2. Parte II: Catalisadores

6.2.3. Difração de Raios X

Os catalisadores suportados na MCM-22 (7, 8, 9 e 10 dias) foram preparados via impregnação úmida com teores de 20% cobalto e 0,5% rutênio. Os resultados dos difratogramas de Raios X dos catalisadores com diferentes tempos de síntese são apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Difratogramas de raios X dos catalisadores a) 20%Co0,5%RuMCM-22 (7D), b) 20%Co0,5%RuMCM-22 (8D), c) 20%Co0,5%RuMCM-22 (9D) e d) 20%Co0,5%RuMCM-22 (10D).

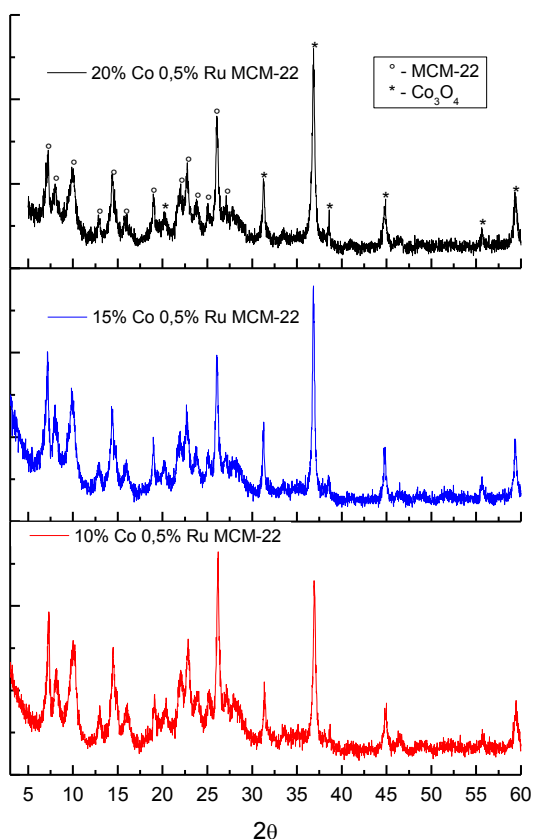


Os difratogramas apresentados na Figura 23 mostram que, mesmo após a impregnação dos metais e calcinações não houve modificações significativas nas estruturas dos suportes zeolíticos, mantendo-se cristalinos. Verificou-se ainda o surgimento de picos bem intensos entre $30 - 60^\circ$, referentes à presença principalmente do óxido de cobalto (Co_3O_4), que se forma pela decomposição do

sal (nitrato de Cobalto) após a calcinação. Não foi possível identificar, através dos difratogramas, a presença do óxido de rutênio (RuO_2). Provavelmente, esta dificuldade de identificação é devida à baixa intensidade dos picos do óxido de rutênio em relação aos picos do óxido de cobalto e do suporte zeolítico.

Após avaliação dos precursores com diferentes tempos de cristalização verificou-se que os materiais preparados com 9 dias de síntese apresentaram, no geral, os melhores resultados de cristalinidade e área superficial e, portanto, foi utilizado como suportes para catalisadores com diferentes teores de cobalto (10, 15 e 20% Co). Os difratogramas de raios X dos catalisadores com diferentes teores de cobalto são apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Difratogramas de raios X dos catalisadores a) 10%Co0,5%RuMCM-22, b) 15%Co0,5%RuMCM-22 e c) 20%Co0,5%RuMCM-22.



Na Figura 24 é possível observar o mesmo comportamento dos difratogramas anteriores, ou seja, não houve alteração estrutural do suporte zeolítico após impregnação e calcinação dos catalisadores com diferentes teores

de cobalto (10, 15 e 20%). Verifica-se apenas uma diminuição na intensidade dos picos do suporte com o aumento do percentual do metal impregnado.

6.2.4. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da composição química com valores dos percentuais de cobalto (Co) dos catalisadores obtidos após dos processos de impregnação e calcinação.

Tabela 7 – Resultados da análise química dos catalisadores Co/Ru/MCM-22.

AMOSTRAS	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Co (%)	Impurezas	SiO₂/Al₂O₃
MCM-22 (10D)	88,47	11,35	---	0,18	13
20%Co0,5%RuMCM-22 (7D)	55,36	8,05	18,76	0,15	11,5
20%Co0,5%RuMCM-22 (8D)	51,69	8,58	18,34	0,21	10
20%Co0,5%RuMCM-22 (9D)	56,44	8,04	18,95	0,34	11,7
20%Co0,5%RuMCM-22 (10D)	57,96	8,34	17,82	0,10	11,6
10%Co0,5%RuMCM-22	61,55	9,38	8,62	2,17	11
15%Co0,5%RuMCM-22	56,69	8,48	13,88	0,43	11
20%Co0,5%RuMCM-22	49,68	8,20	18,23	0,24	10

Os resultados de análise química confirma que a zeólita MCM-22 apresenta alto teor de sílica e baixo teor de alumina, resultando numa razão SiO₂/Al₂O₃ característico da estrutura MCM-22.

As concentrações de Co obtidas dos dados de EDX ficaram próximos dos valores teóricos pretendidos. O equipamento utilizado na análise de composição química apresenta uma limitação para leitura de alguns metais, dentre eles o rutênio, por isso, não foi possível identificar a presença do óxido de rutênio (RuO₂).

A presença de pequenos percentuais de outros constituintes em todas as amostras também é observada, essas impurezas, no entanto, não afetam diretamente o desempenho dos catalisadores.

6.2.5. Adsorção Física de N₂

As amostras dos catalisadores foram submetidas à adsorção física de N₂ para determinação da área superficial específica (A_{BET}), área superficial externa (A_{ext}) e do volume de microporos (V_{mic}) presentes nas estruturas. A Tabela 8 contém os dados referentes à análise textural dos catalisadores 20%Co0,5%RuMCM-22(7D), 20%Co0,5%RuMCM-22(8D), 20%Co0,5%RuMCM-22(9D) e 20%Co0,5%RuMCM-22(10D).

Tabela 8 – Análise textural dos catalisadores de 20%Co/0,5%Ru suportados em MCM-22 com 7, 8, 9 e 10 dias de cristalização e dos catalisadores com 10, 15 e 20%Co0,5%RuMCM-22.

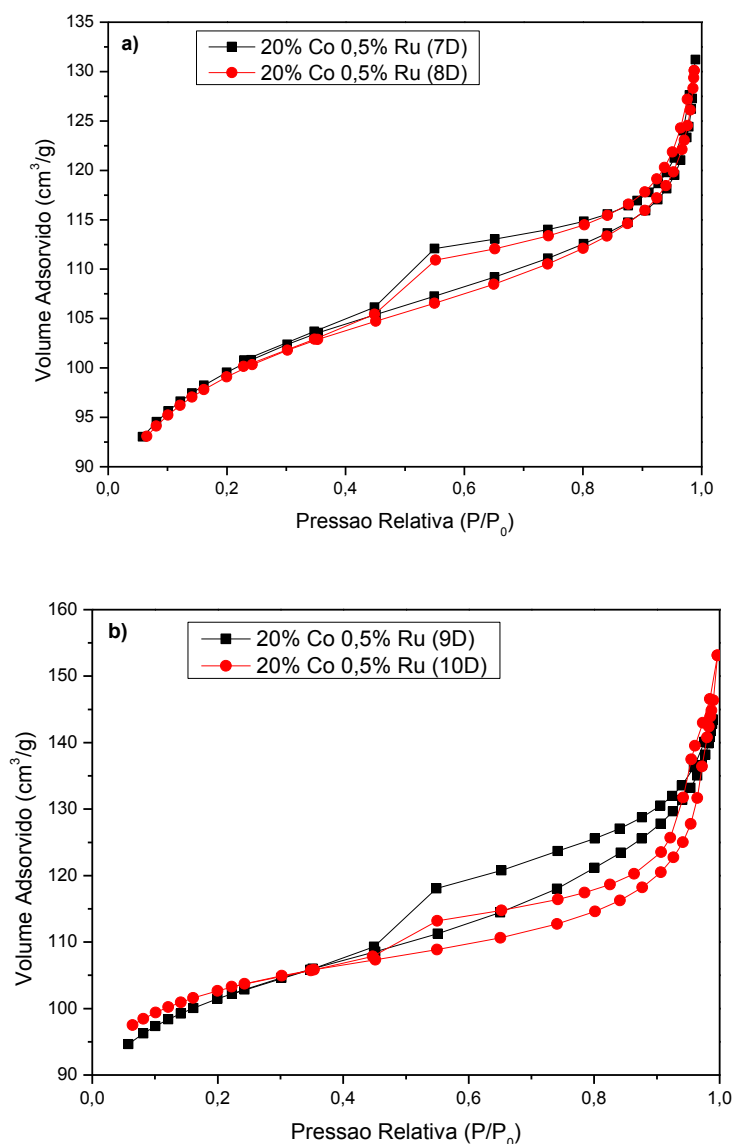
Amostras		Volume		Area	
		V_{mic} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	A_{BET} (m ² /g)	A_{ext} (m ² /g)
MCM-22	(7D)	0,11	0,20	338	92
	(8D)	0,11	0,20	335	91
	(9D)	0,12	0,19	344	96
	(10D)	0,12	0,19	346	77
MCM-22	10%Co	0,11	0,19	324	93
	15%Co	0,11	0,19	314	88
	20%Co	0,10	0,18	303	82

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, verifica-se uma diminuição significativa dos valores de A_{BET} e A_{EXT} dos catalisadores com 7, 8, 9 e 10 dias quando comparadas aos dados da Tabela 6 que contém os dados dos suportes sem metal impregnado. Essa redução nos valores das áreas superficiais é esperada e deve-se a deposição dos óxidos de cobalto e rutênio nos poros da zeólita.

Ao avaliar os dados texturais dos catalisadores com diferentes teores de cobalto (10, 15 e 20%), nota-se o mesmo comportamento anteriormente descrito, ou seja, uma redução significativa das áreas superficiais e externas de todos os catalisadores. No entanto, fica mais clara a influência do percentual de metal impregnado sobre estes parâmetros, pois nota-se uma diminuição gradual das áreas dos catalisadores com o aumento deste percentual.

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores 20%Co0,5%RuMCM-22 com 7, 8, 9 e 10 dias cristalização são apresentadas na Figura 25.

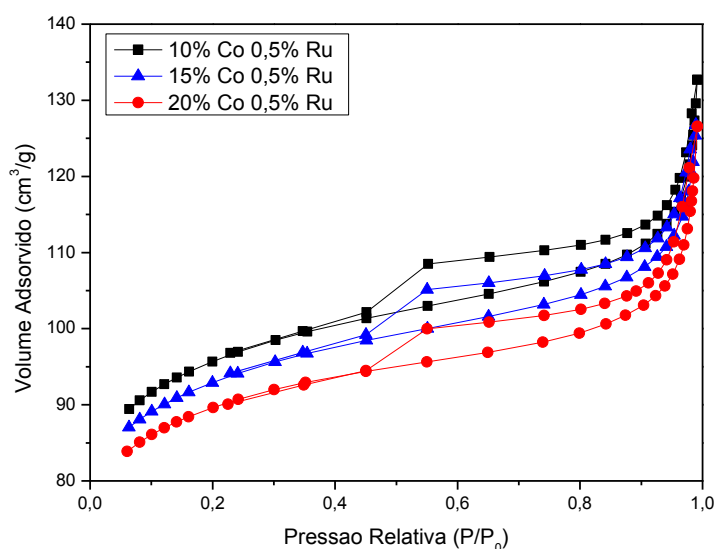
Figura 25 – Isotermas de adsorção de N₂ dos catalisadores 20%Co0,5%RuMCM-22 com diferentes tempo de síntese: a) 7 e 8 dias, b) 9 e 10 dias.



Na Figura 25a é possível observar que não houve alteração significativa nas isotermas dos catalisadores de 7D e 8D, que mostraram comportamento típico de matérias microporosos (isoterma tipo I). Na Figura 25b se destaca a diminuição acentuada do volume de N₂ adsorvido no catalisador 10D, que corresponde a diminuição da área externa deste catalisador vista na Tabela 8.

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores 10%Co0,5%RuMCM-22, 15%Co0,5%RuMCM-22 e 20%Co0,5%RuMCM-22 são apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Isotermas de adsorção de N₂ dos catalisadores com 10, 15 e 20%Co0,5%RuMCM-22.



Os três catalisadores com diferentes teores de cobalto impregnado (10, 15 e 20%Co0,5%RuMCM-22) não passaram por modificações texturais significativas a ponto de modificar sua estrutura microporosa e continuaram apresentando isotermas do Tipo 1. É possível visualizar através das curvas sobrepostas o efeito do percentual de metal impregnado, onde o catalisador 10%Co0,5%RuMCM-22 por possuir um menor teor de metal sobre a superfície do suporte adsorve um maior volume de N₂ em relação aos catalisadores 15%Co0,5%RuMCM-22 e 20%Co0,5%RuMCM-22.

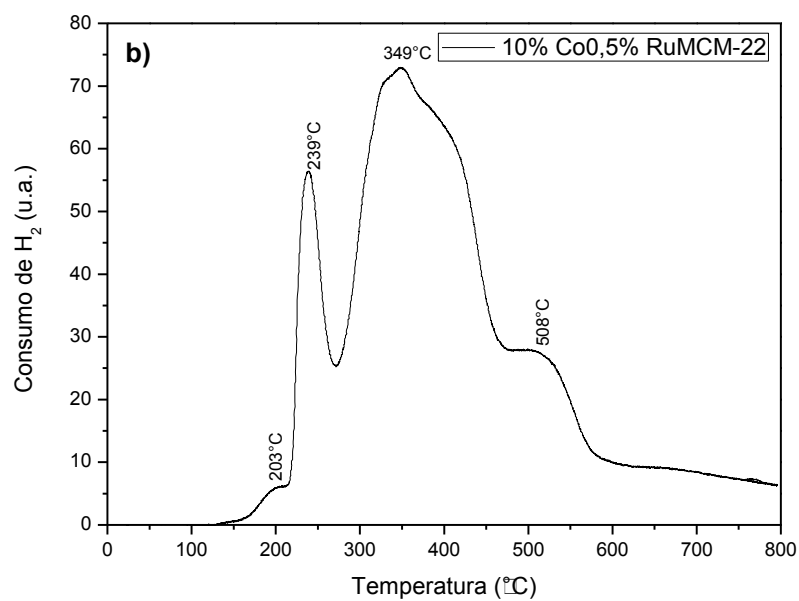
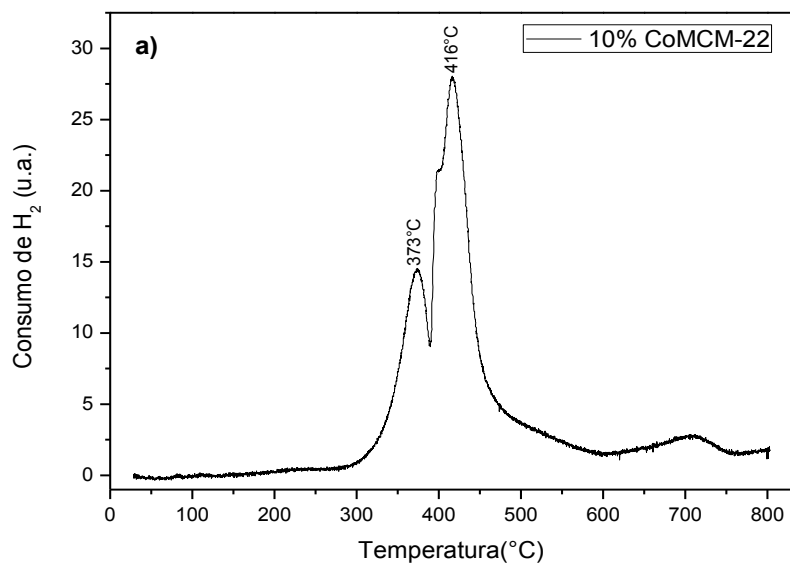
6.2.6. Redução à Temperatura Programada

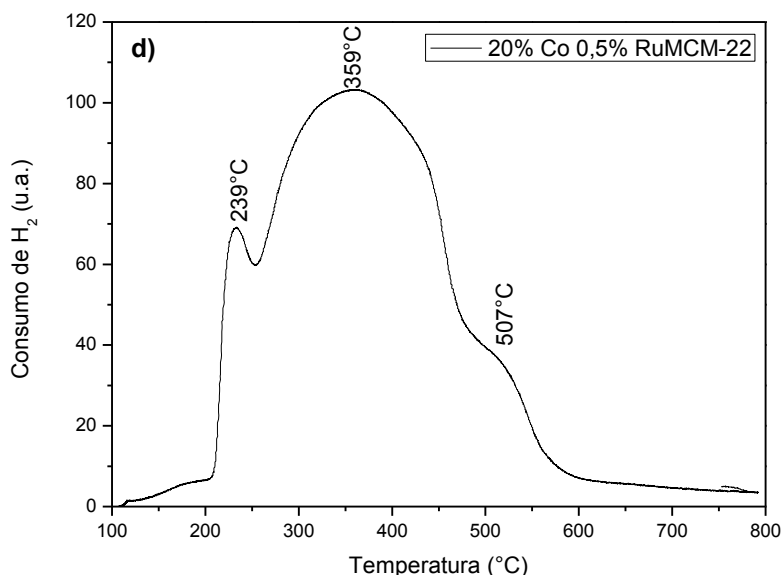
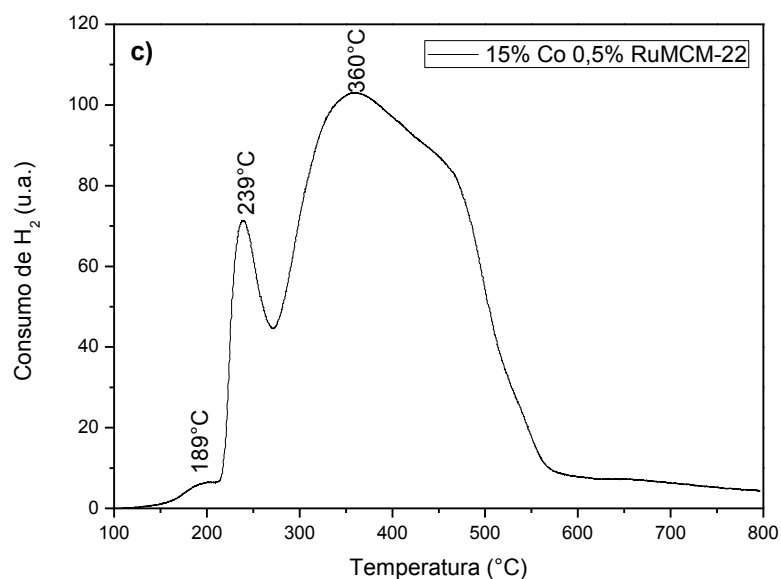
As análises de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores 10%CoMCM-22, 10%Co0,5%RuMCM-22, 15%Co0,5%RuMCM-22 e 20%Co0,5%RuMCM-22, respectivamente, são mostradas nas Figuras 20.

A curva de RTP do catalisador contendo apenas cobalto (10%CoMCM-22), mostrada na Figura 27a, apresenta um pico a 416°C com ombro no lado esquerdo em 373°C, estes dois estágios de redução indicam que a redução do Co_3O_4 ocorre em duas etapas, inicialmente formando CoO e na segunda etapa o Co metálico mostra do nas equações 6 e 7.



Figura 27 – Perfis de RTP dos catalisadores: a) 10%CoMCM-22 b) 10%Co0,5%RuMCM-22, c) 15%Co0,5%RuMCM-22 e d) 20%Co0,5%RuMCM-22.





Analisando os perfis de RTP, os três catalisadores exibem dois principais picos característicos de redução com máximos em ~239°C e 350-360°C, o que corresponde ao processo de redução em dois passos, em que Co_3O_4 é primeiro reduzido para CoO e, em seguida, CoO é reduzida para Co^0 , como relatado por diferentes autores (Riva, *et al.*, 2000; Concepción, *et al.*, 2004). No entanto, os catalisadores 10%Co0,5%RuMCM-22 e 20%Co0,5%RuMCM-22 mostram nitidamente um ombro 507-508°C que pode ser atribuído à redução do cobalto com menores partículas (provavelmente aqueles com menos de 5 nm de diâmetro) (Concepción, *et al.*, 2004). A menor redutibilidade de pequenas partículas de

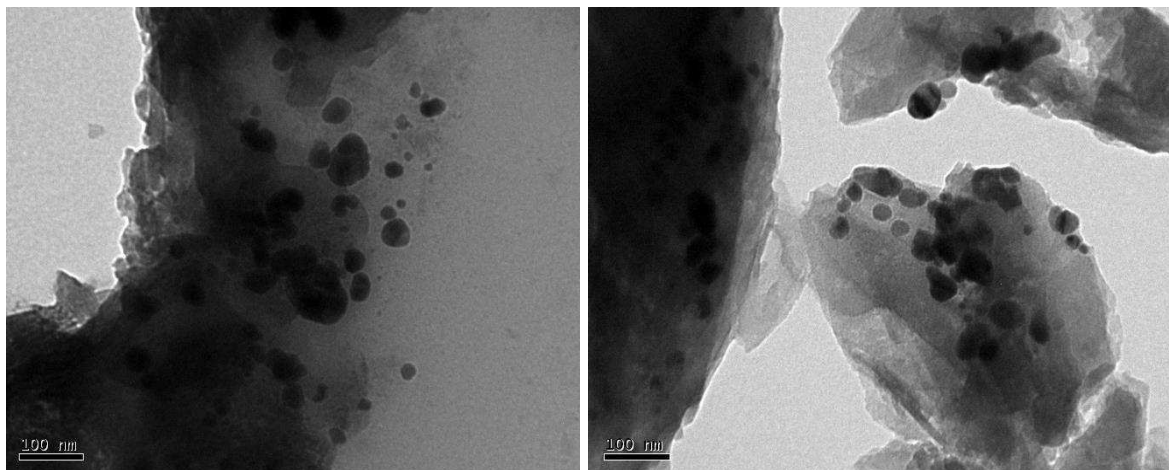
cobalto localizados nos microporos do suporte também tem sido relacionada com uma taxa de difusão mais lenta da água formada na redução, aumentando o seu tempo de residência no interior dos poros (Riva, *et al.*, 2000; Concepción, *et al.*, 2004).

A presença de Ru nos catalisadores ocasionou um deslocamento, para temperaturas mais baixas, de ambos os picos de redução, isto é, a primeira etapa de redução que antes ocorria a 373°C diminuiu para 239°C e a segunda etapa diminuiu de 416°C para ~350°C. Pode-se observar também, um pequeno pico de redução em temperaturas mais baixas (~200°C) nos catalisadores contendo Ru. Esse pico pode ser atribuído a redução de algum resíduo de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (remanescente da calcinação) ou a redução de óxido de rutênio. Considerando o fato de que os catalisadores foram calcinados em 450°C por 6 h, relacionar este pico de redução do óxido de rutênio parece ser mais plausível. Assim, pode ser atribuído ao Ru o papel de diminuição da temperatura de redução da espécie Co pela formação de complexos Ru-Co ou Ru-Co-suporte, ou seja, a presença do promotor Ru reduz a interação do óxido de cobalto com o suporte e aumenta sua redutibilidade. Efeitos promotores, devido à presença de um segundo metal, sobre redutibilidade, atividade e estabilidade do catalisador de cobalto têm sido relatados na literatura (Diehl, *et al.*, 2009; Parnian, *et al.*, 2014).

6.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas Figuras 28 e 29 estão apresentados os resultados da análise de MET dos catalisadores 20%CoMCM-22(7D) e 20%CoMCM-22(8D), respectivamente.

Figura 28 – Imagens obtidas por MET das amostras de 20%Co/MCM-22(7D) e 20%CoMCM-22(8D).

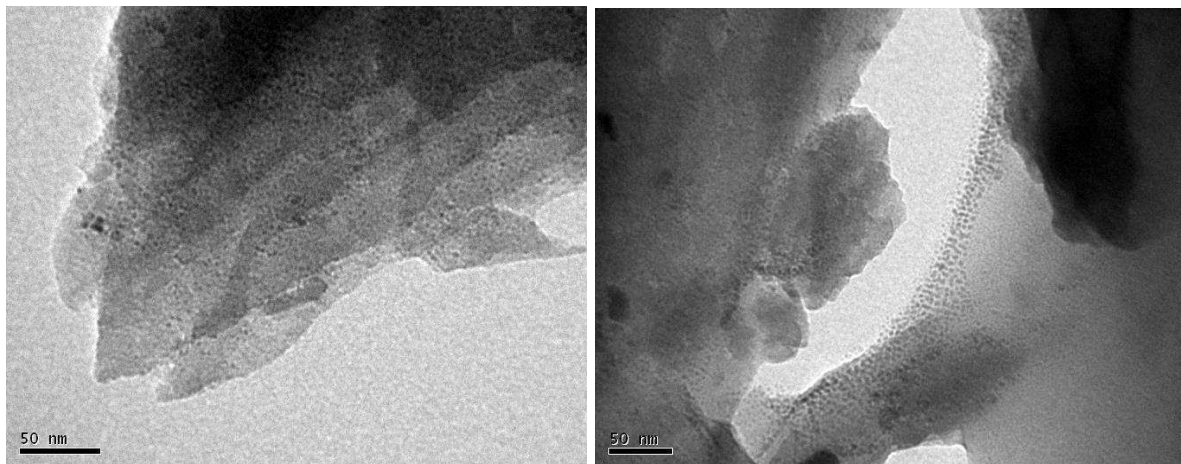


As micrografias da figura 28 mostram a formação de aglomerados de cobalto sobre a superfície do suporte MCM-22. Estas partículas possuem tamanhos diversos com dimensões médias da ordem de 50nm. Também é possível observar que grande parte do material impregnado está localizada na parte externa do suporte e que não houve uma dispersão regular das partículas metálicas sobre a superfície.

Esta formação irregular das partículas do metal Co pode ser atribuída tanto pelo método de impregnação úmida, que não favorece a formação de partículas homogêneas, quanto pelo processo de calcinação que pode influenciar na sinterização de partículas menores. O fenômeno de aglomeração das nanopartículas metálicas no suporte está muito relacionado com as condições aplicadas e as propriedades do material catalítico. Em particular, a taxa de sinterização é influenciada pela temperatura, ambiente químico, do tipo de suporte, do promotor adicionado e o tamanho de partículas de metal (Tsakoumis, *et al*, 2014).

A Figura 29 apresenta as microscopias eletrônicas de transmissão das amostras de catalisadores 20%Co/Ru/MCM-22(7D) e 20%Co/Ru/MCM-22(8D) utilizando o metal Ru como promotor. Lembrando que a preparação destes catalisadores foi feita utilizando o método de co-impregnação.

Figura 29 – Imagens obtidas por MET das amostras de 20%Co/Ru/MCM-22(7D) e 20%Co/Ru/MCM-22(8D).



Nas duas imagens da Figura 29 fica claro que a adição do metal rutênio favoreceu tanto a dispersão da fase metálica sobre a superfície do suporte zeolítico quanto à diminuição do tamanho das partículas de cobalto. Não houve formação de aglomerados metálicos, visto que, a ação do promotor aliado à interação com o suporte zeolítico diminui o efeito de sinterização das partículas menores.

6.2.8. Testes Catalíticos

Após quatro horas de reação, utilizando-se os catalisadores Co/Ru/MCM-22, os produtos foram analisados via cromatografia gasosa. Com os resultados pode-se traçar o perfil de hidrocarbonetos produzidos em cada experimento. Os resultados dos perfis de hidrocarbonetos gerados via síntese Fischer-Tropsch, de acordo com a condição e os catalisadores utilizados, são apresentados na Tabela 9. As tabelas contendo a distribuição completa de produtos encontra-se nos Anexos.

Tabela 9 – Perfil de concentração de hidrocarbonetos dos produtos obtidos utilizando o catalisador Co/Ru/MCM-22.

AMOSTRAS	T (°C)	PRESSÃO (bar)	H ₂ /CO	SELETIVIDADE		
				C ₁ -C ₂	C ₃ -C ₄	C ₅₊
20%Co0,5%RuMCM-22 (7D)	240	10	1	1,74	1,60	96,66
	240	20	1	17,18	21,98	60,84
20%Co0,5%RuMCM-22 (8D)	240	20	1	7,55	6,80	85,65
	240	20	2	25,01	9,95	65,04
20%Co0,5%RuMCM-22 (9D)	240	10	1	2,27	1,86	95,87
	240	20	1	13,79	20,13	66,09
20%Co0,5%RuMCM-22 (10D)	240	10	1	6,01	5,93	88,06
	240	20	2	26,92	16,77	56,32

Na Tabela 9, estão indicadas às seletividades dos catalisadores a gás industrial (C₁-C₂), gás liquefeito de petróleo – GLP (C₃-C₄) e hidrocarbonetos líquidos (C₅₊). Nos catalisadores onde houve variação da pressão de 10 para 20 bar a seletividade a gás industrial variou de 1,74% a 17,18% para o catalisador Co/Ru/MCM-22 (7D) e 2,27 a 13,79% para o catalisador Co/Ru/MCM-22 (9D). Houve um aumento significativo também na formação de produtos na faixa do GLP, de 1,60% para 21,98% e 1,86 para 20,13%, respectivamente. Por outro lado, a seletividade a hidrocarbonetos líquidos na faixa de C₅₊ é reduzida de 96,66% para 60,84% e 95,87 para 66,09% com o aumento da pressão. É possível supor que tal diferença de comportamento esteja ligada à difusão de produtos e reagentes. A 20 bar a pressão parcial do hidrogênio, leva à formação de produtos saturados de

cadeias curtas, enquanto que a 10 bar, a pressão parcial do hidrogênio favorece o crescimento das cadeias dos produtos, tão logo a reação se inicia (Shimizu, *et al.*, 2015). Isto indica que os catalisadores Co/Ru/MCM-22 apresentam melhor rendimento em pressões mais amenas.

No catalisador Co/Ru/MCM-22 (8D) a pressão foi mantida em 20 bar nos dois experimentos, variando a razão H₂/CO de 1:1 para 2:1. Neste caso, a seletividade a C₁-C₂ aumentou significativamente de 7,55% para 25,01% enquanto que na faixa correspondem os hidrocarbonetos C₃-C₄ a variação não foi tão alta saindo de 6,80% para 9,95%. Com relação à seletividade a produtos C₅₊, houve uma redução da seletividade de 85,65% para 65,05%. O resultado de seletividade a C₅₊ mais baixo (56,32%) foi obtido no catalisador Co/Ru/MCM-22 (10D), nas condições de 20 bar e alimentação de 2:1. Além disso, houve uma maior tendência à formação de produtos de cadeia curta na faixa de C₁-C₂ (26,92%) e C₃-C₄ (16,77%).

O aumento da presença de H₂ (2:1) aliado a grande carga de sítios ativos, favorece a presença de hidrogênio adsorvido nas vizinhanças de hidrocarboneto adsorvido, o que leva a formação de hidrocarbonetos saturados de cadeias mais curtas, o que explica o aumento da seletividade na faixa de C₁-C₂ (Kangvansura, *et al.*, 2014). Ao contrário, uma baixa razão H₂/CO (1:1) diminui a presença de hidrogênio adsorvido nas vizinhanças de hidrocarbonetos adsorvidos, o que favorece o crescimento das cadeias de carbono. Este resultado mostra uma maior sensibilidade do catalisador à presença de H₂, provocando um aumento na taxa de terminação da cadeia.

7. CONCLUSÕES

Através da difração de raios x, foi possível verificar que o método de síntese estática foi efetivo na obtenção dos materiais precursores e zeolíticos MCM-22. Observou-se a formação dos precursores PMCM-22 com tempos de cristalização variando de 7 a 10 dias, apresentaram típicos espectros estruturais com picos característicos, assim como parâmetros cristalográficos muito próximos aos encontrados na literatura.

As análises de microscopia eletrônica de varredura e das propriedades texturais da zeólita MCM-22, indicaram que estes materiais possuem alto grau de cristalinidade, são isentos de fases amorfas e possuem áreas superficiais numa faixa similar às relatadas na literatura. Com estes resultados comprovou-se ser possível obter o precursor zeolítico PMCM-22 num menor tempo utilizando o método de síntese estática empregado neste trabalho.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo metais evidenciaram que durante a calcinação dos sais de Co e Ru, estes se decompõem formando os óxidos Co_3O_4 e RuO_2 . Este comportamento só foi verificado na prática para o metal Co, visto que não foi possível observar os picos referentes ao óxido de Ru.

As medidas de área superficiais dos catalisadores impregnados com metais apresentaram valores inferiores comparados aos suportes puros. Esta redução está relacionada tanto com o teor dos metais (Co e Ru) impregnados quanto com o bloqueio de alguns poros do suporte. Entretanto, ficou evidenciado que o suporte permite a deposição de altos teores de cobalto sem variações significativas na estrutura do material.

A redução dos catalisadores contendo Co e Ru suportados na zeólita MCM-22 mostrou um comportamento intermediário entre o contendo apenas Co. Foi possível comprovar que a presença de Ru ocasiona um deslocamento do pico de redução, associado ao óxido de cobalto, para temperaturas menores.

Segundo a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) verificou-se que o Ru favoreceu a diminuição do tamanho das partículas de cobalto e aumentou a dispersão do metal sobre a superfície, evitando a formação de aglomerados e a sinterização dessas partículas menores.

Os testes catalíticos mostraram que os catalisadores Co/Ru/MCM-22(7D), Co/Ru/MCM-22(8D), Co/Ru/MCM-22(9D) e Co/Ru/MCM-22(10D) possuem alta seletividade a hidrocarbonetos C₅₊ atingindo percentuais acima de 96% em pressões e razões de alimentação moderadas. Estes resultados indicam um alto potencial da zeólita MCM-22 como suporte de catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade dos trabalhos aqui efetuados, sugere-se:

- Utilizar o precursor PMCM-22 para síntese da zeólita deslaminada ITQ-2, visando o aumento da área superficial, já que este material expõe as camadas internas da estrutura MWW não acessíveis na forma cristalina MCM-22.
- Utilizar a zeólita ITQ-2 como suporte metálico (Co e Ru) para aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch, esperando que este material apresente uma melhor dispersão dos metais sobre sua superfície, aumentando assim a eficiência do catalisador quando comparado com o suporte MCM-22.
- Utilizar outros métodos de deposição dos metais para se determinar qual a influencia do método de deposição sobre as propriedades catalíticas destes materiais na síntese de Fischer-Tropsch.
- Utilizar como suporte zeólitas com diferentes razões Si/Al, o que implica em materiais com diferenças na acidez, de modo a se determinar a relação entre a acidez do suporte e as propriedades catalíticas do material na SFT.
- Variar a razão molar H_2/CO no gás de síntese utilizado como reagente na reação de Fischer-Tropsch sobre os catalisadores sintetizados neste estudo, de modo a determinar a composição na alimentação do reator que produz o melhor rendimento em hidrocarbonetos líquidos na faixa de gasolina e diesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADESINA, A. A., Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs, **Appl. Catal. A**, v. 138, p. 345-367, 1996.
2. AGUILAR, J.; PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; CORMA, A.; MELO, F. V.; SASTRE, E. Alkylation of biphenyl with propylene using MCM-22 and ITQ-2 zeolites. **Catalysis Today**. v. 133 –135, p. 667–672, 2008.
3. ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZA, O.; CENTENO, M. A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTESA, M. Fischer Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal**. v. 167, p. 536-544, 2011.
4. BESSEL, S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 126, p. 235-244, 1995.
5. 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.
6. CALGAROTO, C.; SCHERER, R. P.; CALGAROTO, S.; OLIVEIRA, J. V.; OLIVEIRA, D.; PERGHER, S. B.C. Immobilization of porcine pancreatic lipase in zeolite MCM 22 with different Si/Al ratios. **Applied Catalysis A: General**. v. 394, p. 101–104, 2011.
7. 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.
8. CARRIÇO, C. S.; CRUZ, F.T.; SANTOS, M.B.; PASTORE, H.O.; ANDRADE, M.C.; MASCARENHAS, A.J.S. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 181, p. 74-82, 2013.

9. CEJKA, J.; CENTIB, G.; PARIENEC, J. P.; ROTH, W. J. Zeolite-based Materials for Novel Catalytic Applications: Opportunities, Perspectives and Open Problems. **Catalysis Today**. v. 179, p. 2-15, 2012.
10. CONCEPCIÓN, P., LÓPEZ, C., MARTÍNEZ, A., PUNTES, V. F. Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer–Tropsch synthesis reaction. **Journal of Catalysis**. v. 228, p. 321-332, 2004.
11. COOK, K. M., PEREZ, H. D., BARTHOLOMEW, C. H., HECKER, W. C. Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 482 p. 275–286, 2014.
12. CORMA, A. State of The Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 216, p. 298-312, 2003.
13. CORMA, A., GONZÁLEZ-ALFARO, V., ORCHILLÉS, A. V., Decalin and Tetralin as Probe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil. **Journal of Catalysis**. v. 200, p. 34-44, 2001.
14. CORMA, A.; CORELL, C.; FORNÉS, V.; KOLODZIEJSKI, W.; PÉREZ-PARIENTE, J. Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22. **Zeolites**, v. 15, p. 576-582, 1995.
15. CORMA, A.; FORNÉS, V.; GUIL, J. M.; PERGHER, S. B.; MAESEN, T. L. M.; BUGLASS, J. G. **Microporous Mesoporous Materials**. v. 38, p. 301, 2000.
16. CORMA, A.; FORNÉS, V.; MARTÍNEZ, T. J.; PERGHER, S. B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses. **Journal of Catalysis**. v. 186, p. 57-63, 1999.
17. CORMA, A.; FORNÉS, V.; PERGHER, S. B.; MAESEN, T. L. M.; BUGLASS, J. G. **Nature**. v. 396, p. 353, 1998.

18. CORMA, A.; SASTRE, G.; CANTIN, A.; DIAZ-CABANÑAS, M. J. **Chemical Materials**. v. 17, p. 545, 2005.
19. CORMA, C. A., CASTE, P. S. B., Fornes, S. V., PATENTE WO 9717290, 1997.
20. COSTA, A. F.; CERQUEIRA, H. S.; FALABELLA, E.; AGUIAR S.; ROLLÁN, J., MARTÍNEZ, A. New Supports for Co-based Fischer-Tropsch Catalyst. **Natural Gas Conversion**. v. 8, p. 141-146, 2007.
21. CRUZ, M. G. A. **Síntese e Análise de Catalisadores de Ferro Suportados em Carbono Ativado para Síntese de Fischer-Tropsch**. Dissertação de Mestrado, UFCE, Fortaleza – CE, 2014.
22. CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, intermediates and Reaction Mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 82, p. 1-78, 2005.
23. DELITALA, C.; CADONI, E.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; MELIS, S.; FERINO, I. Liquid-phase thiophene adsorption on MCM-22 zeolite and activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p.197–21, 2008.
24. DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous**, v.90, p.73-80, 2006.
25. DIEHL, F.; KHODAKOV, A.Y. Promotion of cobalt Fischer–Tropsch catalysts with noble metals: a review. **Oil Gas Sci. Technol**. v. 64, p. 11–24, 2009.
26. DJIK, H. A. J. **The Fisher-Tropsch Synthesis: A Mechanistic Study using Transient Isotopic Tracing**. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2001.
27. DRY, M. E. Pratical and Theoretical Aspects of the Catalytic Fischer-Tropsch Process. **Applied Catalysis A: General**. v. 138, p. 139-344, 1996.
28. DRY, M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. **Catalalysis Today**, v. 71, p. 227-241, 2002.

29. DRY, M. E., The Fischer-Tropsch process – Commercial aspects, **Catal. Today**, v. 6, p. 183-206, 1990.
30. DRY, M. Fischer–Tropsch reactions and the environment. **Applied Catalysis A**, 1999. v. 189, n. 2, p. 185–190, Dec. 1999.
31. DRY, M. The Sasol Fischer–Tropsch processes. In: LEACH, B. (Ed.). **Applied industrial catalysis**. New York: Academic Press. v. 2, p. 167–213, 1983.
32. DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FSCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. v. 30, p. 3-15, 2003.
33. ELYASSI, B.; ZHANG, X.; TSAPATSI, M., Long-term steam stability of MWW structure zeolites (MCM-22 and ITQ-1). **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 193, p. 134-144, 2014.
34. ERNST, B., LIBS, S., CHAUMETTE, P., KIENNEMANN, A. Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 186, n. 1-2, p. 145 - 168, 1999.
35. FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**. v. 189, p. 2-27, 2012.
36. Fischer, F.; Tropsch, H.; **Brennst-Chem**. v. 4, p. 276, 1923.
37. FISCHER, N.; VAN STEEN, E.; CLAEYS, M. Structure sensitivity of the Fischer Tropsch activity and selectivity on alumina supported cobalt catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 299, p. 67-80, 2013.
38. FLEISCH, T.H., SILLS, R.A., BRISCOE, M.D. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 11, p. 1., 2002.
39. FRONTERA, P.; TESTA, F.; AIELLO, R.; NAGY, J. B. The Behaviour of the Framework Aluminium During ITQ-2 formation from MCM-22(P). **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 158 (A), p. 271-278, 2005.

40. FU, T.; LI, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Science**. ARTICLE IN PRESS, 2015.
41. 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**. Tese de Doutorado, INPE, São José dos Campos – SP, 2009.
42. GILL, S. S.; TSOLAKIS, A.; DEARNA, K. D.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. Combustion Characteristics and Emissions of Fischer-Tropsch Diesel Fuels in: **IC Engines, Progress in Energy and Combustion Science**. v. 37, p. 503-523, 2011.
43. HAO, J.; WANG, Y.; LIU, G.; ZHANG, J.; LI, GUOAHU, L.; MA, X. Synthesis of ITQ-2 Zeolite and Catalytic Performance in n-Dodecane Cracking. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. xxx, p. xxx-xxx, 2014.
44. IGLESIA, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 161, p. 59-78, 1997.
45. IGLESIA, E., SOLED, S. L., FIATO, **SiO₂ – Promoted cobalt catalyst on a support of TiO₂ for converting synthesis gas to heavy hydrocarbons**. R.A. US Patent N°. 4794099, 1988.
46. IGLESIA, E., SOLED, S.L., FIANTO, R.A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 137, n. 1, p. 212-224, 1992.
47. International Zeolite Association Database. <<http://www.izastructure.org/databases>>, 2013 (accessed 03.06.13).
48. JACOBS, G.; DAS, T. K.; ZHANG Y. J. L.; RACOILLET, G., DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Support, Loading, and Promoter Effects on the Reducibility of Cobalt Catalysts. **Applied Catalysis**. v. 233 (A), p. 263, 2002.

49. JAGER, B.; DRY, M. E.; SHINGLES, T.; STEYNBERG, A.P. Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Letters**, v. 7, n. 1-4, p. 293-302, 1990.
50. JOHNSON, B. G.; BARTHOLOMEW, C. H.; GOODMAN, D. W. The Role of Surface Structure and Dispersion in CO Hydrogenation on Cobalt. **Journal of Catalysis**. v. 128, p. 231, 1991.
51. JUNG J. S.; KIMA, S. W.; MOON, D. J. Fischer-Tropsch Synthesis over cobalt based catalyst supported on diferente mesoporous sílica. **Catalysis Today**. v. 185, p. 168-174, 2012.
52. JUNG, H. J.; PARK, S. S.; SHIN, C. H.; PARK, Y. K.; HONG, S. B. Comparative catalytic studies on the conversion of 1-butene and n-butane to isobutene over MCM-22 and ITQ-2 zeolite. **Journal of Catalysis**. v. 245, 65 – 74, 2007.
53. JUTTU, G. G.; LOBO, R. F. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.40, p. 9-23, 2000.
54. KANGVANSURA, P.; SCHULZ, H.; SURAMITR, A.; POO-ARPORN, Y.; VIRAVATHANA, P.; WORAYINGYONG, A. Reduced cobalt phases od ZrO₂ and Ru/ZrO₂ promoted cobalt catalysts and product distributions from Fischer-Tropsch synthesis. **Materials Science and Engineering B**, v. 190, p. 82–89, 2014.
55. KEYVANLOO, K.; HECKER, W; C.; WOODFIELD, B. F.; BARTHOLOMEW, C. H. Highly active and stable supported iron Fischer-Tropsch catalysts: Effects of support properties and SiO₂ stabilizer on catalyst performance. **Journal of Catalysis**. v. 319, p. 220-231, 2014.
56. KHODAKOV, A. Y., Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance, **Catalysis Today**. v. 144, p. 251-257, 2009.
57. KLERK, A. Fischer-Tropsch Refining. Wiley-VCH Verlag & Co. Weinheim, Germany, 2011.

58. KRISHNA, R., SIE, S.T. Design and Scale-up of the Fischer–Tropsch Bubble column slurry reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 64, p. 73–105, 2000.
59. LALLEMAND, M.; RUSU, O. A.; DUMITRIU, E.; FINIELS, A.; FAJULA, F.; HULEA, V. NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. **Applied Catalysis A: General**, v.338, p.37–43, 2008.
60. LAREDO, G. C.; SOLORZANO, R. Q.; CASTILLO J. J.; HERRERA, A.; GUTIERREZ, J. L. G. Benzene reduction in gasoline by alkylation with propylene over MCM-22 zeolite with a different Bronsted/Lewis acidity rations. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 37– 45, 2013.
61. LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C., D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H.-K. C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. **Journal of Physical and Chemical**. v.100, p. 3788-3798, 1996.
62. LAWTON, S. L.; LEONOWICZ, M. E.; PARTRIDGE, R. D.; CHU, P.; RUBIN, M. K. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 23, p. 109, 1998.
63. LEITE, R. C. N. **Síntese Hidrotérmica de Zeólitas do Tipo MCM-22 com Rotas de Síntese com Mínimo de Direcionadores Orgânicos e Preparação de Catalisadores Níquel, Platina e Rutênio**. TESE DE DOUTORADO, UFCG-PB, 2011.
64. LI, J., JACOBS, G., DAS, T., DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a ruthenium promoted Co/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, p. 255–262, 2002.
65. LIMA, L. A. **Síntese de Catalisadores (Co/SBA-15) Utilizados na Reação de Fischer-Tropsch**. Dissertação de Mestrado. UFCG-PB, Campina Grande, 2011.

66. MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.32, p.131-145, 1999.
67. MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. Fischer–Tropsch synthesis of Hydrocarbons over Mesoporous Co/SBA-15 Catalysts: The Influence of Metal Loading, Cobalt Precursor, and Promoters. **Journal of Catalysis**. v. 220, p. 486, 2003.
68. 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/SiO₂-zeolite Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 249, p. 162-173, 2007.
69. MORALES, F., WECKHUYSEN, B. M., Promotion Effects in Co-based Fischer-Tropsch Catalysis. **Royal Society of Chemistry**, v. 19, pp. 1–40, 2006.
70. NARKHEDE, V. V.; GIES, H. Crystal Structure of MCM-22 (MWW) and Its Delaminated Zeolite ITQ-2 from High-Resolution Powder X-Ray Diffraction Data: Na Analysis Using Rietveld Technique and Atomic Pair Distribution Function. **Chemical Materials**. v. 21, p. 4339-4346, 2009.
71. NURUNNABI, M.; TURN, S. Q. Pore size effects on Ru/SiO₂ catalysts with Mn and Zr promoters for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**. v. 130, p. 155-164, 2015.
72. OJEDA, M.; NABAR, R.; NILEKAR, A. U.; ISHIKAWAA, A.; MAVRIKAKIS, M.; IGLESIA, E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis, **Journal of Catalysis**. v. 272, p. 287-297, 2010.
73. OUKACI, R., Overview of the current status of Fischer-Tropsch technology. **Leading Energy Solutions**. 2002.
74. OUKACI, R.; SINGLETON, A. H.; GOODWIN J. G. JR., **Applied of Catalysis**. v. 186 (A), p. 129. 1999.

75. PARNIAN, M. J.; NAJAFABADI, A. T.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, A.; NAZZARI, I.; Ru promoted cobalt catalyst on γ -Al₂O₃: Influence of diferente catalyst preparation method and Ru loadings on Fischer-Tropsch reaction and kinetics. **Applied Surface Science**. v. 313, p. 183-195, 2014.
76. PEREGO, G.; VILLA, P. Catalyst Preparation Methods. **Catalysis Today**. v. 34, p. 281-305, 1998.
77. PIETRE, M. K. A. **Questão do Acesso em Zeólitos: Os Zeólitos Lamelares**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campinas – Instituto de Química. Campinas – SP, 2012.
78. PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; CONCEPCIÓN, P.; TOST, R. M. Cobalt Particle Size Effects in Fischer–Tropsch Synthesis: Structural and in Situ Spectroscopic Characterisation on Reverse Micelle-Synthesised Co/ITQ-2 Model Catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 266, p. 129-144, 2009.
79. RAVISHANKAR, R.; LI, M. M.; BORGNA, A. Novel Utilization of MCM-22 Molecular Sieves as Supports of Cobalt Catalysts in the Fischer–Tropsch Synthesis. **Catalysis Today**. v. 106, p. 149-153, 2005.
80. RICHARDS, R. **Surfaces and Nanomolecular Catalysis**. Taylor & Francis Group, LCC, 2006.
81. RIGOREAU, J.; LAFORGE, S.; GNEP, N.S.; GUISET, M. Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions. **Journal of Catalysis**, v.236, p.45-54, 2005.
82. RIVA, R.; MIESNER, H.; VITALI, R.; DEL PIERO, G. **Applied Catalysis A: General**. v. 196, p.111, 2000.
83. RODRIGUES, J. J. **Síntese de Peneiras Moleculares SBA-15 por Método de Aquecimento Distintos e Desenvolvimento de Catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15) Destinados a Reação de Fischer-Tropsch**. Dissertação de Mestrado. UFCG-PB, Campina Grande, 2011.

84. ROTH, W., CHLUBNÁ, P., KUBU, M., VITVAROVÁ, D. Swelling of MCM-56 and MCM-22P with a new medium – surfactant – tetramethylammonium hydroxide mixtures. **Catalysis Today**, v. 204, p. 8 – 14, 2013.
85. RUBIN, M. K.; CHU, P. **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use**. U.S.Patent 4,959,325 (1990).
86. RUTKOWSKA, M.; DÍAZ, U.; PALOMARES, A.E.; CHMIELARZ, L. Cu and Fe modified derivatives of 2D MWW-type zeolites (MCM-22, ITQ-2 and MCM-36) as new catalysts for DeNOx process. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 168-169, p. 531-539, 2015.
87. SCHULZ, H., Claeys, M. Kinetic modelling of Fischer–Tropsch product distributions, **Applied Catalysis A: General**. v. 186, p. 91-107, 1999.
88. SHIMIZU, T.; USHIKI, I.; OTA, M.; YOSHIYUKI, S.; KOIZUMI, N.; INOMATA, H. Preparation of mesoporous silica supported cobalt catalysts using supercritical fluid for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering research and design**, v. 95, p. 64–68, 2015.
89. SHIMURA, K.; MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; HIRATA, S. Preparation of Co/Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Combination of impregnation method and homogeneous precipitation method. **Applied Catalysis A: General**. v 475, p. 1-9, 2014.
90. SHREYECK, L.; CAULLET, P.; MOUGENEL, J. C.; GUTH, J. L.; MARLER, B. PREFER: A New Layered (Alumino) Silicate Precursor of FER-type Zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 6, p. 259-271, 1996.
91. SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. Tese de Doutorado, UFRN, Natal – RN, 2004.
92. SILVA, A. R.; GUIMARÃES, V.; CARNEIRO, L.; NUNES, N.; BORGES, S.; PIRES, J.; MARTINS, A.; CARVALHO, A. P. Copper(II) aza-bis (oxasoline) complex immobilized onto ITQ-2 and MCM-22 based materials as heterogeneous

catalysts for the cyclopropanation of styrene. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 179, p. 231-241, 2013.

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

94. SILVA, V. J. **Síntese da zeolite ZSM-5 a partir do Caulim e Preparação de Catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) Visando Aplicação na Reação de Fisher-Tropsch**. Tese de Doutorado. UFCG-PB, Campina Grande, 2012.

95. SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer_Tropsch. Tese de Doutorado. UFCG – PB, Campina Grande, 2004.

96. TAKASSI, M. A.; SALOOKI, M. K.; ESFANDYARI, M. Fuzzy model prediction of Co(III)/Al₂O₃ catalytic behavior in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 20, p. 603-610, 2011.

97. TSAKOUMIS, N. E., NIRI, R. D., RONNING, M., WALMSLEY, J. C., BORG, O., RYTTER, E., HOLMEN, A. X-ray absorption, X-ray diffraction and electron microscopy study of spent cobalt based catalyst in semi-commercial scale Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 479 p. 59–69, 2014.

98. TSAKOUMISA, N. E.; RØNNINGA, M.; BORGB, Ø.; RYTTERA, E., HOLMENA, A. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review. **Catalysis Today**. v. 154, p. 162-182, 2010.

99. VELASCO, J. A.; LOPEZ, L.; VELASQUEZ, M.; BOUTONNET, M.; CABRERA, S.; JARAS, S. Gas to liquids: a technology for natural gas industrialization in Bolivia. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v. 2 (5), p. 222-228, 2010.

100. WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. **Solid State Ionics**. v. 131, p. 175-188, 2000.

101. WOOD, D. A.; NWAHOHA, C.; TOWLER, B. F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v. 9, 196-208, 2012.
102. WU, Y.; REN, X.; LU, Y.; WANG, J. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 112, p. 138 – 146, 2008.
103. XIONG, H., ZHANG, Y., WANG, SHUGUO, LI, JINLIN. Fischer–Tropsch synthesis: the effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 8, p. 512 - 516, 2005.
104. XIONG, H.; MOTCHELAHO, M. A. M.; MOYO, M.; JEWELL, L. L., COVILLE, N. J. Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**. v. 278, p. 26-40, 2011.
105. XUE, B.; SU, J.; HUANG, Q.; XU, J.; LI, Y. Preparation of MgO/MCM-22 catalysts by a novel two-step impregnation and their shape-selective performance in the synthesis of p-xylene. *Catalysis Communications*, v. 45 p. 49–53, 2014.
106. YAGI, F., KANAI, R., WAKAMATSU, S., KAJIYAMA, R., SUEHIRO, Y., SHUMURA, M. Development of Synthesis Gas Production Catalyst and Process. **Catalysis Today**. v. 104, p. 2-6, 2005.
107. YANG, J.; CHU, J.; WANG, J.; YIN, D.; LU, J.; ZHANG. Synthesis and catalytic performance of hierarchical MCM-22 zeolite aggregates with the assistance of carbon particles and fluoride ions. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, p. 49–57, 2014.
108. YIN, X., CHU, N., YANG, J., WANG, J., LI, Z. Synthesis of the nanosized MCM-22 zeolite and its catalytic performance in methane dehydro-aromatization reaction. **Catalysis Communications**, v. 43, p. 218–222, 2014.
109. ZHANG, Q.; DENG, W.; WANG, Y. Recent Advances in Understanding the Key Catalyst Factors for Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Energy Chemistry**. v. 22, p. 27-38, 2013.

ANEXOS

Resultados dos testes catalíticos obtidos por cromatografia:

CoMCM22 7 dias 10 atm 240C H2:CO - 1:1					
Gás			Líquido		
	% área	N		% área	N
C1	0,29	0,29	C5	0	0,00
C2	19,60	19,60	C6	0,61	1,48
C3	0,00	0,00	C7	1,33	3,23
C4	18,34	18,34	C8	1,71	4,15
C5	0,00	0,00	C9	3,04	7,38
C6	9,07	9,07	C10	1,40	3,40
C7	43,18	43,19	C11	1,96	4,76
C7+	9,50	9,50	C12	3,71	9,01
			C13	7,74	18,80
			C14	12,42	30,16
			C15+	7,26	17,63
Total	99,98	100,00	Total	41,17759	100,00

CoMCM22 7 dias 20 atm 240C H2:CO - 1:1					
Gás			Líquido		
	% área	N		% área	N
C1	0,00	0,00	C5	0,00	0,00
C2	33,98	33,98	C6	3,61	8,55
C3	43,49	43,49	C7	4,30	10,17
C4	0,00	0,00	C8	1,78	4,21
C5	0,00	0,00	C9	3,53	8,35
C6	22,53	22,53	C10	1,18	2,79
C7	0,00	0,00	C11	2,69	6,36
C7+	0,00	0,00	C12	2,13	5,04
			C13	5,81	13,74
			C14	13,58	32,12
			C15+	3,66	8,66
Total	100	100,00	Total	42,27277	100,00

CoMCM22 8 dias 20 atm 240C H2:CO - 1:1					
Gás			Líquido		
	% área	N		% área	N
C1	5,08	5,08	C5	0,00	0,00
C2	19,41	19,41	C6	4,53	9,54
C3	22,07	22,07	C7	4,60	9,69
C4	0,00	0,00	C8	3,24	6,83
C5	16,13	16,13	C9	1,27	2,68
C6	30,49	30,50	C10	2,06	4,34
C7	6,80	6,80	C11	0,78	1,64
C7+	0,00	0,00	C12	2,54	5,35
			C13	9,96	20,99
			C14	6,73	14,18
			C15+	11,75	24,76
Total	99,98	100,00	Total	47,45665	100,00

CoMCM22 8 dias 20 atm 240C H2:CO - 2:1					
Gás			Líquido		
	% área	N		% área	N
C1	9,75	9,75	C5	0	0,00
C2	30,24	30,24	C6	12,41	20,48
C3	24,59	24,59	C7	10,10	16,67
C4	0,00	0,00	C8	5,1	8,42
C5	15,91	15,91	C9	2,51	4,14
C6	19,52	19,52	C10	2,45	4,04
C7	0,00	0,00	C11	1,16	1,91
C7+	0,00	0,00	C12	2,61	4,31
			C13	0,8	1,32
			C14	8,01	13,22
			C15+	15,44	25,48
Total	100,01	100,00	Total	60,5881	100

CoMCM22 9 dias 10 atm 240C H2:CO - 1:1					
Gás			Líquido		
	% área	N		% área	N
C1	0,52	0,52	C5	0	0,00
C2	21,02	21,02	C6	0,82	2,23
C3	6,43	6,43	C7	1,25	3,41
C4	11,20	11,20	C8	1,85	5,04
C5	10,54	10,54	C9	1,98	5,39
C6	4,63	4,63	C10	1,11	3,02
C7	36,16	36,16	C11	1,53	4,17
C7+	9,50	9,50	C12	3,55	9,67
			C13	4,34	11,82
			C14	12,11	32,99
			C15+	8,17	22,26
Total	100	100,00	Total	36,71	100,00

CoMCM22 9 dias 20 atm 240C H2:CO - 1:1					
Gás			Líquido		
	% área	N		% área	N
C1	0,00	0,00	C5	0,00	0,00
C2	32,12	32,12	C6	2,54	6,06
C3	35,65	35,65	C7	3,18	7,58
C4	11,23	11,23	C8	3,05	7,27
C5	11,89	11,89	C9	3,53	8,42
C6	9,11	9,11	C10	2,37	5,65
C7	0,00	0,00	C11	4,64	11,07
C7+	0,00	0,00	C12	1,61	3,84
			C13	3,77	8,99
			C14	13,58	32,39
			C15+	3,66	8,73
Total	100	100,00	Total	41,93	100,00

CoMCM22 10 dias 10 atm 240C H2:CO - 1:1					
Gás			Líquido		
	% área	N		% área	N
C1	4,98	4,98	C5	0,00	0,00
C2	18,43	18,43	C6	3,43	5,78
C3	23,09	23,09	C7	5,83	9,82
C4	0,00	0,00	C8	3,85	6,49
C5	15,74	15,74	C9	5,07	8,54
C6	28,22	28,22	C10	5,32	8,96
C7	9,54	9,54	C11	2,12	3,57
C7+	0,00	0,00	C12	2,54	4,28
			C13	5,87	9,89
			C14	13,58	22,88
			C15+	11,75	19,79
Total	100	100,00	Total	59,36	100,00

CoMCM22 10 dias 20 atm 240C H2:CO - 2:1					
Gás			Líquido		
	% área	N		% área	N
C1	10,41	10,41	C5	0	0,00
C2	33,14	33,14	C6	13,37	17,52
C3	27,13	27,13	C7	11,19	14,66
C4	0,00	0,00	C8	10,22	13,39
C5	12,01	12,01	C9	9,04	11,84
C6	17,31	17,31	C10	1,23	1,61
C7	0,00	0,00	C11	1,69	2,21
C7+	0,00	0,00	C12	1,55	2,03
			C13	2,76	3,62
			C14	9,84	12,89
			C15+	15,44	20,23
Total	100	100,00	Total	76,33	100