

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE
COBALTO SUPORTADO EM DIFERENTES ZEÓLITAS
PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

ANDRÉIA SOARES ZOLA

**Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá, para
obtenção do Grau de Mestre
em Engenharia Química,
área de Desenvolvimento de
Processos.**

Maringá, julho de 2006.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE
COBALTO SUPORTADO EM DIFERENTES ZEÓLITAS
PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Andréia Soares Zola

Engenheiro Químico, UEM, 2003.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-
Aguiar.

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá, para
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR - Brasil

Julho de 2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Andréia Soares Zola perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 31 de julho de 2006.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Orientador

Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar
Co-orientador

Dr. Antônio Marcos Fonseca Bidart
Membro

Prof. Dra. Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Membro

ZOLA, ANDRÉIA SOARES

Preparação e Avaliação de Catalisadores de Cobalto suportado em Diferentes Zeólitas para a Síntese de Fischer-Tropsch. [Paraná] 2006.

XV, 109 p, 29,7 cm (PEQ/UEM, M.Sc., Engenharia Química, 2006)

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá – PEQ

1. Catalisadores de Cobalto
2. Zeólitas
3. Síntese de Fischer-Tropsch.

I. PEQ/UEM II. Título (série)

*Aos meus pais,
Ao meu avô, Leonini (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rosa e Alain, pelo apoio emocional e financeiro;

Aos professores orientadores Pedro Augusto Arroyo e Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, pela dedicação, orientação e amizade;

Ao meu irmão Rafael, pela amizade e ajuda em programas computacionais;

À professora Maria Angélica S. D. de Barros, pela assessoria em diversas ocasiões;

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química que me auxiliaram neste trabalho, em especial a Clarice, Valmir, Marilene, Lauro e Luíza.

À professora Carla Eponina Hori, por ceder os equipamentos do Laboratório de Catálise da UFU para análises de TPR;

Às mestrandas da UFU Janaína Escritori e Sandra Dantas, pela ajuda durante as análises de TPR;

Ao professor Maurício Melo, do Departamento de Física/UEM, pelas análises de Difração de Raios X;

Ao engenheiro Antônio Marcos Bidart, pela realização dos testes reacionais na Célula GTL do CENPES/PETROBRÁS, e por toda a colaboração durante a análise dos resultados;

Aos amigos pelo apoio e compreensão;

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro;

Enfim, a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original”

Albert Einstein

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADO EM DIFERENTES ZEÓLITAS PARA A SÍNTESE DE FISCHER- TROPSCHE.

Autora: Andréia Soares Zola

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (CENPES/PETROBRÁS,
Escola de Química/UFRJ).

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-
900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 31 de julho de 2006.

RESUMO

A tecnologia GTL (*Gas to Liquid*), que permite a obtenção de derivados de petróleo diretamente do gás natural, tem chamado a atenção devido à escassez do petróleo e abundantes reservas de gás natural. A etapa intermediária deste processo é conhecida como Síntese de Fischer-Tropsch e consiste na hidrogenação do monóxido de carbono, utilizando-se catalisadores metálicos, dependendo do produto desejado. No caso do diesel, o mais utilizado é o cobalto.

Entretanto, para uma maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa, produzindo o mínimo de metano e utilizando-se a menor quantidade possível de metal, os catalisadores devem apresentar uma boa dispersão metálica, o que poderia ser alcançado utilizando-se zeólitas como suporte. Suas diferentes estruturas podem influenciar o desempenho do catalisador empregado na síntese.

Portanto, este trabalho teve por objetivos sintetizar catalisadores contendo 10% (m/m) de cobalto suportado em diferentes zeólitas, para a verificação do efeito da estrutura no desempenho na Síntese de Fischer-Tropsch. Além disso, zeólitas com razões Si/Al diferentes e zeólitas desaluminizadas foram utilizadas para a verificação da influência da acidez e da porosidade secundária, respectivamente, na atividade e distribuição de produtos. Catalisadores com teor 2% (m/m) de cobalto, preparados por troca iônica, também foram avaliados, a fim de se observar o efeito do método de preparação e do teor metálico.

As zeólitas utilizadas foram USY, Mordenita, ZSM-5 e Beta, todas na forma ácida. Os catalisadores 10% (m/m) foram preparados por impregnação úmida convencional, utilizando-se uma solução de nitrato de cobalto hexahidratado. A construção de isotermas para a troca iônica de cobalto nas zeólitas em estudo foi útil para a determinação das condições de troca, empregadas na preparação dos catalisadores com 2% (m/m) de cobalto.

Os catalisadores obtidos foram calcinados a 300 °C, durante 4 horas, e caracterizados por Espectrometria de Absorção Atômica, Adsorção/Dessorção de N₂, Redução a Temperatura Programada e Difração de Raios X.

Os teores de cobalto efetivamente incorporados às amostras apresentaram boa concordância com os teores nominais de 2 % e 10%, em massa. A análise textural das amostras indicou que o processo de desaluminização/lixiviação para a zeólita H-Beta não foi tão pronunciado quanto para a H-Mordenita. As análises texturais para as amostras com teores 10% (m/m) de Co mostraram que, provavelmente, o metal está localizado na superfície externa da zeólita, enquanto que para as amostras contendo 2% (m/m) de cobalto o metal provavelmente está ocupando posições catiônicas nos poros e cavidades zeolíticas.

A análise de Redução a Temperatura Programada (RTP) confirmou a hipótese. As amostras com teores 2% (m/m) apresentaram picos largos e muito pouco intensos ou nenhum pico de redução em toda a faixa de temperatura estudada. Verificou-se que as amostras com teores 10% (m/m) mostraram que as partículas de óxido metálico encontram-se, preferencialmente, na superfície externa da zeólita. Além disso, picos de redução em temperaturas elevadas indicaram a presença de partículas pequenas localizadas nos poros e nas cavidades das zeólitas.

A avaliação catalítica frente à Síntese de Fischer-Tropsch foi realizada na unidade de catálise combinatorial da Célula GTL do Cenpes/Petrobras. Os valores de conversão e atividade indicaram que as zeólitas contendo 10% (m/m) de Co, que possuem cavidades e sistemas tridimensionais de poros, assim como as que apresentaram porosidade secundária, apresentaram conversão global de CO e atividade mais altas. Estas amostras também mostraram rendimentos a hidrocarbonetos líquidos próximos aos de uma amostra padrão Ru-Co/Alumina. As amostras com teores 2% (m/m) de cobalto apresentaram valores de conversão e atividade desprezíveis, assim como predominância de hidrocarbonetos leves (CH₄ e C₂-C₄), de forma coerente com os perfis de redução obtidos por RTP. Verificou-se, também, que a atividade catalítica diminuiu com o aumento do diâmetro médio dos cristalitos de óxido metálico.

PREPARATION AND EVALUATION OF DIFFERENT ZEOLITE -SUPPORTED COBALT CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

Author: Andréia Soares Zola

Supervisors: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)
Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (CENPES/PETROBRÁS,
Escola de Química/UFRJ).

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in July, 31th 2006, p. 109.

ABSTRACT

The GTL (*Gas to Liquid*) Technology, that allows obtaining petroleum derivatives directly from natural gas, has received much attention due to the shortage of petroleum stocks and abundant reserves of natural gas. The intermediate stage of this process is known as Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and it consists in the carbon monoxide hydrogenation, using a metal as catalyst, which depends on the desired product. For the obtainment of diesel as main product, the most used metal is cobalt.

However, in order to achieve higher selectivity to long chain hydrocarbons, minimizing methane production and using as less metal as possible, the catalysts should present a high metallic dispersion, which could be reached using zeolitic supports. The singular properties of the zeolites, like acidity and channels system, can influence significantly the performance of the catalyst in FTS.

Therefore, this work aimed to synthesize catalysts containing 10 wt.% of cobalt supported on different zeolites and to evaluate the effect of zeolite structure in the catalytic performance for FTS. Besides, zeolites with different Si/Al ratio and dealuminated zeolites were also used to evaluate the influence of acidity and secondary porosity, respectively, on the activity and products distribution. Catalysts containing 2 wt.% of cobalt were also prepared by ion exchange, in order to observe the effect of preparation method and metal amount on the FTS.

Thus, zeolites USY, Mordenite, ZSM-5 and Beta, all in the acid form, were used as catalyst support. Samples containing 10 wt.% of Co were prepared by wet impregnation,

using a solution of hexahydrated cobalt nitrate. The construction of isotherms for cobalt ion exchange in zeolites was useful to determine the ion exchange conditions used in the preparation of samples containing 2 wt.% of cobalt.

All samples obtained were calcined at 300 °C for 4 hours, and characterized by Atomic Absorption Spectrometry, N₂ Adsorption/Desorption, Temperature Programmed Reduction and X-Ray Diffraction.

The loading of cobalt truly incorporated in the samples presented good agreement with the nominal contents (2 wt.% and 10 wt.%). The textural analyses indicated that the dealumination process for zeolite H-Beta was not as deep as for H-Mordenite. Further, the textural analyses for samples containing 10 wt.% Co showed that the metal is probably located on the zeolite external surface, while for the samples containing 2 wt.% of cobalt the metal is probably occupying cationic positions inside zeolite pores and cavities.

Analyses of Temperature Programmed Reduction (TPR) confirmed such hypothesis. The samples with metal loadings of 2 wt.% presented wide and very weak reduction peaks, or no peaks at all, in whole temperature range studied. It was also verified that in the samples containing 10 wt.% of Co, the metal oxide particles are, preferentially, present on the zeolites external surface. Besides, reduction peaks at higher temperatures indicated the presence of small particles located inside the pores and cages of the zeolites.

Evaluation of catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis was carried out in the Combinatorial Catalysis Unit from GTL Cell/Cenpes/Petrobras. Conversion and activity values showed that zeolites containing 10 wt.% of Co, which possesses cavities and three-dimensional pore systems and/or secondary porosity, presented higher CO global conversion and activity. These samples also showed liquid hydrocarbons yields closed to the standard Ru-Co/Alumine sample. Samples containing 2 wt.% of cobalt presented negligible conversion and activity values, as well as a predominance of light hydrocarbons (CH₄ and C₂-C₄), in agreement with the reduction profiles obtained by TPR. It was also verified that catalytic activity decreased with increasing average crystallite diameter of the cobalt oxide.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO.....	01
II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	06
II.1. Síntese de Fischer-Tropsch.....	06
II.1.1. Breve Histórico da Síntese de Fischer-Tropsch.....	06
II.1.2. Mecanismos da Síntese de Fischer-Tropsch.....	10
II.1.2.1. Mecanismo via carbetos.....	11
II.1.2.2. Mecanismo via hidroxicarbenos.....	12
II.1.2.3. Mecanismo de Inserção de CO.....	13
II.2. Catalisadores de Cobalto para a Síntese de Fischer-Tropsch.....	16
II.3. Zeólitas.....	20
II.3.1. Definição.....	20
II.3.2. Estruturas zeolíticas.....	21
II.3.2.1. A Zeólita Beta.....	22
II.3.2.2. A Zeólita Mordenita.....	23
II.3.2.3. A Zeólita ZSM-5.....	24
II.3.2.4. A Zeólita Y.....	25
II.3.3. Acidez.....	26
II.4. Troca Iônica.....	28
II.4.1. Isotermas de equilíbrio.....	29
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
IV. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
IV.1. Zeólitas de partida.....	44
IV.2. Tratamentos preliminares.....	45
IV.3. Desaluminizações das zeólitas.....	46
IV.3.1. Desaluminização da H-Beta.....	47
IV.3.2. Desaluminização da H-Mordenita.....	48
IV.4. Incorporação do cobalto nas zeólitas.....	49
IV.4.1. Amostras preparadas por troca iônica.....	49
IV.4.2. Amostras preparadas por impregnação.....	50

IV.5. Caracterizações dos catalisadores.....	52
IV.5.1 Perda ao Rubro (LOI) das zeólitas.....	52
IV.5.2. Espectrometria de absorção atômica.....	52
IV.5.3. Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	53
IV.5.4. Difração de Raios X (DRX).....	54
IV.5.5. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	54
IV.6. Avaliação catalítica frente a Síntese de Fischer-Tropsch.....	55
IV.6.1. Controle de Vazão e Pressão.....	55
IV.6.2. Controle de Temperatura.....	58
IV.6.3. Tratamento dos catalisadores.....	58
IV.6.4. Condições de Reação.....	59
IV.6.5. Carregamento dos Reatores.....	59
IV.6.6. Parâmetros utilizados na Avaliação Catalítica.....	60
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
V.1. Perda ao Rubro das Zeólitas.....	64
V.2. Preparação das zeólitas contendo cobalto.....	65
V.2.1. Troca iônica.....	65
V.2.2. Impregnação.....	68
V.3. Caracterização.....	69
V.3.1. Análise Textural das Amostras.....	69
V.3.2. Difração de raios X.....	76
V.3.3. Perfis de Redução das Amostras.....	80
V.4. Avaliação Catalítica.....	83
VI. CONCLUSÕES.....	91
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
APÊNDICE A.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 - Mecanismo via carbetos (VAN DIJK, 2001).....	12
Figura II.2 - Mecanismo via hidroxicarbeno (VAN DIJK, 2001).....	13
Figura II.3 - Mecanismo de inserção do CO (VAN DIJK, 2001).....	14
Figura II.4 - Mecanismo de crescimento de cadeia e reações secundárias na síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores de cobalto e rutênio (IGLESIAS, 1997).....	15
Figura II.5 - Representação da rede cristalina da zeólita Beta (BAERLOCHER et al., 2001).....	22
Figura II.6 - Representação da rede cristalina da zeólita Mordenita (BAERLOCHER et al., 2001).....	23
Figura II.7 - Representação da rede cristalina da zeólita ZSM-5 (BAERLOCHER et al., 2001).....	24
Figura II.8 - Representação da rede cristalina da zeólita Y (BAERLOCHER et al., 2001).....	25
Figura II.9 - Formas das isotermas (McCABE et al., 2001).....	30
Figura III.1 - Perfis de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia para a ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 e ZSM-34 e a quantidade de amônia dessorvida para estas zeólitas (BESSELL, 1995).....	35
Figura III.2 - Perfis de TPR para amostras de cobalto/zeólita calcinadas (TANG et al., 2003).....	36
Figura III.3 – Difração de Raios X para amostras de CoO _x -X e CoO _x -Y preparadas	

por TANG et al. (2004).....	38
Figura III.4 – Diâmetros de cristalitos de Co_3O_4 suportados em sílicas S1 (SBA-15) e S2 (Cab-osil comercial) como função das densidades superficiais de cobalto (KHODAKOV et al., 2003).....	41
Figura III.5 - Modelo esquemático proposto para os nanocompostos supermagnéticos CoO-MCM-41 (HASKOURI et al., 2004).....	43
Figura IV.1 - Unidade de Tratamento Hidrotérmico.....	46
Figura IV.2 - Esquema de preparação das amostras de H-Beta desaluminizadas.....	47
Figura IV.3 - Esquema de preparação das amostras de H-Mordenita desaluminizadas.....	48
Figura IV.4 - Visão geral da Unidade de Catálise Combinatorial.....	55
Figura IV.5 - Visão Geral do Controle de Vazão e Pressão da Unidade.....	56
Figura IV.6 – Esquema simplificado do funcionamento da unidade.....	57
Figura IV.7 – Descrição do sistema de separação.....	58
Figura IV.8 - Disposição típica das camadas de inertes e catalisador no reator.....	60
Figura V.1 - Concentração da solução de cobalto em função do tempo de troca.....	65
Figura V.2 - Ajuste dos modelos de isotermas aos pontos experimentais para as zeólitas de partida.....	66
Figura V.3 - Isotermas de adsorção para as diferentes amostras de zeólita H-Beta.....	70
Figura V.4 - Isotermas de adsorção para as diferentes amostras de zeólita H-	

Mordenita.....	72
Figura V.5 - Isotermas de adsorção para as diferentes amostras de zeólita H-USY.....	74
Figura V.6 - Isotermas de adsorção para as diferentes amostras de zeólita H-ZSM-5...	75
Figura V.7 - Análise de DRX para as amostras preparadas a partir das zeólitas: (a) H-Beta, (b) H-Mordenita, (c) H-USY e (d) H-ZSM-5.....	77
Figura V.8 - Curvas de TPR para as zeólitas base com teor 10% de cobalto.....	80
Figura V.9 - Curvas de TPR para as zeólitas desaluminizadas com teor 10% de cobalto.....	81
Figura V.10 - Curvas de TPR para as zeólitas base com teor 2% de cobalto.....	82
Figura V.11 - Curvas de TPR para as zeólitas com SAR diferentes das zeólitas base com teor 10% de cobalto.....	83
Figura V.12 - Conversões de CO para cada catalisador testado.....	85
Figura V.13 - Atividade para cada catalisador testado.....	85
Figura V.14 - Relação entre a atividade e o diâmetro médio de cristalitos, determinado por DRX.....	87
Figura V.15 - A influência do tamanho da partícula de cobalto na atividade normalizada para o teor de cobalto (BERZEMER et al., 2006).....	87
Figura V.16 - Rendimento a hidrocarbonetos gasosos (C ₁ -C ₁₂) e rendimento a hidrocarbonetos líquidos (C ₁₃₊), para cada catalisador testado.....	88
Figura V.17 – Distribuição de produtos para a SFT para todas as amostras estudadas....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 - Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros (PACE et al., 2000).....	21
Tabela II.2 - Características gerais das zeólitas (PACE et al., 2000).....	21
Tabela III.1 - Porcentagem de conversão de monóxido de carbono e seletividades a produtos para vários catalisadores de Fischer-Tropsch bifuncionais de cobalto (H ₂ :CO de 2:1, 240 °C, 2MPa, GHSV = 1000 h-1) (BESSELL, 1995).....	34
Tabela III.2 - Propriedades catalíticas de Co suportado em zeólitas NaY para a Síntese de Fischer-Tropsch (Condições de reação em leito fixo: P=2,0 MPa, T=250 °C, H ₂ /CO=2,0) (TANG et al., 2003).....	37
Tabela III.3 - Resultados das amostras de catalisadores CoO _x -X e CoO _x -Y calcinadas a 673 e 923 K para a Síntese de Fischer-Tropsch (TANG et al., 2004).....	39
Tabela III.4 - Desempenho catalítico de catalisadores de cobalto suportados em sílica na síntese de Fischer-Tropsch (T=463 K, H ₂ /CO=2, P=1 atm, conversão de CO 2,5-4%, 6-7 h de reação) (KHODAKOV et al., 2003).....	40
Tabela IV.1 - Composição química das zeólitas de partida.....	44
Tabela IV.2 - Composição química das zeólitas com razão Si/Al diferentes.....	45
Tabela IV.3 - Nomenclatura adotada para as amostras preparadas.....	51
Tabela V.1 - Perda ao rubro das amostras de partida.....	64
Tabela V.2 – Valores de correlação (R ²) para os modelos ajustados e valores de seus respectivos parâmetros, para cada zeólita estudada.....	67

Tabela V.3 - Valores de q_{\max} e teores máximos de cobalto trocados para cada zeólita.....	67
Tabela V.4 - Teores de cobalto incorporados nas amostras preparadas por troca iônica.....	68
Tabela V.5 - Teores de cobalto incorporados nas amostras preparadas por impregnação.....	69
Tabela V.6 - Análise textural das amostras de zeólita H-Beta.....	71
Tabela V.7 - Análise textural das amostras de zeólita H-Mordenita.....	73
Tabela V.8 - Análise textural das amostras de zeólita H-USY.....	75
Tabela V.9 - Análise textural das amostras de zeólita H-ZSM-5.....	76
Tabela V.10 - Larguras a meia altura dos picos e diâmetro médio dos cristalitos de Co_3O_4 , determinados utilizando-se a Equação de Scherrer.....	79
Tabela V.11 - Números dos Reatores e as amostras correspondentes.....	84

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Atualmente, as escassas reservas de petróleo e reservas abundantes de carvão e gás natural têm chamado a atenção para a tecnologia *Gas to liquid* (GTL). Esta tecnologia permite obter os derivados do petróleo diretamente do gás natural extraído dos campos de petróleo (associado ou não associado). O combustível gerado por esta tecnologia é considerado mais limpo do que o gerado a partir do refino. No caso do diesel, por exemplo, obtém-se um produto cuja queima praticamente não emite compostos de enxofre, que são matérias-primas para a chuva ácida e material particulado, que poluem o ar e podem ocasionar problemas de respiração (REVISTA SUPERINTERESSANTE, 2005). Além disso, este processo representa a possibilidade de converter gás natural, em regiões remotas, a hidrocarbonetos líquidos, facilitando seu transporte até as regiões de consumo e processamento. No Brasil, por exemplo, as reservas de gás natural estão localizadas, principalmente, na Amazônia e em bacias *offshore*.

O processo GTL normalmente envolve três etapas: a quebra do metano em gás de síntese, que é uma mistura de CO e H₂, a hidrogenação catalítica do monóxido de carbono resultando hidrocarbonetos, e uma beneficiamento para aumentar a fluidez do produto final. A etapa intermediária é conhecida como Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), em homenagem aos dois cientistas alemães que descobriram este processo nos anos 1920.

Segundo DRY (2004), para a SFT a produção de gás de síntese pode representar mais de 60% do custo total. O processo de gaseificação para a produção do gás de síntese é altamente endotérmico. Desta forma, uma alta quantidade de energia é necessária para este

processo, indicando uma probabilidade pequena de que a eficiência termodinâmica possa ser melhorada no futuro próximo, mais do que a alcançada hoje. É, obviamente, essencial que a fonte de carbono usada (por exemplo, carvão ou metano) seja abundante e disponível a baixo custo. A geração do gás de síntese a partir do metano é muito mais eficiente que a do carvão, devido à menor quantidade de hidrogênio deste. Estimativas atuais indicam que, sobre uma base equivalente de petróleo, a reserva de metano (gás natural) excede a de petróleo em cerca de 50%. Como muito do gás ou está sendo queimado ou está presente em locais muito distantes do mercado, o gás natural está disponível a preços baixos. No entanto, as empresas que desenvolvem pesquisas em GTL têm entre seus desafios tornar viável rotas que demandem menor investimento de capital nas unidades de produção.

O carvão é usado no maior e economicamente bem sucedido complexo de Fischer-Tropsch, a planta Sasol, em Secunda, África do Sul. As outras duas plantas comerciais de SFT, Mossagas (Petro S.A.) na África do Sul e a planta Shell Bintuli na Malásia são baseadas em metano *offshore*. Atualmente, duas plantas GTL estão sendo construídas, uma no Qatar, Oriente Médio, e a outra em Escravos, na Nigéria, ambas usando a tecnologia Fischer-Tropsch da Sasol. No Brasil, a Petrobrás já possui uma planta-piloto instalada na Unidade de Industrialização do Xisto (SIX), em São Mateus do Sul - PR, e está equipando o CTGás, em Natal - RN, com outra planta em escala semi-piloto, sendo esta parte integrante do Laboratório de Processamento de Gás, que tem por finalidade prestar serviços e desenvolver pesquisa na área de processamento de gás (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004). Existe uma estimativa de que seja instalada no Brasil até 2010, pela Petrobras, uma planta de Síntese de Fischer-Tropsch (REVISTA SUPERINTERESSANTE, 2005).

Apesar da tecnologia Fischer-Tropsch ser explorada há mais de cinquenta anos, ela ainda sofre limitações quanto ao controle de seletividade aos produtos, à eficiência térmica, à desativação de catalisadores e aos altos custos operacionais envolvidos. O grau de influência destas restrições está diretamente relacionado ao desenvolvimento das tecnologias empregadas nos processos e nos reatores, e aos projetos de novos catalisadores (MENDES, 2000). Como os catalisadores são utilizados para o dimensionamento dos reatores necessários à produção de combustíveis, o desempenho destes possui impacto direto sobre os custos operacionais. Deste modo, o desenvolvimento de novos catalisadores tem visado (MENDES, 2000) a:

- a) Aumentar a resistência à desativação;
- b) Uma maior resistência ao atrito nos reatores de leito fluidizados;

- c) Uma maior atividade nos processos que utilizam reatores de lama;
- d) Reduzir a formação de metano;
- e) Uma alta seletividade para a produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Catalisadores para a SFT que têm atividade suficiente para aplicação industrial são compostos de Ni, Co, Fe e Ru. A utilização de catalisadores a base de níquel tem resultado alto rendimento a metano. Mesmo em temperaturas baixas, carbonilas de níquel voláteis são formadas durante a SFT e o catalisador é perdido no reator. A disponibilidade muito pequena e o alto custo do Ru eliminam seu uso em aplicação industrial em grande escala. Isto permite ao Co e ao Fe serem os metais mais usados na SFT. A atividade de hidrogenação do Co é maior que a do Fe. Assim, se o objetivo do processo é a produção de olefinas lineares, é melhor o emprego de catalisadores de Fe, pois a hidrogenação secundária das olefinas é menor (DRY, 2004). Por outro lado, catalisadores de cobalto suportados têm sido considerados os mais eficientes quando se visa à produção de hidrocarbonetos de cadeia longa (KHODAKOV et al., 2003), principalmente na faixa do diesel.

Uma vez que os catalisadores de Co são bem mais caros que os catalisadores de Fe, é vital que uma quantidade mínima de Co seja usada, mantendo-se a alta atividade e a vida longa efetiva do catalisador. Esta não é uma tarefa fácil. Isto significa que partículas muito pequenas de cobalto metálico (dispersas homogeneamente no suporte) são necessárias para que uma alta área superficial seja alcançada, o que resultaria alta atividade. No entanto, partículas de Co abaixo de 5Å são oxidadas sob condições de SFT e se tornam inativas. O ideal seria, então, preparar um catalisador com distribuição de tamanho de partículas estreita, com diâmetro superior a 5Å. Altas atividades para a reação Fischer-Tropsch foram observadas com partículas relativamente grandes de cobalto, na faixa de 50 a 150Å. Partículas de metal pequenas, entretanto, têm uma alta tendência à sinterização. Isto resulta uma diminuição da área e, então, da atividade. Além disso, estas partículas pequenas apresentam interações mais fortes com o suporte, formando compostos inativos, tais como aluminatos ou silicatos de cobalto. Estes fatores resultam, também, baixa atividade frente à SFT (DRY, 2004).

Por outro lado, a visão geral de que a Síntese de Fischer-Tropsch é catalisada apenas pelo metal deve ser abandonada (MENDES, 2000, FRYDMAN et al., 1999, SILVA et al., 1993). A utilização de catalisadores contendo o complexo óxido-metal tem apresentado melhores propriedades catalíticas do que apenas o metal reduzido. O tipo de

suporte poderia influenciar significativamente a atividade e a seletividade na síntese de Fischer-Tropsch.

Neste sentido, a utilização de zeólitas como suporte para catalisadores de cobalto tem se mostrado promissora. Estes materiais são peneiras moleculares que apresentam seletividade quanto à forma e propriedades ácidas que podem facilmente influenciar a seletividade e a atividade de hidrogenação do CO (GUCZI e KIRICZI, 1999). Segundo GUCZI e BAZIN (1999), a restrição geométrica que é típica das zeólitas favorece a formação de partículas metálicas em escala nanométrica. Além disso, a formação de partículas pequenas também pode ser associada às propriedades ácido-básicas. As interações eletrônicas destas partículas com as cargas da zeólita favorecem uma boa dispersão e a seletividade ao produto desejado pode ser melhorada, levando-se em consideração que as moléculas que apresentarem um tamanho maior que a abertura dos poros zeolíticos pode ser excluída.

Desta forma, este trabalho teve por objetivo sintetizar catalisadores de cobalto, com teor metálico nominal de 10%, em massa, suportados em zeólitas, a fim de se verificar o efeito destes suportes na Síntese de Fischer-Tropsch. Para tanto, foram utilizadas quatro zeólitas diferentes, a saber: H-Beta, H-Mordenita, H-USY e H-ZSM-5. Zeólitas com razões Si/Al diferentes também foram estudadas, a fim de se verificar o efeito da acidez na atividade e seletividade a produtos de SFT. Tratamentos pós-síntese de desaluminização hidrotérmica/lixiviação ácida sobre as zeólitas H-Beta e H-Mordenita foram realizados com o intuito de verificar o efeito da geração de porosidade secundária sobre a distribuição de produtos. Além disso, foram incorporados 2% (m/m) de cobalto nos diferentes suportes, por troca iônica, para se verificar o efeito do método de preparação e do teor de metal. As amostras obtidas foram caracterizadas por Espectrometria de Absorção Atômica, Redução a Temperatura Programada, Difração de Raios X e Medidas de Adsorção/dessorção de N₂. Os catalisadores preparados foram avaliados na Célula GTL do Cenpes/Petrobras, em uma unidade combinatorial composta por 16 reatores, utilizando-se condições clássicas de SFT (T = 240 °C, P = 10 bar, Razão H₂/CO = 2,0, GHSV ≈ 1300 h⁻¹ e tempo de reação de aproximadamente 120 horas).

No Capítulo II são apresentados os fundamentos teóricos relacionados ao presente estudo. A revisão da literatura envolvendo a SFT utilizando catalisadores de cobalto incorporados em peneiras moleculares é apresentada no Capítulo III. O Capítulo IV descreve os materiais e métodos utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores de cobalto suportado em zeólitas, além da avaliação catalítica. No Capítulo V são

apresentados os resultados obtidos em cada etapa do trabalho, bem como a discussão dos mesmos. O Capítulo VI traz as principais conclusões obtidas no desenvolvimento da presente dissertação e as sugestões para trabalhos futuros. Por fim, as referências utilizadas são mostradas no Capítulo VII.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II.1. Síntese de Fischer-Tropsch

II.1.1. Breve histórico da Síntese de Fischer-Tropsch

Em 1902 foi produzido metano, pela primeira vez, a partir da reação entre CO e H₂ sobre catalisadores de níquel e cobalto (BARTHOLOMEW, 1991). Posteriormente, Fischer e seu grupo realizaram a conversão de CO e H₂ em um produto que consistia, principalmente, em hidrocarbonetos. Entretanto, foi somente no início dos anos 30 que várias instalações comerciais foram construídas, baseadas no processo denominado Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), em condições de baixas pressões e utilizando catalisadores de cobalto (MENDES, 2000).

Durante a Segunda Guerra Mundial as plantas alemãs partiram para a utilização de catalisadores de ferro devido à escassez de cobalto. Em 1943, na planta de Schwarzheide, na Alemanha, vários catalisadores de ferro, que até então estavam em fase de desenvolvimento, foram testados em escala industrial sob condições similares às empregadas com cobalto. Os produtos obtidos nos testes contribuíram para as primeiras conclusões sobre a distribuição e seletividade a produtos da SFT sobre catalisadores de ferro. Nestes estudos, o catalisador de ferro apresentou atividade semelhante ao cobalto. Porém, este mostrava características amplas de seletividade, sendo que os produtos eram constituídos basicamente de parafinas, olefinas e oxigenados. Verificou-se, também, que o

teor de olefinas decrescia para hidrocarbonetos de cadeia longa, enquanto os compostos oxigenados apresentavam um comprimento de cadeia máxima de dois carbonos (C_2), tendo um segundo máximo na fração correspondente ao diesel (C_{13} - C_{22}) (REINHARDT, 1985).

O período seguinte (1945-1955) foi marcado por uma reorientação, governada pelo Pós-Segunda Guerra Mundial, com reavaliações das pesquisas alemãs, com o desenvolvimento de novos processos em SFT. Segundo MENDES (2000), os seguintes processos tecnológicos foram desenvolvidos neste período:

- Leito fluidizado, na planta de Brownsville - U. S;
- Circulação catalítica, Kellog - U. S;
- ARGE (Rüchemie-Lurgi), com leito fixo e reator multitubular;
- Construção e avanços na planta de SFT, na África do Sul.

Naqueles tempos, as grandes reservas de carvão, o aumento da demanda por combustíveis líquidos e as previsões pouco otimistas em relação às reservas de óleo, estimularam o interesse na SFT. Entretanto, durante os quinze anos seguintes (1955-1970), o cenário energético mundial foi governado por um fornecimento de óleo abundante e barato. Novas descobertas de grandes campos de óleo, na Arábia Saudita, no Mar do Norte e em outras áreas modificaram o cenário econômico mundial, tornando o processo pouco competitivo. Deste modo, qualquer processo de síntese de Fischer-Tropsch que fosse baseado em carvão não era econômico. Em consequência, apenas poucos grupos continuaram suas pesquisas em SFT, com exceção da SASOL, empresa estatal de SFT da África do Sul, pois era detentora de uma reserva de carvão própria e extremamente barata (MENDES, 2000).

O interesse em se obter combustível via gás de síntese só voltou a crescer em 1973, devido à crise do petróleo. O cenário econômico em torno da Síntese de Fischer-Tropsch nos anos 70 e 80 envolvia o medo do desaparecimento das reservas mundiais de óleo e do boicote feito pelos maiores países produtores de óleo. Os programas energéticos de USA, Japão e Europa promoveram o desenvolvimento do processo de Síntese de Fischer-Tropsch baseado em carvão. Plantas de carvão e óleo pesado foram implementadas para produzir, simultaneamente, gás de síntese para a produção de metanol e para a SFT (MENDES, 2000).

Atualmente, a tecnologia de Síntese de Fischer-Tropsch da SASOL, que opera desde 1955, em Sasolburg, África do Sul, utiliza catalisadores de ferro promovido e opera a pressões médias (10-30 atm). Devido a incentivos econômicos, aguçados pela crise do petróleo, resultaram a construção de duas novas plantas, SASOL II E SASOL III, que

foram instaladas em 1980 e 1983, respectivamente. Essas plantas continuam em operação e são viáveis economicamente. Entretanto, a queda do preço do petróleo fez com que a SASOL diversificasse seus produtos químicos a partir, por exemplo, do aumento da produção de etileno, sendo também construída uma planta de polipropileno, cujo produto possui um maior valor de mercado do que os combustíveis líquidos. Paralelamente, a produção de graxas de alta massa molar foi intensificada, cujo preço é quatro vezes o preço do combustível. A diversidade dos produtos petroquímicos obtidos inclui fibras acrílicas para a produção de têxteis, amônia para explosivos, alfa-olefinas, solventes como o metil-isobutil cetona, fertilizantes, entre outros (DRY, 1990).

A Síntese de Fischer-Tropsch não pode alcançar, em uma única etapa, seletividades superiores a 40-50%, para determinados produtos, tais como olefinas leves, gasolina ou diesel. No entanto, é possível, por meio da combinação de dois ou mais estágios de reação/separação (utilizando zeólitas para isomerizar hidrocarbonetos C_5-C_6 , catalisadores de Pt para aumentar a aromaticidade da fração C_7-C_{10} , catalisadores de ácido fosfórico/Kieselguhr para a conversão de C_3-C_5 em produtos mais leves e catalisadores de Ni/Mo em sílica-alumina amorfa para o hidrocraqueamento de graxas), alcançar seletividades da ordem 70-90%, para a maioria dos produtos desejados, tais como olefinas, gasolina ou diesel (DRY, 1990). Por exemplo, desde 1990 a SASOL II vem utilizando um processo em múltiplos estágios, que opera com reatores em leito de lama, para a produção de 77% de óleo diesel a partir do hidrocraqueamento de graxas, seguida de isomerização. O diesel obtido é mais ramificado do que o obtido via SFT direta, mas possui, ainda, um bom número de cetanos (HINDERMANN et al., 1993), quando comparado ao método direto (SACHLER, 1984). Além disso, o conteúdo de aromáticos permanece zero, sendo, assim, um produto de primeira qualidade.

Hoje em dia, a Síntese de Fischer-Tropsch a baixa temperatura em fase lama (coluna borbulhante) tem sido considerada como o processo mais eficiente para a produção de “diesel limpo”. Esta tecnologia também está sendo desenvolvida pela companhia STATOIL (Noruega) para a conversão do gás associado nos campos de exploração de petróleo em hidrocarbonetos líquidos (SCHULZ, 1999).

Apesar da tendência mundial, por enquanto, o gás natural tem sido uma fonte de energia pouco significativa na matriz energética brasileira. Em 2001, a participação do gás natural na matriz energética nacional foi de apenas 6,6%, enquanto o petróleo, e seus derivados, e a energia elétrica respondem, respectivamente, por 45,4% e 13% da oferta interna de energia. Em comparação, a participação do gás natural na matriz energética

mundial, em 2001, foi de 21,2%. Na Argentina e nos EUA, em 2000, esses percentuais foram de 49,7% e 23,7%, respectivamente. Contudo, as descobertas recentes de reservas de gás natural no Brasil farão com que este desempenhe, em curto prazo, um papel relevante na matriz energética nacional e no incentivo a pesquisas sobre a tecnologia GTL (BANDEIRA, 2003). Neste sentido, a Petrobras divulgou a descoberta de reservas de 419 bilhões de metros cúbicos de gás natural. Um volume significativamente maior do que o apresentado pelo total das reservas de gás natural brasileiras, anteriormente registradas na Agência Nacional do Petróleo – ANP, e que somavam apenas 236 bilhões de metros cúbicos (BANDEIRA, 2003).

Em 2002, a Petrobras produziu, em média, 44 milhões de metros cúbicos de gás natural por dia. Na sua totalidade, trata-se de gás natural associado a petróleo e a sua produção é inevitável quando se produz petróleo. Assim, do montante produzido, a empresa comercializou, em média, apenas cerca de 16 milhões de metros cúbicos por dia. Os restantes 28 milhões de metros cúbicos por dia foram consumidos pela própria Petrobras, ou foram reinjetados nos poços ou queimados (BANDEIRA, 2003).

De acordo com a Petrobras, o gás natural descoberto na Bacia de Campos poderá chegar ao consumidor já no final de 2007. Segundo dados do Ministério de Minas e Energia a exploração dessa reserva poderia gerar uma produção diária de 42 milhões de metros cúbicos de gás natural por dia. Assim, a oferta de gás natural no Brasil poderá saltar, em 2007, para cerca de 116 milhões de metros cúbicos por dia, representando 723 mil barris por dia de óleo equivalente. Neste panorama, tornar viável a utilização de uma tecnologia GTL no Brasil surge como uma alternativa promissora para monetização deste gás natural excedente (BANDEIRA, 2003) e produção de combustíveis e insumos petroquímicos.

Segundo BANDEIRA (2003), um investimento em uma planta GTL no Brasil, atualmente, apresentaria os seguintes atrativos:

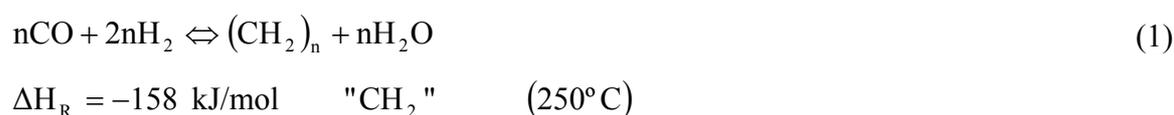
- Possibilidade de utilização comercial das reservas de gás natural da região Sudeste do país;
- Redução ou eliminação da necessidade de importação de derivados de petróleo, entre 2007 e 2010, em vista da possibilidade, a partir do gás natural, de produzir os derivados que o país importa atualmente;
- Criação de mercados alternativos para o gás natural, proporcionando flexibilidade à utilização do gás natural, principalmente, o importado da Bolívia em regime de *take-or-pay*, visto que sempre que ocorrer uma redução do mercado para o consumo do gás in

natura o excedente poderá ser transformado em combustíveis líquidos na planta GTL e estes combustíveis poderiam ser armazenados e exportados, sem a necessidade de criação de uma estrutura especial para tanto;

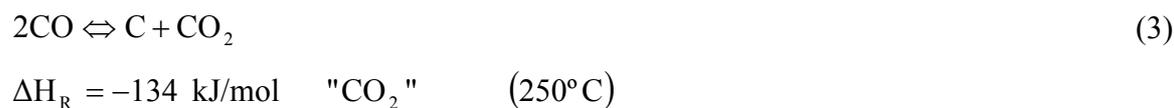
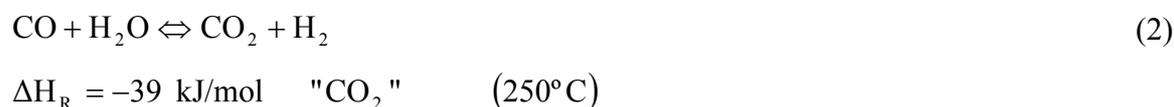
- Crescimento significativo da participação do gás natural na matriz energética nacional, proporcionando maior confiabilidade e flexibilidade à oferta de energia no Brasil;
- Atualização tecnológica da indústria petrolífera nacional (BANDEIRA, 2003).

II.1.2. Mecanismos de Reação para a Síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch clássica foi realizada, inicialmente, com catalisadores de ferro ou cobalto, conforme apresentado anteriormente, produzindo compostos de cadeias moleculares alifáticas, sendo representada pela seguinte reação:



A reação é altamente exotérmica e a enorme faixa de produtos formados estende-se desde hidrocarbonetos saturados e insaturados, gasosos e líquidos, até parafinas sólidas (ceras), além de derivados oxigenados, principalmente, álcoois e aldeídos (REINHARDT, 1985). No meio reacional, utilizando catalisadores de cobalto, podem ocorrer reações laterais não desejadas como, por exemplo, a reação de *Shift* ou deslocamento, a reação de Boudouard e a reação de metanação, que são apresentadas a seguir. É importante ressaltar, contudo, que para Co a reação de deslocamento é considerada desprezível, ao contrário do que ocorre com Fe.





De acordo com ROFER-DEPOORTER (1981), aparentemente a reação de Boudouard deveria ser minimizada devido à possível formação de depósitos de carbono sobre a superfície catalítica. No entanto, o carbono resultante da dissociação do CO pode também ser hidrogenado a produtos orgânicos. Desta forma, segundo o autor, a reação de Boudouard não pode ser simplesmente considerada indesejável, pois pode apresentar algum interesse na SFT.

Vários mecanismos para a Síntese de Fischer-Tropsch foram propostos nos últimos 50 anos (MARTINELLI, 2005). Porém, não há na literatura um consenso sobre o mecanismo real da síntese. A principal controvérsia está relacionada com a quimissorção da molécula de CO. Existem três hipóteses básicas que descrevem as etapas da síntese de Fischer-Tropsch e prevêem a distribuição dos produtos: na primeira, a molécula de CO seria dissociada em átomos de C e O, e, em seguida, os átomos de C seriam hidrogenados formando monômeros CH₂. Na segunda hipótese, a molécula de CO seria hidrogenada formando espécies CHO ou HCOH, as quais são inseridas na cadeia, durante as etapas de propagação. Por fim, na terceira hipótese, a molécula de CO é, primeiramente, inserida na cadeia, e, em seguida, hidrogenada. Isto explicaria a grande quantidade de álcoois e aldeídos formados durante a Síntese de Fischer-Tropsch, os quais poderiam ser formados pela inserção de produtos primários oxigenados na cadeia. As α -olefinas lineares, formadas em grandes quantidades, seriam produtos primários. Todas as olefinas, de acordo com a termodinâmica, seriam hidrogenadas formando as parafinas, as quais seriam produtos secundários da Síntese de Fischer-Tropsch (DRY, 2002).

Estas considerações estão de acordo com aquelas relatadas por SATTERFIELD e HUFF (1982), que propuseram ainda a existência de vários outros mecanismos complexos para a Síntese de Fischer-Tropsch.

II.1.2.1. Mecanismo via carbetos

Este mecanismo foi proposto primeiramente em 1926, pelos pesquisadores Fischer e Tropsch. No mecanismo via carbetos ocorre hidrogenação dos átomos de carbono para formação de metileno, conforme está apresentado na Figura II.1. Em princípio, observa-se a dissociação da ligação do CO e, em seguida, ocorre a remoção do oxigênio livre na forma de H₂O ou CO₂. O processo de crescimento da cadeia de hidrocarbonetos acontece via

inserção de espécies $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ na ligação metal-carbono de uma espécie $\text{C}_x\text{H}_{y,\text{ads}}$ (VAN DIJK, 2001).

A principal limitação do mecanismo via carbetos é a não formação de produtos oxigenados, que também estão em quantidades significativas nos produtos da reação (MENDES, 2000).

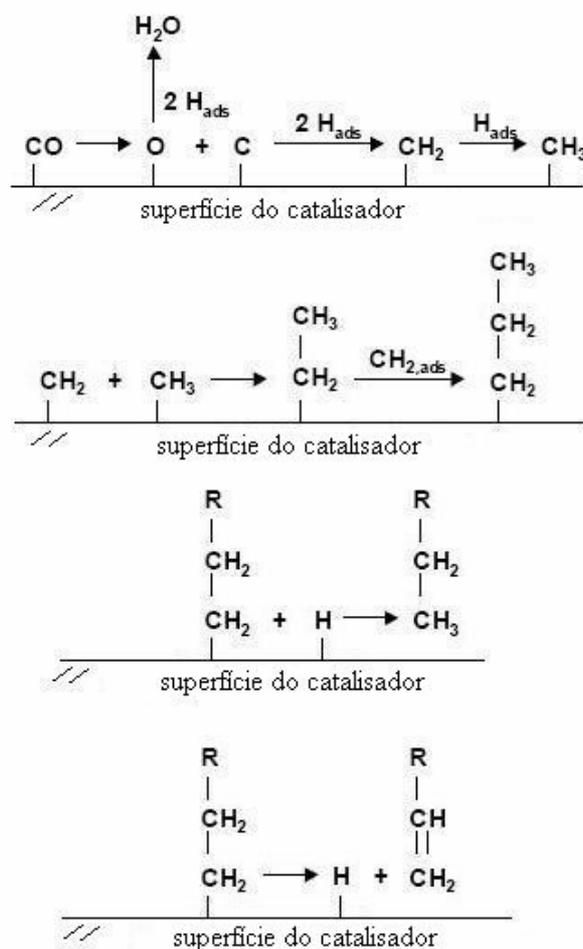


Figura II.1 - Mecanismo via carbetos (VAN DIJK, 2001).

II.1.2.2. Mecanismo via hidroxicarbenos

O mecanismo via hidroxicarbenos explicaria a formação tanto de produtos oxigenados, como também de hidrocarbonetos. Este mecanismo propõe que o processo de crescimento da cadeia ocorre via reação de condensação de duas espécies hidroxicarbenos CHOH_{ads} , seguida de eliminação de uma molécula de água, conforme mostrado na Figura II.2. Em princípio, ocorre a formação das espécies hidroxicarbenos (CHOH) via

hidrogenação parcial de CO_{ads} , seguida de eliminação da H_2O e dessorção do grupo OH para formação de hidrocarboneto.

A base do mecanismo está situada na observação de que os álcoois formados, durante a Síntese de Fischer-Tropsch, participam do crescimento da cadeia (VAN DIJK, 2001).

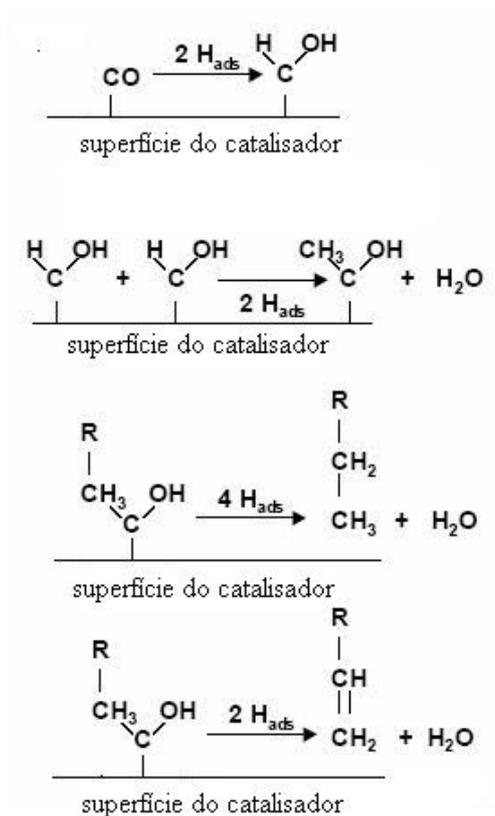


Figura II.2 - Mecanismo via hidroxicarbenos (VAN DIJK, 2001).

Segundo MENDES (2000), experimentos utilizando álcoois na corrente de alimentação mostraram a possibilidade de incorporação de intermediários oxigenados na cadeia hidrocarbônica. Um dos maiores problemas associados a esta proposta é a interação de duas espécies hidroxicarbenos por meio da ligação dos carbonos eletrofilicos para formar uma ligação C-C.

II.1.2.3. Mecanismo de Inserção de CO

Neste mecanismo a formação de produtos oxigenados é explicada por meio da inserção de CO na ligação metal-alkila, durante o processo de crescimento de cadeia de

hidrocarbonetos. O intermediário acila formado pode sofrer várias reações para formação de ácidos, aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos. Além destes compostos, também podem ser formados hidrocarbonetos ramificados. A Figura II.3 apresenta o mecanismo de inserção do CO (VAN DIJK, 2001).

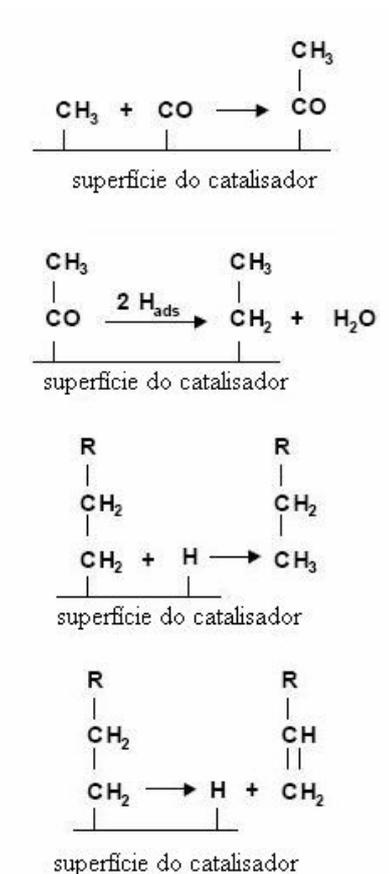


Figura II.3 - Mecanismo de inserção do CO (VAN DIJK, 2001).

Segundo MENDES (2000), foram identificadas duas formas modificadas de carbono sobre superfícies metálicas: o carbono elementar ou carbono carbídico e o carbono grafítico. O carbono carbídico é proveniente da dissociação do CO e o carbono grafítico é resultante da polimerização do carbono carbídico. A migração dos átomos de carbono para dentro do retículo do metal resulta formação dos carbetos metálicos, Co_2C e Co_3C , os quais podem ser decompostos a carbono grafítico sob temperaturas acima de 700K.

Segundo SCHULZ (1999), o regime transiente da Síntese de Fischer-Tropsch é verificado somente no início da reação. Neste período, há o aumento na probabilidade de crescimento de cadeia (α) e a inibição de outras reações, tais como reações de formação de cadeias ramificadas, reações de formação de metano e reações de hidrogenação de olefinas secundárias. O regime permanente seria alcançado na etapa de quimissorção competitiva

entre os produtos e intermediários da reação, provocando bloqueio espacial. As etapas subsequentes, tais como reações reversíveis de dessorção de olefinas, hidrogenação de olefinas secundárias e isomerização de olefinas, também foram propostas no modelo cinético de SCHULZ (1999).

A introdução de reações de readsorção e hidrogenação de α -olefinas secundárias na modelagem de distribuição dos produtos da Síntese Fischer-Tropsch foi realizada por IGLESIA (1997). A Síntese de Fischer-Tropsch consistiria numa reação de polimerização catalisada, assim como proposto por SATTERFIELD e HUFF (1982), na qual a hidrogenação do CO adsorvido resultaria formação de espécies CH_x , denominadas de monômeros. O crescimento da cadeia ocorreria pela adição superficial de espécies CH_x em grupos alquila adsorvidos. Estes grupos alquila poderiam sofrer a remoção do hidrogênio β , resultando formação de α -olefinas lineares ou, então, a adição de hidrogênio, resultando formação das n-parafinas. A remoção do hidrogênio β seria uma etapa de término reversível, nas condições da Síntese de Fischer-Tropsch. A readsorção das α -olefinas proporcionaria o início de novas cadeias com radicais alquila superficiais e a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas. O mecanismo proposto para a Síntese de Fischer-Tropsch e para reações secundárias, tais como hidrogenação de olefinas e hidrogenólises, está apresentado na Figura II.4.

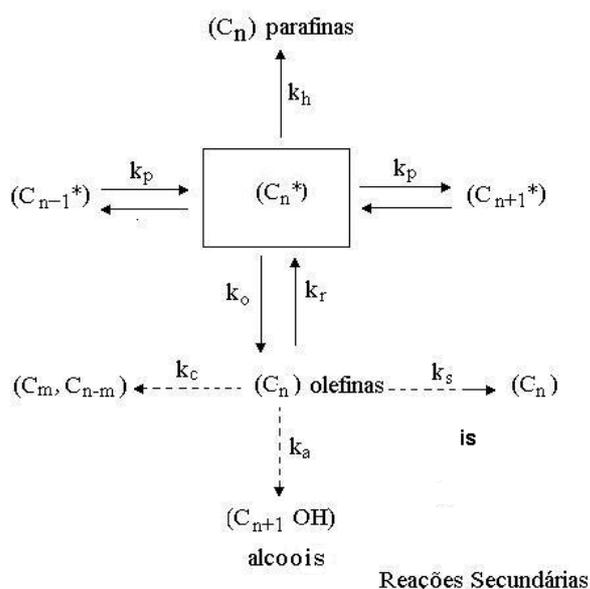


Figura II.4 - Mecanismo de crescimento de cadeia e reações secundárias na síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores de cobalto e rutênio (IGLESIA, 1997).

Utilizando catalisadores de ferro, a síntese ocorre geralmente sob temperaturas maiores, ocasionando maior seletividade a oxigenados e hidrocarbonetos ramificados por meio de etapas de término de cadeia e reações secundárias mais complexas. No entanto, o mecanismo de crescimento da cadeia permanece o mesmo, conforme descrito na Figura II.4. A inserção de CO na etapa de término de cadeia, resultando formação de álcoois e a remoção de hidrogênio γ , na formação de olefinas, tornam-se muito mais predominantes com catalisadores de ferro, devido as altas temperaturas de reação e as várias espécies superficiais típicas dos catalisadores de ferro (IGLESIA, 1997).

II.2. Catalisadores de Cobalto para a Síntese de Fischer-Tropsch

A produção de hidrocarbonetos líquidos sobre um catalisador de cobalto foi relatada inicialmente em uma patente alemã de 1913 concedida à BASF. Nas nove décadas subseqüentes, a tecnologia catalítica avançou de óxido de cobalto simples suportado em amianto para sofisticados catalisadores de cobalto, de grande atividade, suportados em alumina, sílica, ou titânia modificada e promovidos com metais nobres e óxidos básicos. O desenvolvimento do catalisador evoluiu da arte da tentativa e erro, baseada em testes de atividade e seletividade em reator experimental, para um desenvolvimento científico em escala nanométrica, baseado nas relações entre atividade-estrutura e modelos computacionais teóricos (BARTHOLOMEW, 2003).

Os avanços no desenvolvimento de catalisadores de cobalto podem ser discutidos no contexto de cinco períodos históricos: (1) “descoberta” (1902-1928), (2) “desenvolvimento comercial” de cobalto e catalisadores de ferro (1929-1949), (3) a “idade férrea” (1950-1974), (4) “redescobrimento” de cobalto (1975-1990), e (5) “GTL e o retorno do cobalto” (1991-presente). Durante o primeiro período, catalisadores de cobalto foram considerados os mais ativos e seletivos para SFT; durante o segundo, foram desenvolvidos processos comerciais baseados na tecnologia de catalisadores de cobalto, na Alemanha, que contribuíram significativamente com a possibilidade de produzir gasolina e substâncias químicas a partir de carvão. Durante o terceiro período (idade férrea) foram desenvolvidos e comercializados catalisadores de ferro, principalmente na África do Sul, enquanto poucos trabalhos focalizaram catalisadores de cobalto. Nos quarto e quinto períodos os catalisadores de cobalto foram redescobertos e foram desenvolvidas as

aplicações comerciais, principalmente, para conversão de gás natural a combustíveis líquidos (GTL).

Os catalisadores de cobalto, devido ao seu custo, são dispersos em suportes. O preparo desses catalisadores é uma das etapas mais importantes do processo catalítico. Este preparo requer etapas como impregnação, calcinação e redução. Após a redução, o catalisador torna-se ativo para as reações. Na etapa de calcinação são formadas as espécies óxidas precursoras dos futuros sítios para as reações. Estas espécies precursoras influenciam diretamente a redutibilidade dos catalisadores e afetam suas propriedades catalíticas tais como, atividade seletividade e estabilidade (MENDES, 2000).

Segundo ABREVAYA (1991), o desempenho dos catalisadores de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch é influenciado, de forma complexa, pelos tamanhos e composições dos cristalitos de cobalto impregnados no suporte e pelas interações entre cristalitos de cobalto e suporte. No entanto, estas propriedades são fortemente influenciadas pelo método de preparação do catalisador, natureza do suporte, promotores e componentes bimetálicos. De fato, SOLED et al. (2003) observaram que a dispersão do cobalto e a estabilidade do suporte influenciaram na atividade e estabilidade da Síntese de Fischer-Tropsch, enquanto que o tipo de suporte, precursor e técnicas de preparação de catalisadores influenciaram na seletividade.

As técnicas utilizadas para a preparação de catalisadores de cobalto com alta dispersão requerem, inicialmente, a formação de pequenos cristalitos metálicos de CoO ou Co_3O_4 (IGLESIA, 1997). A formação desses cristalitos metálicos exige uma forte interação entre o suporte e o precursor de Co. Por isso, tanto o precursor, quanto o suporte, devem ser escolhidos cuidadosamente. A interação precursor-suporte pode ser influenciada pela baixa temperatura de redução do precursor de Co. Nos suportes com forte interação com o metal, são necessárias altas temperaturas para a redução do precursor Co, causando a formação e aglomeração de partículas metálicas grandes.

Por outro lado, a visão geral de que a reação na Síntese de Fischer-Tropsch é catalisada apenas pelo metal deve ser abandonada, segundo MENDES (2000). A utilização de catalisadores contendo o complexo óxido-metal tem apresentado melhores propriedades catalíticas do que apenas o metal reduzido. O tipo de suporte poderia influenciar significativamente a atividade e a seletividade na síntese de Fischer-Tropsch. Os trabalhos publicados por SILVA et al. (1993) e FRYDMAN et al. (1999), sobre Co suportado em nióbia, corroboram esta hipótese.

MENDES (2000) estudou os efeitos do teor de cobalto nos catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre a conversão e seletividade dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch. Observou-se aumento da atividade com o aumento do teor metálico e com o decréscimo da dispersão. Os valores de seletividade mostraram uma tendência de aumento da fração de hidrocarbonetos líquidos (C_{5+}) e uma queda na formação de metano com o aumento do teor metálico e decréscimo da dispersão. Os autores atribuíram os resultados às mudanças na dispersão. Os catalisadores com alta dispersão, e baixo teor metálico, conteriam grandes quantidades de óxidos de cobalto não reduzido, o que estaria prejudicando o crescimento da cadeia hidrocarbônica. A presença de dois efeitos distintos, a redutibilidade e a dispersão prejudicaram as conclusões sobre atividade e seletividade. Não foi possível concluir se o comportamento observado era devido a dispersão, ou seja, pequenas partículas de cobalto metálico, ou se era devido a maior presença de Co^{+2} .

Segundo SCHMAL et al. (2000), os catalisadores suportados em nióbia, reduzidos sob altas temperaturas, apresentam maior seletividade para hidrocarbonetos saturados que os catalisadores suportados em alumina. Isto demonstra a forte interação entre o cobalto e o suporte, sugerindo presença de novos sítios, que explicariam o aumento de seletividade para hidrocarbonetos de cadeias longas. Além disso, a adição de um metal nobre também pode alterar as propriedades do cobalto. Foi verificado que a adição de metais nobre aos catalisadores de cobalto proporcionava o aumento da seletividade para hidrocarbonetos pesados. A interação do metal com a Nb_2O_5 seria uma função da estrutura molecular da superfície das espécies óxido-metálicas e da superfície da camada de óxido metálico.

MENDES et al. (2003) avaliaram o comportamento do sistema $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, na reação de hidrogenação do CO. Foram preparados os catalisadores $5\%\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $5\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e os catalisadores $5\%\text{Co}/\text{X}\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X}=5$ a 30). Com base nos resultados obtidos, foi proposta uma relação contendo os tipos de sítios predominantes na superfície de cada catalisador. Os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ possuiriam, predominantemente, dois tipos de sítios metálicos, sendo um proveniente da redução de grandes cristalitos de Co_3O_4 , e o outro proveniente da redução de espécies Co^{2+} em interação com o suporte, formando a interface $\text{Co}^0\text{-Co}^{2+}$. Estes sítios seriam responsáveis pela reação de metanação. Os catalisadores $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ possuiriam três tipos de sítios: Co^0 (da redução de Co_3O_4) e a interface $\text{Co}^0\text{-Co}^{2+}$, ambos responsáveis pela reação de metanação, e a interface $\text{Co}^0\text{-NbO}_x$, responsável pelo crescimento da cadeia de hidrocarbonetos. Por fim, os catalisadores $\text{Co}/\text{X}\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ possuiriam, também, três tipos de sítios: Co^0 , $\text{Co}^0\text{-Co}^{2+}$ e $\text{Co}^0\text{-NbO}_x$

ZHANG et al. (2003) estudaram o efeito da acidez do suporte sobre o desempenho do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na síntese de Fischer-Tropsch. Assim, foram preparados catalisadores de cobalto suportado em γ -alumina, com diferentes níveis de acidez, utilizando o método de impregnação úmida. A extensão de cada interação é influenciada por vários fatores, tais como quantidade de metal, preparação do catalisador, pré-tratamento e propriedades do suporte. Foi verificado que a acidez do suporte influenciou a interação entre o cobalto metálico e o suporte e, conseqüentemente, a redutibilidade do cobalto. O suporte com acidez menor apresentou maior atividade catalítica para a SFT. A alta redutibilidade e a interação superficial do CO, apresentadas pela γ -alumina com acidez menor, foram os fatores responsáveis pela alta seletividade a C_{5+} e baixa seletividade ao CH_4 .

As atividades dos catalisadores de cobalto para a SFT, também, são extremamente influenciadas pela porosidade do suporte. BECHARA et al. (2001) estudaram a influência da porosidade do suporte sobre a atividade e a seletividade a produtos na síntese de Fischer-Tropsch. Foram utilizados quatro tipos de suportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comerciais, sendo uma em pó e três em *pellets*, fornecidos por diferentes fabricantes. Foi verificado que a atividade catalítica aumentou com o aumento da temperatura de redução para as amostras de catalisador em pó e para as amostras em *pellets* com tamanho de poros grandes. Para a amostra em *pellets* com tamanho de poros pequenos, este aumento não foi verificado. A grande proporção de poros com tamanho reduzido poderia ter proporcionado baixas dispersões de cobalto, principalmente, nas regiões periféricas das partículas de catalisador. Concluiu-se que as atividades dos catalisadores em *pellets* são extremamente influenciadas pela porosidade do suporte. Para os catalisadores em *pellets*, a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa foi maior para baixas temperaturas de redução. Isto foi explicado considerando a distribuição de cobalto reduzido sobre os *pellets*. No centro do *pellet* estariam as formas de cobalto bem dispersas, responsáveis pela atividade do catalisador; porém esta fase é de difícil acesso. No lado externo do *pellet*, estaria o cobalto pouco disperso, o qual seria facilmente reduzido sob baixas temperaturas, levando à máxima seletividade para produtos pesados.

II.3. Zeólitas

II.3.1. Definição

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca iônica e a dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual se deriva de duas palavras gregas, *zeo*: que ebule, e *lithos*: pedra (PACE et al., 2000). Estes materiais são aluminossilicatos que possuem um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T=Si, Al$), unidos entre si por átomos de oxigênio comuns. A fórmula química por cela unitária pode ser descrita como:



em que M é o cátion que pode ser trocado, geralmente, são íons dos grupos IA e IIA. No entanto, outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos podem também ser usados para balancear a carga da estrutura; n é a valência do cátion; $(x+y)$ é o número total de tetraedros por célula unitária; e w representa o número de moléculas de água.

Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura microporosa, que faz com que estes materiais apresentem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada com a sua superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço cristalino e o meio que a rodeia. Entretanto, esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros, já que somente poderão ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões sejam inferiores a certo valor crítico, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita.

Uma primeira classificação das zeólitas consiste em se considerar o número de átomos de oxigênio que formam os anéis ou microporos pelos quais se penetra ao espaço intracristalino. As zeólitas podem classificar-se em zeólitas de poro extragrande ($\theta > 9 \text{ \AA}$), zeólitas de poro grande ($6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$), zeólitas de poro médio ($5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$), e zeólitas de poro pequeno ($3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$), dependendo de que o acesso ao interior dos mesmos se realize através de anéis de 18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio (PACE et al., 2000). A Tabela II.1 mostra a classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros, trazendo ainda alguns exemplos.

Tabela II.1 - Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros (PACE et al., 2000).

Zeólita	Átomos de O na abertura	Diâmetro de poro (Å)	Exemplos
Poros Extragrandes	≥ 14	$9 < \theta$	ALPO ₄ -8, VPI-5
Poros Grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω , Mordenita
Poros Médios	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros Pequenos	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A, SAPO-34

Algumas das características gerais das zeólitas se resumem na Tabela II.2. Estas características dependem essencialmente da estrutura e da composição química dos sólidos (PACE et al., 2000).

Tabela II.2 - Características gerais das zeólitas (PACE et al., 2000).

* Diâmetro de poro: 2 a 12 Å
* Diâmetro de cavidades: 6 a 12 Å
* Superfície interna: várias centenas de m ² /g
* Capacidade de troca catiônica: 0 a 650 meq/100 g
* Capacidade de adsorção: <0,35 cm ³ /g
* Estabilidade térmica: desde 200°C até mais de 1000°C

II.3.2. Estruturas zeolíticas

A aplicação industrial de uma dada zeólita depende, na maioria das vezes, de sua estrutura. De acordo com o efeito de peneira molecular que a estrutura zeolítica exerce sobre as diferentes moléculas de reagentes e produtos, as zeólitas podem ter várias aplicações industriais, tanto em processos químicos de separação e purificação como em processos químicos de refino e petroquímica. Este efeito de peneira molecular depende do tamanho e da forma dos canais e cavidades da zeólita e das dimensões das moléculas de reagentes e produtos. Portanto, torna-se necessário o conhecimento da estrutura porosa da zeólita com a qual se trabalha para uma compreensão dos processos industriais que envolvam estes sólidos.

A seguir serão mostradas algumas estruturas que apresentam maior aplicação industrial utilizadas neste trabalho.

II.3.2.1. A Zeólita Beta

A zeólita Beta, descoberta na década de 60, foi a primeira a ser preparada utilizando-se compostos orgânicos no gel de síntese. Esta zeólita é descrita pela seguinte fórmula geral:



sendo:

$x \leq 1,0$ (geralmente 0,4);

$5 < y < 100$ (geralmente 10);

$w \leq 4$;

TEA é o íon tetraetilamônio.

A estrutura da zeólita é um intercrescimento de duas estruturas distintas, mas aproximadamente relacionadas, caracterizadas por um sistema de três canais, com poros de 12 átomos de oxigênio, mutuamente interconectados. Uma delas, denominada de polimorfa A, forma um par enantiomórfico, com simetrias P4122 e P4322, e parâmetro de cela unitária tetragonal $a=12,4 \text{ \AA}$ e $c=26,5 \text{ \AA}$. Outra forma, a polimorfa B, na qual o empilhamento de camadas alternadas é assimétrico com o grupo espacial P1, têm parâmetros de cela $a \approx b = 12,4 \text{ \AA}$, $c = 14,5 \text{ \AA}$, e $\alpha \approx \beta = 73^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

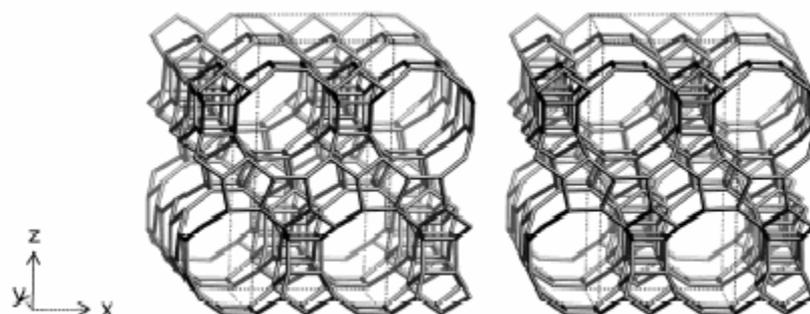


Figura II.5 - Representação da rede cristalina da zeólita Beta (BAERLOCHER et al., 2001).

Como representado na Figura II.5, a zeólita Beta possui uma estrutura aberta tetragonal com um sistema de poros tridimensionais, formados por anéis de 12 membros. Os canais de 12 membros ao longo dos eixos a e b são similares em ambas as estruturas, mas o sistema de poros ao longo do eixo c , na polimorfa A, é mais tortuoso do que na polimorfa B. As dimensões da seção transversal para a estrutura polimórfica A são de $7,3 \times 6,0 \text{ \AA}$, para os canais retos ao longo de a e b , e $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ ao longo de c (hélice). Para a

estrutura B, as aberturas são de 7,3 x 6,8 Å, para os canais retos ao longo de a e b, e 5,5 x 5,5 Å ao longo de c.

II.3.2.2. A Zeólita Mordenita

A mordenita é uma das zeólitas naturais mais ricas em silício, apresentando uma razão Si/Al próxima de 5. Ela apresenta estrutura ortorrômbica e quando na sua forma sódica e completamente hidratada tem a seguinte composição química por cela unitária:



Os seus parâmetros cristalinos são: $a=18,13$ Å, $b=29,43$ Å e $c=7,52$ Å.

A construção de sua estrutura pode ser visualizada por meio de unidades básicas formadas por anéis de cinco tetraedros unidos entre si por anéis de quatro tetraedros. A combinação destas unidades básicas forma cadeias que, ao se combinarem, originam lâminas características da mordenita. A união destas lâminas gera a estrutura tridimensional da zeólita, que pode ser observada na Figura II.6.

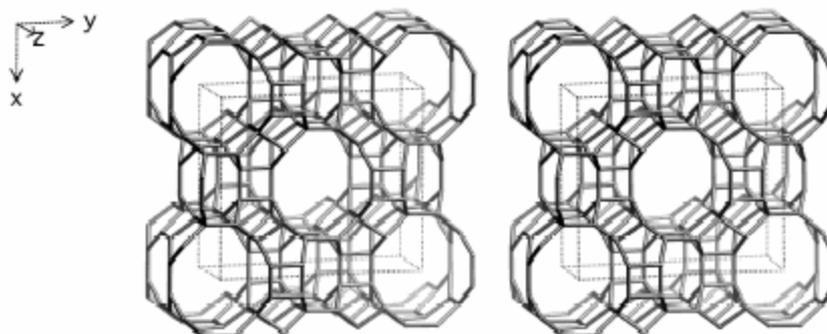


Figura II.6 - Representação da rede cristalina da zeólita mordenita (BAERLOCHER et al., 2001).

A estrutura porosa da mordenita é constituída por dois tipos de canais: canais elípticos, paralelos ao eixo c, formados por anéis de 12 átomos de oxigênio, com abertura de dimensões 7,1x6,7 Å e canais secundários, também elípticos, paralelos ao plano formado pelos eixos c e b, constituídos por anéis de 8 átomos de oxigênio, com abertura de dimensões 5,7x2,9 Å. Estes canais secundários são inacessíveis à maioria das moléculas orgânicas, não constituindo, assim, uma comunicação efetiva entre os canais principais. Por isso, a mordenita é considerada como tendo um sistema poroso pseudo-

monodimensional, o que a torna particularmente sensível a bloqueios em seus poros (FERNANDES, 1996). Para minimizar este efeito, geralmente, são utilizados tratamentos visando à desaluminização desta zeólita que, pela criação de mesoporosidade e/ou diminuição da densidade dos sítios ácidos, diminui a sensibilidade da estrutura a bloqueios e à formação de coque.

II.3.2.3. A Zeólita ZSM-5

O nome genérico de zeólitas pentasil se atribui a uma nova família de zeólitas caracterizadas por uma alta porcentagem de silício (relação Si/Al entre 15 e infinito). A ZSM-5 é o membro mais importante desta família.

A cela unitária da ZSM-5 contém 96 tetraedros TO_4 . Uma composição típica é:
 $Na_2[Al_2Si_{94}O_{192}].16H_2O$ (8)

A visualização da estrutura vem da combinação de 8 ciclos de cinco tetraedros formando unidades que se combinam gerando cadeias que irão se ligar gerando lâminas características das zeólitas pentasil. A representação da estrutura da zeólita ZSM-5 pode ser observada na Figura II.7.

A combinação dessas lâminas conduz a um sistema poroso constituído de dois canais elípticos, formando um sistema de canais bidimensional:

- Canais retilíneos formados por anéis de 10 membros, com abertura de $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$;
- Canais sinuosos formados por anéis de 10 membros, com abertura de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, que interligam os primeiros.

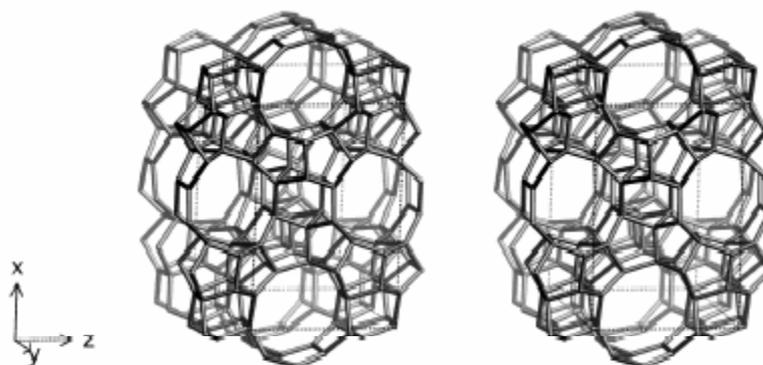


Figura II.7 - Representação da rede cristalina da zeólita ZSM-5 (BAERLOCHER et al.,

2001).

Segundo alguns autores, os átomos de alumínio estão localizados na interseção dos canais. Seu tamanho de poro, sua alta resistência térmica e hidrotérmica e sua forte acidez conferem às zeólitas pentasil grandes possibilidades de aplicação na indústria petroleira, petroquímica e de química fina (PACE et al., 2000).

II.3.2.4. A Zeólita Y

As zeólitas Y são similares sintéticos das faujasitas (zeólitas de ocorrência natural). São também topologicamente similares às zeólitas X, também sintéticas. A diferença básica entre as zeólitas Y e X consiste na razão molar Si/Al. As zeólitas X apresentam esta relação entre 1 e 1,5, enquanto as zeólitas Y possuem uma relação superior a 1,5.

A estrutura cristalina da zeólita Y pode ser descrita pela união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal (D6R), formado pela união de dois anéis com seis tetraedros; e um octaedro truncado, denominado cavidade β ou cavidade sodalita. As cavidades β são unidas por quatro das suas faces hexagonais pelos anéis duplos de seis membros (D6R), originando uma estrutura que encerra uma supercavidade ou cavidade α com aproximadamente 13,7Å. O acesso à supercavidade é feito por aberturas ou poros delimitados por doze átomos de oxigênio com uma abertura de 7,4 Å. Uma representação tridimensional da estrutura da zeólita Y é apresentada na Figura II.8.

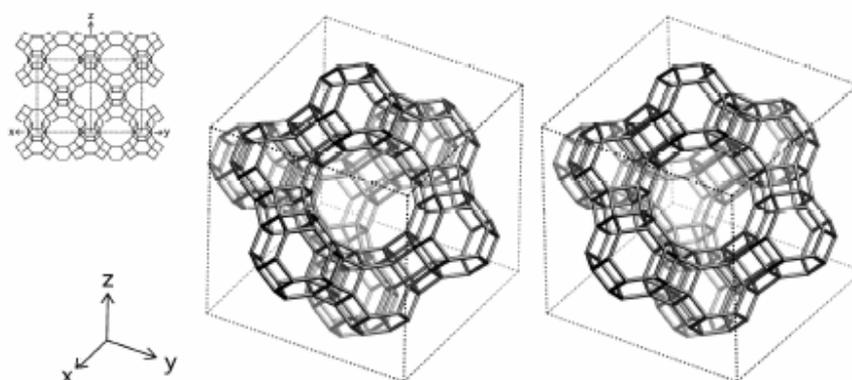


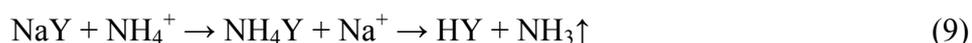
Figura II.8 - Representação da rede cristalina da zeólita Y (BAERLOCHER et al., 2001).

As faujasitas são utilizadas industrialmente como catalisadores de craqueamento catalítico de gasóleo, principalmente a zeólita Y, após ser submetida a tratamentos, tais como troca iônica com terras raras e tratamentos hidrotérmicos, como a ultraestabilização

(gerando a USY), visando aumentar sua estabilidade térmica e química. Este uso se deve principalmente à estrutura porosa muito aberta, que permite o craqueamento de moléculas grandes do gasóleo e uma sensibilidade ao bloqueio por coque relativamente reduzida (FERNANDES, 1996).

II.3.3. Acidez

Quando as zeólitas são sintetizadas, cátions alcalinos, alcalinos terrosos ou orgânicos se encontram balanceando a carga do tetraedro AlO_4^- da estrutura e, assim, nessa forma, as zeólitas praticamente não possuem atividade ácida. A forma ácida da zeólita é obtida ao trocar-se o cátion de compensação por um próton. Essa troca pode ser direta, utilizando-se um ácido forte, ou indireta, a partir da troca pelo cátion amônio, seguida por uma calcinação para a eliminação de amônia. Por exemplo, para a zeólita Y:



O inconveniente do método de troca direta utilizando-se ácidos fortes é que algumas zeólitas são estáveis em soluções fortemente ácidas e outras ainda podem sofrer desaluminização da rede cristalina (GONÇALVES, 2001).

Quanto à natureza, o sítio ácido pode ser do tipo Brønsted que é capaz de transferir um próton do sólido para a molécula adsorvida (isto ocorre na zeólita quando os cátions que equilibram a carga aniônica da rede são prótons H^+), ou do tipo Lewis, o qual é capaz de aceitar um par eletrônico da molécula adsorvida formando uma ligação coordenada com a superfície (um átomo de alumínio, por exemplo, que esteja deficiente de elétrons e pode, então, receber um par de elétron). Um dado sólido ácido não possui uma única classe de sítios ácidos, mas freqüentemente mostra grande distribuição de sítios ácidos de Brønsted e Lewis no mesmo sólido, podendo até mesmo apresentar sítios ditos superácidos, originados pela interação entre um sítio de Brønsted da rede e um sítio de Lewis, geralmente, espécies de alumínio extra-rede na forma catiônica (GONÇALVES, 2001).

A origem da forte acidez nas zeólitas continua sendo um dos mais importantes problemas práticos e teóricos em catálise heterogênea. Há uma tendência predominante na literatura de que a força dos sítios ácidos de Brønsted depende da distribuição de alumínio na rede cristalina. Os sítios fortes são associados a átomos de alumínio isolados na rede zeolítica (ARROYO, 1996). Os diferentes tipos de sítios ácidos são considerados distribuídos aleatoriamente na estrutura da zeólita. Então, quando a razão Si/Al da rede

aumenta, a densidade dos sítios ácidos diminui, aumentando a probabilidade de um sítio tornar-se isolado, com um aumento na força ácida deste sítio. Até alcançar este valor limite, o aumento na razão Si/Al é acompanhado pela diminuição do número de sítios ácidos e do aumento da força dos sítios remanescentes.

A diminuição da quantidade de alumínio intrarreticular (aumento da razão Si/Al estrutural) além da modificação nas propriedades ácidas das zeólitas também leva a um aumento na resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas. No entanto, as tentativas de sintetizar zeólitas de poros grandes e sistema poroso tridimensional, com elevadas relações Si/Al de rede, não têm conduzido a grandes êxitos. Por isso, os processos de desaluminização pós-síntese, ou seja, a remoção total ou parcial dos átomos de Al da rede cristalina, se converteram nas técnicas de modificação de zeólitas mais utilizadas e, conseqüentemente, numa das mais estudadas.

Segundo PACE et al. (2000), a desaluminização pode ser dividida em duas grandes classes:

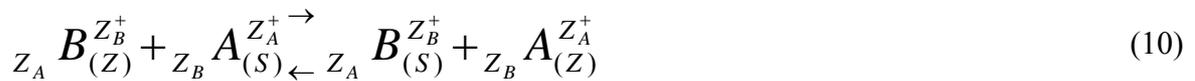
- i. Desaluminização por troca: o alumínio extraído é substituído na sua posição na estrutura cristalina por um átomo de Si proveniente de um agente externo (SiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$). Este método deveria conduzir, em princípio, à obtenção de zeólitas sem modificações de porosidade e cristalinidade;
- ii. Desaluminização por remoção: o alumínio extraído não é substituído por átomos de Si extra-zeolíticos. As vacâncias criadas pela remoção de alumínio são preenchidas por átomos de Si cuja origem ainda não está totalmente esclarecida, mas que podem ser provenientes de um processo de recristalização simultâneo à desaluminização, ou da sílica ocluída e/ou superficial. Como exemplo desta classe temos as desaluminizações com vapor d'água (ultraestabilização), com ácidos, com reagentes voláteis (COCl_2 , CCl_4 , SOCl_2) e com agentes complexantes (EDTA). Estes processos de desaluminização produzem, geralmente, modificações na porosidade e cristalinidade, que se manifestam pela formação de meso e até macroporos no interior de zonas cristalinas bem organizadas. O alumínio extraído, se não é removido na forma gasosa, se deposita no interior dos poros zeolíticos podendo, dependendo da severidade do tratamento, migrar para a superfície externa ou formar agregados de óxidos/hidróxidos de alumínio, bloqueando parcialmente os canais zeolíticos, além de apresentar acidez própria.

As zeólitas tratadas apenas hidrotermicamente terão sua razão Si/Al de rede modificada, mas a sua Si/Al global permanecerá constante. Isto acontece porque o alumínio é extraído da estrutura cristalina, mas permanece na estrutura porosa da zeólita,

constituindo a chamada alumina extra-rede (ALER). Quando o tratamento hidrotérmico é combinado a um tratamento ácido, estas espécies de alumínio são solubilizadas, ou seja, o alumínio que se encontrava bloqueando os poros é removido, aumentando o diâmetro efetivo dos poros secundários da zeólita.

II.4. Troca Iônica

Segundo BRECK (1974), o fenômeno de troca iônica pode ser representado pela equação:



em que z_A e z_B são as cargas dos íons, e z e s se referem, respectivamente, ao trocador e à solução.

A estrutura zeolítica apresenta-se como uma rede de átomos de Si e Al ligados entre si por átomos de oxigênio. Esta estrutura origina uma carga negativa no alumínio já que este tem número de oxidação +3. Torna-se necessário, então, neutralizar a carga com “cátions de compensação”, os co-íons, os quais podem ser trocados. Quanto maior a quantidade de alumínio, ou seja, menor a razão sílica/alumina (SAR), maior será a capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita. A capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions por outros íons é uma das propriedades mais importantes das zeólitas. Devido à característica tridimensional de suas estruturas, elas não sofrem nenhuma alteração estrutural apreciável pelo fenômeno de troca. No entanto, esta troca catiônica vem acompanhada de importantes modificações na estabilidade e na capacidade de sorção (BRECK, 1974).

Além da alta capacidade de troca catiônica (CTC) e da baixa razão Si/Al, outros fatores também favorecem a troca, tais como: a natureza das espécies catiônicas presentes em solução e as espécies aniônicas a estas associadas, o solvente empregado e a temperatura.

Cátions de maior carga e menor raio, em princípio, são preferidos pela zeólita de menor razão Si/Al. No entanto, cátions de grande raio de hidratação, mesmo que de carga

alta, podem ser recusados por efeito estérico, já que os canais zeolíticos são de dimensão molecular. Por este motivo, a zeólita pode ser mais seletiva a um cátion do que a outro.

Além disso, os efeitos de eletroseletividade, formação de pares e complexos iônicos, bem como a “elasticidade” da estrutura, podem afetar significativamente o mecanismo de troca. De fato, a seletividade é uma medida da capacidade da zeólita de orientar a reação de troca para um determinado cátion em detrimento dos demais cátions presentes em solução, estando relacionada com as distâncias entre os sítios aniônicos da estrutura zeolítica, com o raio catiônico, com a energia de hidratação e a valência dos cátions envolvidos no processo de troca (KESRAOUL-OUKI et al., 1994 e OUKI e KAVANNAGH, 1997). A seletividade, entre os íons de mesma valência, aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação. Quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (CERANIC e LUKIC, 1989).

Atualmente, a troca iônica é considerada uma operação unitária, e parte extremamente importante de outros processos, tais como filtração, destilação e adsorção. Em todo o mundo, numerosas plantas usando este fenômeno estão em operação, realizando desde a recuperação de metais de efluentes industriais até a catálise de reações orgânicas. Nos laboratórios, trocadores iônicos são usados como suportes na química analítica e de preparação. O objetivo da pesquisa científica com membranas de troca iônica se estende até à química fisiológica e biofísica. No entanto, a aplicação mais importante ainda é a purificação e a desmineralização da água (HELFFERICH, 1962).

Além das utilizações citadas, o fenômeno da troca iônica pode ser usado na introdução de íons e/ou compostos metálicos em zeólitas. Este é o método mais comum de incorporação de metais em zeólitas baseado em seu comportamento intrínseco. Porém, é necessário um estudo anterior para se determinar o teor máximo de metal a ser incorporado. Uma forma de se obter estes dados é a construção de isotermas de equilíbrio para o cátion estudado.

II.4.1. Isotermas de equilíbrio

As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas em uma determinada temperatura.

As isotermas de troca iônica são classificadas de maneira diferente das isotermas de adsorção. No entanto, os modelos das isotermas de adsorção são geralmente empregados também para troca iônica (BARROS, 2003).

As formas mais comuns de isotermas de adsorção estão apresentadas na Figura II.9, em que a quantidade de material adsorvido q é apresentada em mg/g e a concentração de equilíbrio da solução C' em mg/L. Isotermas de forma côncava são raras, porém seu estudo é importante na compreensão dos processos de adsorção. Elas indicam comportamento não favorável à remoção do composto estudado. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Quando estas são muito favoráveis apresentam-se como uma função constante e são consideradas irreversíveis (McCABE et al., 2001). Apesar da grande seletividade para o composto de interesse, as isotermas deste tipo mostram que a regeneração do trocador é bastante difícil.

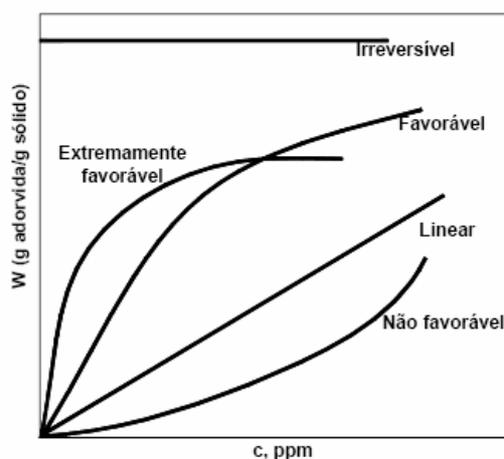


Figura II.9 – Formas das isotermas (McCABE et al., 2001).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorvato na fase líquida. As mais utilizadas na adsorção de íons são as de Freundlich, Langmuir e Tóth. As equações que descrevem estes modelos serão mostradas a seguir:

Isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{KbC'}{1+bC'} \text{ ou } \frac{1}{q} = \frac{1}{KbC'} + \frac{1}{b} \quad (11)$$

em que q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, C' a concentração do fluido, b e K são constantes.

Isoterma de Freundlich:

$$q = K' C'^{\frac{1}{n}} \text{ ou } \log q = \frac{1}{n} \log C' + \log K' \quad (12)$$

sendo que K' e $1/n$ são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

Isoterma de Tóth:

$$q = \frac{q_m C'}{\left(\frac{1}{K_m} + C'^m \right)^{1/m}} \quad (13)$$

sendo que q_m é a capacidade de adsorção máxima, K_m é a constante de equilíbrio e m é a constante do modelo.

O ajuste destes modelos ao sistema de troca metal-zeólita é importante na preparação de catalisadores por troca iônica. Por meio das curvas levantadas, é possível obter-se o valor máximo do teor de metal a ser incorporado e a concentração de solução de troca a ser colocada em contato com o suporte.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo GTL compreende três etapas: geração de gás de síntese, Síntese de Fischer-Tropsch e Beneficiamento. Na Síntese de Fischer-Tropsch ocorre a hidrogenação do monóxido de carbono a hidrocarbonetos C_{2+} . Na etapa de reforma, o metano é parcialmente oxidado a gás de síntese ($CO + H_2$), que é, então, convertido a hidrocarbonetos líquidos. É essencial que o rendimento a metano, na segunda etapa, seja minimizado. Em princípio, catalisadores que favorecem a formação de ligações carbono-carbono têm sido preferidos para a minimização da produção de metano, mas os produtos obtidos são tipicamente ceras que requerem processamentos posteriores (JOHNS et al., 2001).

JOHNS et al. (2001) estudaram a diminuição da formação de metano na SFT, usando catalisadores compostos de cobalto-óxido de manganês/zeólita. Inicialmente, preparou-se Co/MnO , com nitrito de boro como aditivo (catalisador 1), o que levou preferencialmente à formação de metano. Em seguida, testaram-se misturas físicas de Co/MnO com as zeólitas Na-ZSM-5, silicalita (forma silícica da ZSM-5), Y ($Si/Al=4,3$), Beta ($Si/Al=2,5$) e H-ZSM-5, esta com duas razões Si/Al diferentes (30 e 80). Na presença de silicalita, nenhum efeito foi observado em relação à formação de metano. Para os outros casos, a seletividade a metano foi menor que na presença do catalisador 1, porém, o efeito foi mais suave nas zeólitas Y e Beta. A forma H-ZSM-5 com menor razão Si/Al foi a que apresentou uma menor seletividade a metano. Isto indica que a acidez da zeólita é um fator importante com respeito à redução da formação de metano. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que a interação física do Co/MnO com partículas de zeólita cria novos sítios

ácidos na interface do catalisador, e o efeito observado pode estar relacionado com a ativação das ligações C-H dos hidrocarbonetos por meio da polarização da interface entre a zeólita e o Co/MnO.

Um modelo para distribuição dos produtos da Síntese de Fischer-Tropsch, proposto por NIJS e JACOBS (1980), foi baseado na hipótese da influência da distribuição e do tamanho da partícula do metal sobre o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos. O modelo foi aplicado, experimentalmente, para catalisadores de rutênio sobre alumina. Foi concluído que distribuições de tamanhos de partículas metálicas amplas, sobre o catalisador, tendem a produzir hidrocarbonetos com número de carbono menor.

IGLESIA et al. (1993) e IGLESIA (1997) relataram que as propriedades catalíticas, tais como densidade de sítios ativos e tamanhos de partículas metálicas, influenciam no crescimento da cadeia e na readsorção de olefinas. Catalisadores de cobalto com alta densidade de sítios catalíticos e sob a forma de grandes tamanhos de partículas inibem o crescimento da cadeia. Isto ocorreria devido às limitações difusionais, provocadas pela formação de líquido nos poros do catalisador, ocasionando esgotamento dos monômeros (CO) sobre a superfície do catalisador.

A zeólita ZSM-5 tem sido um suporte particularmente preferido para composições catalíticas bifuncionais, quando o objetivo é a produção da gasolina, devido a (RAO e GORMLEY, 1990):

- estrutura porosa que fornece seletividade de forma (fator limitante ao aumento do comprimento da cadeia a hidrocarbonetos na faixa da gasolina, na conversão de metanol);
- força ácida que promove a oligomerização, isomerização, craqueamento e reações de aromatização, envolvendo a reestruturação dos produtos primários na Síntese de Fischer-Tropsch;
- resistência ao coque;
- estabilidade sob as condições de Síntese de Fischer-Tropsch.

BESSELL (1995) investigou catalisadores bifuncionais de Co suportados em zeólitas para a SFT. O uso de catalisadores bifuncionais compostos de metal ativo para a SFT e zeólita na forma ácida tem o objetivo de quebrar a distribuição não-seletiva de Anderson-Schulz-Flory (ASF) típica, resultante da utilização de catalisadores convencionais de Fischer-Tropsch, e fornecer gasolinas com maiores índices de octanagem. Neste modelo de catalisador, o metal ativo é responsável pelo aumento da cadeia linear primária do produto, que sofre posterior reestruturação nos sítios ácidos

zeolíticos, para produzir um hidrocarboneto ramificado e aromático (daí o alto índice de octanagem). Neste estudo, foram testadas as zeólitas ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 e ZSM-34, como suportes para o cobalto em catalisadores para a SFT, com o objetivo de observar a influência da estrutura de poros e a acessibilidade aos sítios ácidos. O cobalto foi incorporado ao suporte por impregnação úmida, no teor de 10% em massa e a reação foi conduzida em um microrreator de aço inoxidável. As conversões de CO e seletividades a produtos estão mostrados na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Porcentagem de conversão de monóxido de carbono e seletividades a produtos, para a Síntese de Fischer-Tropsch ($H_2:CO$ de 2:1, 240 °C, 2MPa, GHSV = 1000 h⁻¹) (BESSELL, 1995).

Catalisador	Conversão de CO* (%)	Seletividade (% mássica em relação ao carbono no produto)		
		CH ₄	CO ₂	Hidrocarbonetos C ₂₊
Co/ZSM-5	60	21	1	78
Co/ZSM-11	61	20	1	80
Co/ZSM-12	79	19	3	78
Co/ZSM-34	45	18	1	81

* média após 30 h.

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que todos os catalisadores foram ativos para a SFT, com a atividade sendo relacionada com o tamanho do canal da zeólita. O catalisador de Co suportado em ZSM-12, com anéis de 12 membros, foi o mais ativo, seguido da ZSM-5 e da ZSM-11, com anéis de 10 membros, enquanto catalisador de Co suportado em ZSM-34, com predominantemente anéis de 8 membros, foi o menos ativo. Foi, então, sugerido que uma abertura menor dos canais dificulta a formação dos cristalitos de cobalto. Como a acidez do suporte é importante na distribuição dos produtos, foram realizadas medidas de dessorção a temperatura programada de amônia para cada zeólita utilizada. Os perfis obtidos, assim como a quantidade de amônia dessorvida em cada caso, estão apresentados na Figura III.1.

De acordo com os perfis obtidos, a acidez total destas zeólitas (indicado pela quantidade de amônia dessorvida) aumenta na ordem ZSM-12 < ZSM-11 < ZSM-5 < ZSM-34, bem como a força destes sítios (indicada pela temperatura dos picos). Portanto, os valores de conversão e seletividade a produtos, além de serem influenciados pelos

tamanhos das aberturas de canais, também são influenciados pela acidez total e força ácida da zeólita.

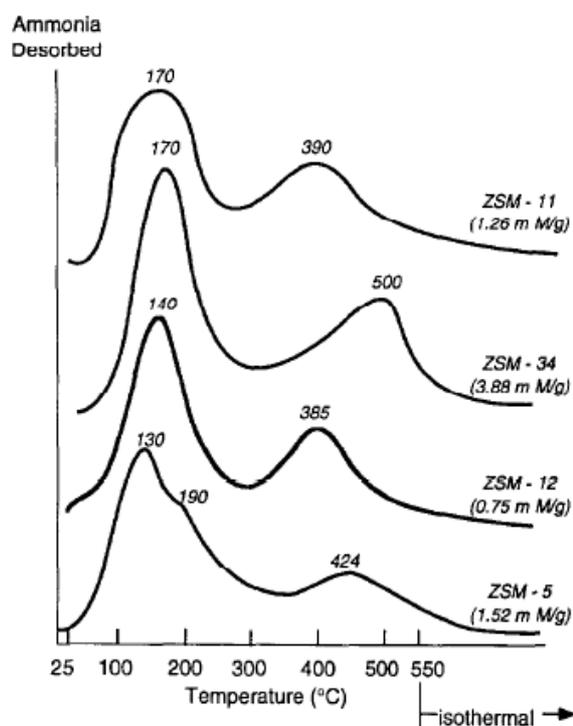


Figura III.1 - Perfis de Dessorção a Temperatura Programada de Amônia para a ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 e ZSM-34 e a quantidade de amônia dessorvida (BESSELL, 1995).

PÉREZ-ZURITA et al. (2005) avaliaram o desempenho catalítico na Síntese de Fischer-Tropsch de sólidos mesoporosos HMS e AlHMS, variando-se a razão Si/Al, com um teor fixo de cobalto (10% m/m). Os materiais foram preparados pelo método sol-gel e testados em leito fixo. Estes apresentaram área superficial alta e distribuição homogênea de poros, com uma atividade catalítica maior que a de uma sílica comercial (Gomasil-200). Em relação à variação na razão Si/Al, a acidez introduzida pelo alumínio incorporado à estrutura da peneira não teve nenhum efeito significativo na distribuição de produtos. Porém, a conversão aumentou ligeiramente com a diminuição da razão Si/Al, reforçando a influência positiva da acidez sobre a atividade do catalisador.

TANG et al. (2003) estudaram nanocatalisadores metálicos de cobalto dentro das cavidades da zeólita NaY (Si/Al=2,8), preparados por um “procedimento de quatro passos”: troca iônica com solução de nitrato de cobalto por 24 horas, precipitação com hidróxido de sódio 0,1 mol/L, calcinação a 400 °C e redução em H₂, também a 400 °C. Por este método, foram preparados catalisadores com os teores mássicos de cobalto de 2,5, 3,5

e 6,2%. Além disso, foram preparados dois catalisadores para comparação: um por troca iônica sem a etapa de precipitação, com teor 3,5% (m/m), e outro com teor 5,0% (m/m) preparado por impregnação úmida convencional. Os perfis de redução a temperatura programada (RTP) obtidos para cada amostra estudada estão mostrados na Figura III.2.

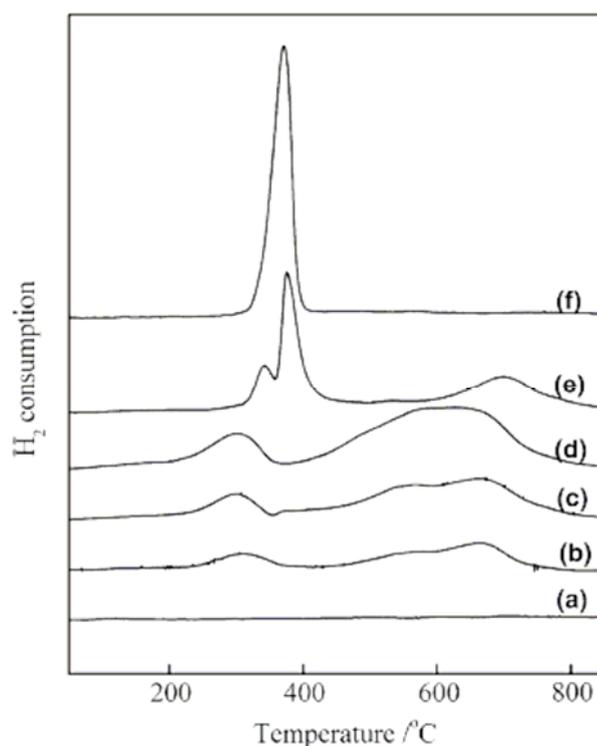


Figura III.2 – Perfis de RTP para amostras de cobalto/zeólita calcinadas: (a) Co(3,5)-Y(I)¹, (b) Co(2,5)-Y, (c) Co(3,5)-Y, (d) Co(6,2)-Y, (e) Co(5,0)/Y², (f) Co₃O₄, sendo: ¹ Sem precipitação, isto é, a amostra foi calcinada diretamente depois da troca iônica; ² Preparado pelo método da impregnação (TANG et al., 2003).

Pelos perfis de RTP é possível observar que o Co₃O₄ apresentou um pico de redução em 371 °C. Para a faixa de temperatura estudada, a amostra preparada por troca iônica sem precipitação não apresentou nenhum pico de redução, sugerindo que os precursores de cobalto, provavelmente cátions metálicos, não podem ser reduzidos em temperaturas menores que 800 °C, sem a etapa de precipitação durante a síntese das nanopartículas. Por outro lado, as amostras preparadas por troca iônica-precipitação-calcinação apresentaram picos a 300, 570 e 660 °C. O autor ressalta que os picos destas amostras foram mais largos que os da amostra preparada por impregnação úmida, sugerindo que correspondem à redução de pequenas partículas de óxido de cobalto nas supercavidades, cavidades sodalita e prismas hexagonais, respectivamente.

Na Tabela III.2 encontram-se as conversões de CO e seletividades a produtos, para cada teor de cobalto incorporado em NaY, assim como os resultados para um catalisador preparado por troca iônica sem precipitação (3,5% em massa de Co) e outro preparado por impregnação úmida (5,0% em massa de Co).

Tabela III.2 - Propriedades catalíticas de Co suportado em zeólitas NaY para a Síntese de Fischer-Tropsch (Condições de reação em leito fixo: P=2,0 MPa, T=250 °C, H₂/CO=2,0) (TANG et al., 2003).

Catalisador	Conversão de CO (%)	Seletividade (%) ^a						
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₉	C ₁₀ -C ₂₀	C ₁₀ -C ₂₀		
						n-parafinas	iso-parafinas	olefinas
Co(2,5)-Y	37,5	15,2	3,8	17,4	43,1	31,8	9,5	1,7
Co(3,5)-Y	64,6	11,7	2,7	15,6	46,9	39,0	6,0	1,9
Co(6,2)-Y	77,2	17,1	3,4	11,3	38,2	35,6	2,1	0,5
Co(3,5)-Y(I) ¹	<1,0	-	-	-	-	-	-	-
Co(5,0)/Y ²	47,0	15,2	5,0	19,0	33,4	22,3	9,6	1,5

^a Outros produtos são, principalmente, CO₂ e C₂₁₊; o balanço de carbono foi aproximadamente 90%.

¹ Preparado sem a etapa de precipitação, isto é, a amostra foi calcinada imediatamente após a troca iônica.

² Preparado pelo método de impregnação.

Obs: Os números entre parênteses indicam a % mássica de Co na amostra.

Os resultados sugerem fortemente que o cobalto metálico aglomerado dentro das cavidades da zeólita Y tem papel importante na obtenção de alta seletividade a n-parafinas C₁₀-C₂₀, assim como altas conversões de CO.

O mesmo método proposto por TANG et al. (2003) pode ser aplicado na síntese de aglomerados metálicos de cobalto dentro dos poros das zeólitas Beta e Mordenita. No entanto, os autores relatam que ambos os catalisadores podem exibir seletividade menor para as n-parafinas C₁₀-C₂₀ durante a SFT, embora a conversão de CO não seja menor para amostras com quantidades similares de cobalto. Portanto, é provável que a estrutura porosa da zeólita também seja importante na obtenção de alta seletividade a hidrocarbonetos mais pesados. Foi proposto que a supercavidade (1,3 nm) da zeólita Y, com abertura relativamente pequena (0,7 nm), pode melhorar a re-adsorção das α -olefinas, promovendo reações secundárias e aumentando a probabilidade de formar hidrocarbonetos pesados. Por

outro lado, o tamanho limitado (1,3 nm) da supercavidade, ao mesmo tempo, inibe a formação de hidrocarbonetos mais longos. Em outras palavras, TANG et al. (2003) supõem que a supercavidade da NaY fornece um espaço adequado de reação, para um aumento apropriado da cadeia do hidrocarboneto, durante a Síntese de Fischer-Tropsch.

Mais tarde, TANG et al. (2004) obtiveram sucesso utilizando o mesmo método de síntese também para a zeólita NaX. Neste novo trabalho, observaram que a concentração de NaOH, para a precipitação, e a temperatura de calcinação foram cruciais no controle da localização e da condição de formação do óxido de cobalto. Uma alta concentração de óxido de cobalto e alta temperatura de calcinação podem levar a partículas grandes de óxido de cobalto (aproximadamente 20 nm), no estado de Co_3O_4 , que são localizadas fora dos poros da zeólita. As partículas de óxido de cobalto encapsuladas dentro da supercavidade, que podem ser parcialmente reduzidas a temperaturas tão baixas quanto 573 K, são caracterizadas por picos muito largos e pouco intensos, como pode ser observado nos difratogramas de raios X mostrados na Figura III.3.

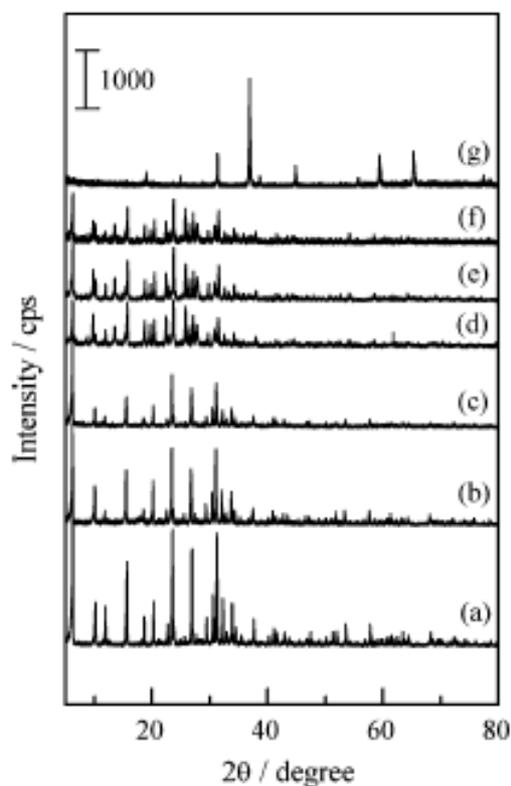


Figura III.3 – Difração de Raios X para amostras de $\text{CoO}_x\text{-X}$ e $\text{CoO}_x\text{-Y}$ preparadas por TANG et al. (2004): (a) NaX, (b) $\text{CoO}_x\text{-X-8.8}^*-673\text{ K}^{**}$, (c) $\text{CoO}_x\text{-X-9.5-673 K}$, (d) NaY, (e) $\text{CoO}_x\text{-Y-3.5-673 K}$, (f) $\text{CoO}_x\text{-Y-6.2-673 K}$ e (g) Co_3O_4 , sendo: * teor metálico da amostra e ** temperatura de calcinação.

Os autores prepararam, também, amostras com os mesmos teores testados, mas com temperatura de calcinação mais alta (923 K). Todos os catalisadores foram, então, testados na Síntese de Fischer-Tropsch, em um reator leito fixo. O comportamento catalítico das amostras está descrito pelos dados apresentados na Tabela III.3.

Tabela III.3 – Avaliação catalítica das amostras de $\text{CoO}_x\text{-X}$ e $\text{CoO}_x\text{-Y}$, calcinadas a 673 e 923 K, para a Síntese de Fisher-Tropsch^a (TANG et al., 2004).

Amostra	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)	
		CH ₄	C ₅₊
CoO _x -X-2,6-673K	10,4	10,7	80,5
CoO _x -X-5,7-673K	45,3	12,4	82,7
CoO _x -X-8,8-673K	65,9	11,1	85,4
CoO _x -X-9,5-673K	80,9	15,1	79,7
CoO _x -X-8,8-923K	30,7	10,4	82,8
CoO _x -Y-2,5-673K	37,5	15,2	78,2
CoO _x -Y-3,5-673K	64,5	11,6	82,7
CoO _x -Y-6,2-673K	77,2	17,1	75,0
CoO _x -Y-6,2-923K	59,4	8,4	88,2

^a Condições de Reação: Massa da amostra 0,8 g, H₂/CO=2, P=2,0 MPa, vazão de gás de síntese=20 cm³ min⁻¹.

É possível notar que as amostras calcinadas a 923 K, quando comparadas às amostras calcinadas a 673 K, exibiram conversões de CO bem menores, mostrando que a temperatura de calcinação é importante para controlar a localização e o estado do óxido de cobalto. O cobalto metálico formado pela redução de nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas exibiram altas conversão de CO na síntese de Fischer-Tropsch. Este resultado sugere que pequenas partículas metálicas encapsuladas nas supercavidades das zeólitas faujasita são mais ativas que as partículas maiores localizadas fora das cavidades.

KHODAKOV et al. (2002) estudaram os efeitos do tamanho de poros na estruturação de espécies de Co e no comportamento catalítico deste Co suportado em sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15, em comparação com sílicas comerciais Aerosil e Cab-o-sil. Todas as amostras foram preparadas com teores mássicos de 5% de cobalto. Os resultados obtidos mostraram uma influência forte da porosidade na estrutura, na reducibilidade e no comportamento catalítico das espécies de Co suportadas. Além disso,

observou-se que poros menores levam a aglomerados de Co suportados de tamanho menor, além de uma reducibilidade menor em hidrogênio. Os testes catalíticos mostraram que as espécies de Co em sílicas comerciais, com poros estreitos, são menos ativas na SFT e apresentam uma seletividade a metano maior do que partículas grandes de Co em suportes de poros maiores (MCM-41 e SBA-15). Este comportamento para materiais de poros estreitos se deve à reducibilidade menor das pequenas partículas de cobalto.

Segundo KHODAKOV et al. (2003), é geralmente sugerido que o tamanho das partículas metálicas, e deste modo seu comportamento catalítico, sejam afetados principalmente pelo teor total de metal contido no catalisador suportado. É assumido que um aumento no teor de metal pode, quase que automaticamente, resultar baixa dispersão metálica. Neste sentido, os autores utilizaram catalisadores de cobalto suportados em sílica mesoporosa SBA-15, com distribuição de tamanho de poros estreita, e Cab-osil (comercial), com uma distribuição mais larga de poros, para mostrar que a estrutura mesoporosa do catalisador pode produzir um impacto significativo na dispersão do cobalto, na reducibilidade e no desempenho catalítico do que um simples aumento do teor total de cobalto contido no catalisador. Os teores mássicos testados para cada suporte foram de 5, 10, 20, 25, 35 e 50% de cobalto. Por meio das larguras dos picos de difração de raios X, foram calculados os valores de tamanho de cristalitos pela equação de Scherrer. Os resultados mostraram que na SBA-15 o tamanho dos cristalitos de Co_3O_4 variou entre 10 e 12 nm, chegando até mais de 35 nm para o teor de 50% (m/m). Para a sílica comercial Cab-osil, os tamanhos variaram entre 25 e 42 nm. Para avaliar uma possível contribuição da estrutura mesoporosa do suporte para a dispersão do óxido de cobalto, os tamanhos de cristalitos de Co_3O_4 foram comparados sob as mesmas densidades superficiais de cobalto (número de átomos de cobalto dividido pela área superficial específica BET), como pode ser observado na Figura III.4.

Segundo os autores, os tamanhos das partículas de óxido suportadas dependem do tamanho de poros da sílica. A densidade superficial do cobalto não parece apresentar um efeito significativo na dispersão metálica em teores mássicos moderados (<30%). Estes resultados mostram que uma distribuição larga no tamanho de poros pode facilitar a sinterização e, como consequência, uma diminuição na dispersão em amostras.

Finalmente, o desempenho catalítico do cobalto suportado em sílica para a síntese de Fischer-Tropsch é mostrado na Tabela III.4. Como os catalisadores foram avaliados com uma faixa muito grande de teores de cobalto, foi utilizado o termo “rendimento cobalto-tempo” para representar a atividade frente à Síntese de Fischer-Tropsch. Este

termo é definido como as taxas de reação normalizadas pelo número de átomos de carbono no reator.

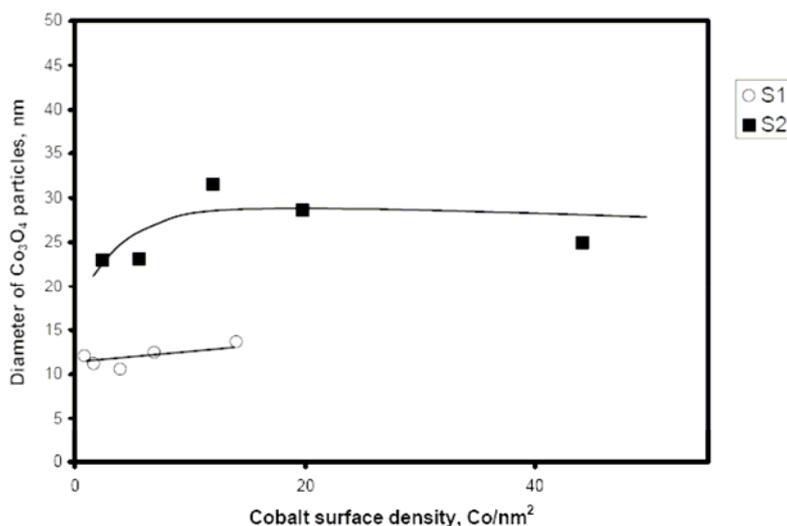


Figura III.4 – Diâmetros de cristalitos de Co_3O_4 suportados em SBA-15 (S_1) e Cab-osil (S_2), como função das densidades superficiais de cobalto (KHODAKOV et al., 2003).

O desempenho catalítico foi avaliado em conversões de CO baixas (2,5-4%), para minimizar os efeitos da exotermicidade da reação. A partir dos dados apresentados, KODHAKOV et al. (2003) puderam concluir que o comportamento catalítico do cobalto suportado em sílica na síntese de Fischer-Tropsch é dependente da natureza das espécies de cobalto, do tamanho das partículas e da estrutura mesoporosa. A diminuição do rendimento cobalto-tempo na sílica mesoporosa comercial Cab-osil, com ampla distribuição de tamanho de poros, foi atribuída a grandes partículas de cobalto a altas densidades do metal. Em densidades superficiais moderadas de cobalto (5-15 Co/nm^2), o rendimento cobalto-tempo foi maior em catalisadores de Co suportados na sílica mesoporosa SBA-15, previsto para altas dispersões do metal. Para cada suporte, as seletividades aos hidrocarbonetos foram independentes da densidade superficial do cobalto em uma grande faixa de teores deste metal.

Tabela III.4 - Desempenho catalítico de catalisadores de cobalto suportados em sílica na síntese de Fischer-Tropsch (T=463 K, H₂/CO=2, P=1 atm, conversão de CO 2,5-4%, 6-7 h de reação) (KHODAKOV et al., 2003).

Catalisador	Rendimento Cobalto-tempo (10 ⁻⁴ s)	S _{CH₄} (%)	S _{C₅+} (%)
5CoS ₁	1,38	15,3	68,4
10CoS ₁	1,73	15,2	67,1
20CoS ₁	2,45	12,8	70,5
25CoS ₁	2,56	15,2	68,0
35CoS ₁	2,32	13,3	71,8
50CoS ₁ ^a	0,09	32,0	43,1
5CoS ₂	2,68	16,9	60,7
10CoS ₂	1,75	16,0	63,0
20CoS ₂	1,60	15,8	63,4
25CoS ₂	1,87	16,5	62,4
35CoS ₂	1,24	17,0	62,5
50CoS ₂ ^b	0,53	15,8	63,3

S₁ se refere à sílica SBA-15 e S₂ à sílica Cab-osil (comercial).

^a A seletividade cobalto-tempo e a seletividade para 50CoS₁ e 50CoS₂ foram medidas à conversão de CO de 0,1%.

^b A seletividade cobalto-tempo e seletividade para 50CoS₁ e 50CoS₂ foram medidas à conversão de CO de 1,1%.

HASKOURI et al. (2004) sintetizaram MCM-41 com alta quantidade de cobalto ($\infty \geq \text{Si/Co} \geq 23$) pelo procedimento “one-pot” usando o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). O material obtido apresentou comportamento supermagnético, com partículas de CoO uniformemente dispersas nas paredes inorgânicas sem bloqueio do sistema poroso, e foi denominado nanocomposto poroso CoO-MCM-41. Independente da razão Si/Co, os átomos de Co são organizados em partículas de CoO similares e homodispersas com tamanhos próximos a 3 nm. Foi postulado um modelo para os nanocompostos CoO-MCM-41, no qual as nanoespécies CoO estão principalmente encrustadas (aproximadamente 25%) na matriz da sílica, como se observa na Figura III.5. Foi levada em conta a razão entre os átomos de Co “não-acessíveis” e “acessíveis”.

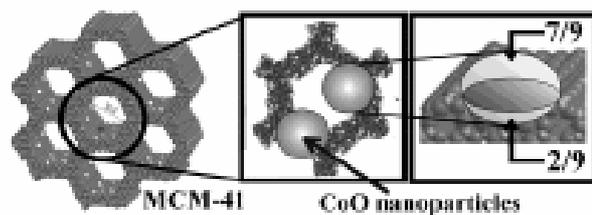


Figura III.5 - Modelo esquemático proposto para os nanocompostos supermagnéticos CoO-MCM-41 (HASKOURI et al., 2004).

HASKOURI et al. (2004) sugerem que esta organização nanométrica das espécies altamente dispersadas e acessíveis de Co pode ser de interesse catalítico para a Síntese de Fischer-Tropsch e a Desidrogenação Oxidativa (ODH).

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. Zeólitas de partida

As amostras de partida deste trabalho foram zeólitas comerciais, cujas composições químicas estão mostradas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Composição química das zeólitas de partida.

Zeólitas [*]	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (% molar)	Na ₂ O (% m/m)
H-Beta ^a	16,2	0,03
Na-Mordenita ^b	13,0	6,5
USY ^c	7,18	3,96
Na-ZSM-5 ^d	39,9	0,34

^{*} Gentilmente doadas por: ^a TRICAT; ^b PQ Corporation; ^c FCC; ^d Cenpes/Petrobrás.

Para se observar o efeito da acidez no desempenho dos catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch, também foram utilizadas zeólitas com a mesma estrutura das amostras de partida, porém com razões Si/Al diferentes. As composições de cada uma destas amostras estão mostradas na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Composição química das zeólitas com razões Si/Al diferentes.

Zeólitas*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (% molar)	Na ₂ O (% m/m)
H-Beta ^a	25,3	0,24
H-Mordenita ^b	18,7	0,04
USY ^c	29,1	n.d.**
Na-ZSM-5 ^c	27	0,02

* Gentilmente doado por: ^a PQ Corporation; ^b TRICAT; ^c Cenpes/ Petrobrás.

* n.d. = não determinado.

IV.2. Tratamentos preliminares

Conforme mostrado nas Tabelas IV.1 e IV.2, algumas amostras não estavam na forma ácida. Assim, foram necessários os seguintes tratamentos preliminares de troca iônica e calcinação, nestas zeólitas, baseados, respectivamente, em metodologias descritas em FERNANDES (1992) e ARROYO (1994):

Zeólita Mordenita: a troca iônica foi realizada num filtro, com solução de HCl 0,5 mol/L (37%, Merck) adicionada continuamente, a temperatura ambiente, usando uma razão $H^+/Na^+=2,0$. Em seguida, a torta foi lavada com água desionizada em excesso e seca em estufa a 120 °C durante uma noite;

Zeólita ZSM-5: a troca iônica foi realizada em batelada, com uma solução de NH₄Cl 2 mol/L (PA, Synth), usando uma razão $NH_4^+/Al=7$, a 70 °C, durante uma hora. Após a filtração, a torta foi submetida à nova troca no próprio filtro, utilizando-se a mesma razão NH_4^+/Al , com a solução sendo adicionada continuamente. A torta resultante foi lavada com água desionizada em excesso, a 80 °C, e seca durante uma noite em estufa a 120 °C. Então, a amostra foi calcinada a 500 °C, durante 3 horas, sendo o aquecimento realizado com patamares de 30 minutos cada a 200 e 350 °C.

A nomenclatura adotada para as zeólitas de partida, depois que todas se encontravam na forma ácida, foi HB para a H-Beta, HM para a H-Mordenita, HU para a H-

USY e HZ para a H-ZSM-5. Da mesma forma, para as zeólitas com SAR diferentes das amostras de partida, a nomenclatura adotada foi HB# para a H-Beta, HM# para a H-Mordenita, HU# para a H-USY e HZ# para a H-ZSM-5.

IV.3. Desaluminizações das zeólitas

A fim de gerar porosidade secundária nas amostras de zeólitas H-Beta e H-Mordenita de partida, estas foram submetidas a desaluminizações, que basicamente intercalavam lixiviações ácidas e tratamentos hidrotérmicos. A unidade de tratamento hidrotérmico utilizada nestes tratamentos consistiu em um cilindro de aço inox de 30 cm de comprimento e 4,0 cm de diâmetro interno, conectado a um saturador, por onde passava nitrogênio, conforme mostrado na Figura IV.1. Para todas as zeólitas, a vazão de gás inerte utilizada foi de 100 mL/min.

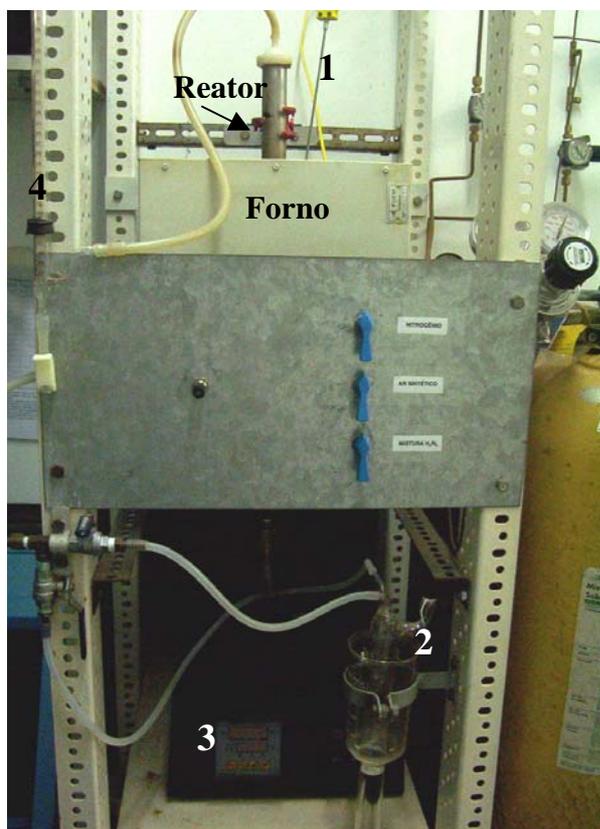


Figura IV.1 - Unidade de Tratamento Hidrotérmico, sendo: (1) Termopar, (2) Saturador, (3) Programador e Indicador de Temperatura e (4) Medidor de Vazão.

IV.3.1. Desaluminização da H-Beta

A desaluminização da zeólita H-Beta foi realizada de acordo com ARROYO (1994), cujo procedimento está descrito a seguir:

Tratamento Hidrotérmico: como apresentado no item anterior, o tratamento hidrotérmico desta zeólita foi realizado a 600 °C, sendo que para se atingir esta temperatura o forno foi programado a uma rampa de 5 °C/min, partindo-se da temperatura ambiente. Enquanto isso, N₂ a 100 mL/min passava pelo reator. Ao se atingir a 600 °C, a válvula do saturador foi aberta para se iniciar a calcinação hidrotérmica, com duração de 3 horas;

Tratamento ácido: a lixiviação da zeólita foi realizada em uma balão de três bocas, sob refluxo, com HCl (37%, Merck) 0,1 mol/L. A relação volume de ácido/massa de zeólita foi de 30 cm³/g. Após duas horas, a amostra foi filtrada e lavada com água desionizada a 90 °C, em excesso, e, em seguida, colocada em estufa (100 °C) para secagem por uma noite.

Estes procedimentos foram intercalados e realizados sucessivamente, conforme pode ser observado no esquema apresentado na Figura IV.2. As amostras que foram escolhidas para incorporar cobalto foram a zeólita base (HB) e a do último ciclo de desaluminização (HB2'), para a qual o efeito da desaluminização, com geração de porosidade secundária, deveria ser mais pronunciado.

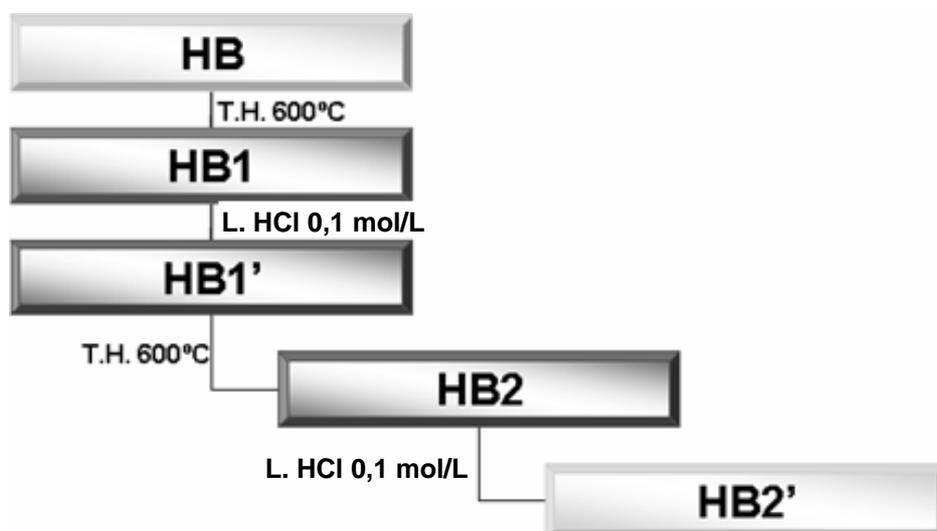


Figura IV.2 - Esquema de preparação das amostras de zeólita H-Beta desaluminizadas.

IV.3.2. Desaluminização da H-Mordenita

A desaluminização da zeólita H-Mordenita foi realizada de acordo com FERNANDES (1992), cujo procedimento é descrito a seguir:

Tratamento Hidrotérmico: o tratamento hidrotérmico foi realizado a 550 °C, sendo que para se atingir esta temperatura o forno foi programado a uma rampa de 5 °C/min, partindo-se da temperatura ambiente. Enquanto isso, N₂ a 100 mL/min passava pelo reator. Ao se atingir 550 °C, a válvula do saturador foi aberta para se iniciar a calcinação hidrotérmica, com duração de 2 horas;

Tratamento ácido: a lixiviação da zeólita foi realizada em uma balão de três bocas, sob refluxo, com HCl (37%, Merck) 4,0 mol/L. A relação volume de ácido/massa de zeólita foi de 30 cm³/g. Após duas horas, a amostra foi filtrada e lavada com água desionizada a 90 °C, em excesso, e, em seguida, colocada em estufa (100 °C) para secagem por uma noite.

Estes procedimentos foram intercalados e realizados sucessivamente, conforme pode ser observado no esquema apresentado na Figura IV.3. Novamente, as amostras escolhidas para incorporação de cobalto foram a zeólita base (HM) e a do último ciclo de desaluminização (HM2').

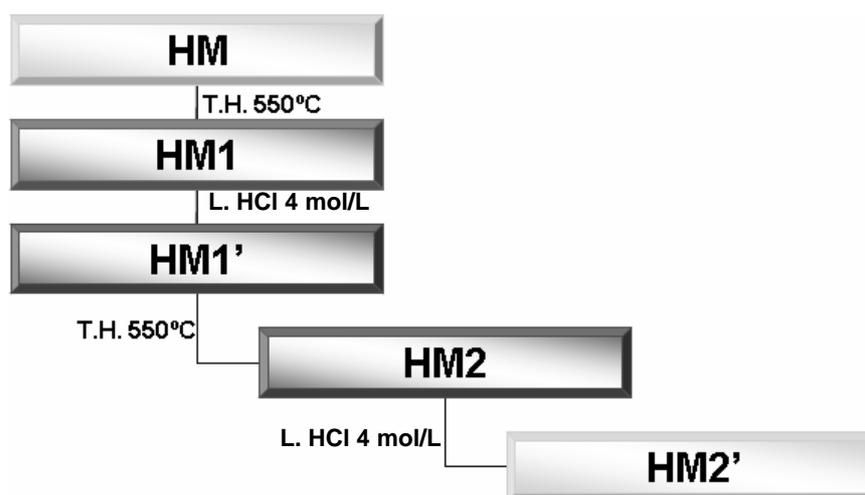


Figura IV.3 - Esquema de preparação das amostras de zeólita H-Mordenita desaluminizadas.

IV.4. Incorporação do cobalto nas zeólitas

A incorporação do cobalto foi realizada por meio de dois métodos: impregnação úmida e troca iônica. Foi estabelecido um teor de 10%, em massa, de cobalto para as zeólitas base, para as de SAR diferente e para as zeólitas desaluminizadas do segundo ciclo de lixiviação. Para os catalisadores preparados por troca iônica, foi necessária a determinação do teor máximo de metal que poderia ser trocado. Para tanto, foram construídas isotermas de adsorção, que também são comumente usadas para a troca iônica, de forma que o valor de q_{\max} obtido a partir destas isotermas fornecesse o teor máximo de cobalto que poderia ser incorporado por processo de troca iônica.

IV.4.1. Amostras preparadas por troca iônica

Para o estudo do comportamento de troca iônica com cobalto, foram levantadas isotermas de troca para cada zeólita, a partir de sua forma ácida. Inicialmente, foram realizados ensaios a fim de se determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de troca. Assim, várias amostras de mesma massa de zeólita foram submetidas à troca com uma solução de concentração 20 mg/L de cobalto. O sal utilizado para todos os casos foi $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec). De acordo com o procedimento descrito por RUPP (1996), 20 mL de solução foram adicionados aos tubos e colocados em contato com 50 mg de zeólita, sendo os tubos levados a um banho termostático a 75 °C, sob agitação. Foram retiradas amostras em intervalos regulares de tempo até se atingir cinco dias, para se garantir que o equilíbrio de troca fosse atingido. As amostras foram filtradas e as concentrações de cobalto no filtrado foram determinadas por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se um equipamento Varian SpectrAA-10PLUS. Um gráfico da concentração de cobalto em função do tempo de troca indicou o tempo mínimo necessário para se atingir o equilíbrio no sistema.

Em seguida, foi preparada uma solução de cobalto, com concentração de 200 mg/L, utilizando-se o mesmo sal. Em seguida, foram colocados 20 mL de solução em cada tubo, os quais foram colocados em contato com diferentes massas de zeólita. As massas utilizadas foram 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 500, 750, 1000 e 1500 mg. Sob agitação, os tubos permaneceram a 75 °C durante o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, conforme determinado anteriormente. Depois deste período, as amostras foram

filtradas e as concentrações de cobalto no filtrado foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Deste modo, foi possível a construção das isotermas de adsorção, para as quais os pontos experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Tóth. Para o ajuste dos modelos e determinação dos parâmetros utilizou-se o pacote computacional ORIGIN 6.1.

Nos modelos de isotermas ajustados, foi possível identificar aquele que melhor representou o comportamento de troca de cada zeólita, de acordo com o valor da correlação (R^2) e com o erro associado à determinação de cada parâmetro. Utilizando-se esta curva, os valores de q_{\max} foram obtidos. Estes valores indicaram qual o teor máximo de Co que pode ser incorporado por troca iônica em cada zeólita. Por fim, baseado nos resultados obtidos, foi estipulado um teor de 2% em massa de Co para incorporação às zeólitas por troca iônica. Com o auxílio das curvas ajustadas, foi possível calcular-se os valores das concentrações da solução de nitrato de cobalto hexahidratado que deveria ser utilizada na troca iônica de cada zeólita estudada. Particularmente para a H-ZSM-5, mesmo utilizando-se cobalto em excesso, não foi possível atingir o valor de 2% de Co. Desta forma, foi necessário que o restante do cobalto fosse incorporado por impregnação úmida, para o ajuste do teor.

A metodologia de preparação destas amostras consistiu em colocar 15 gramas de cada zeólita na forma ácida em contato com 200 mL da solução de cobalto, cuja concentração foi determinada a partir das isotermas, sob agitação vigorosa, a 75 °C, durante 3 dias. Depois deste período, a zeólita foi filtrada e lavada com água desionizada a 75 °C, em excesso, e seca a 90 °C por uma noite. O teor de Cobalto nas amostras foi determinado por espectrometria de absorção atômica, após abertura das amostras, utilizando-se um equipamento Varian SpectrAA-10PLUS.

Finalmente, as amostras obtidas foram calcinadas em mufla a 300 °C, durante 4 horas, utilizando-se leito raso e uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, a partir da temperatura ambiente.

IV.4.2. Amostras preparadas por impregnação

No caso das zeólitas de partida e das que possuíam SAR diferentes, na forma ácida, o metal foi incorporado por meio de impregnação úmida. O teor de cobalto nominal foi de 10% em massa.

Para isso, a massa de zeólita pesada, em base seca, foi colocada em contato com 100 mL de solução de cobalto, com a quantidade adequada de metal, e levada a um Evaporador Rotativo, modelo MA 120 da Marconi. O balão contendo a suspensão permaneceu primeiramente apenas sob agitação, durante 24 horas a temperatura ambiente. Depois deste tempo, o balão com a suspensão foi colocado no banho do evaporador rotativo, mantido a 70 °C, sendo então seca sob vácuo, para a impregnação do metal na zeólita. Depois de evaporado o solvente, o balão foi retirado do evaporador rotativo e colocado em estufa a 90 °C para secagem durante uma noite.

As amostras obtidas foram calcinadas em mufla a 300 °C, durante 4 horas, utilizando-se leito raso e uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, a partir da temperatura ambiente.

Desta forma, foram obtidos 14 catalisadores diferentes, cujas nomenclaturas estão listadas na Tabela IV.3.

Tabela IV.3 - Nomenclatura adotada para as amostras preparadas.

Zeólita	Amostra	Método de incorporação do metal
H-Beta (SAR 16)	Co/HB 10%	Impregnação
	Co/HB 2' 10%	Impregnação
	Co-HB 2%	Troca iônica
H-Beta (SAR 25)	Co/HB# 10%	Impregnação
H-USY (SAR 7)	Co/HU 10%	Impregnação
	Co-HU 2%	Troca iônica
H-USY (SAR 29)	Co/HU# 10%	Impregnação
H-ZSM-5 (SAR 40)	Co/HZ 10%	Impregnação
	Co-HZ 2%	Troca iônica
H-ZSM-5 (SAR 27)	Co/HZ# 10%	Impregnação
H-Mordenita (SAR 13)	Co/HM 10%	Impregnação
	Co/HM 2' 10%	Impregnação
	Co-HM 2%	Troca iônica
H-Mordenita (SAR 19)	Co/HM# 10%	Impregnação

IV.5. Caracterizações dos catalisadores

IV.5.1. Perda ao Rubro (LOI) das zeólitas

A perda ao rubro das zeólitas foi determinada para que fosse possível pesar com exatidão as massas secas de zeólitas que seriam tratadas posteriormente. Inicialmente, os cadinhos foram tratados em mufla a 815°C, durante uma hora. Depois de esfriar em um dessecador, estes foram pesados sendo, então, adicionado cerca de um grama de amostra. Os cadinhos contendo as amostras pesadas foram novamente levados à mufla e calcinados a 815 °C, por uma hora, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, a partir da temperatura ambiente. As análises foram realizadas em duplicata. Em seguida, as amostras foram levadas ao dessecador vazio e depois de frias foram pesadas em balança analítica. A LOI de cada amostra foi determinada a partir da média aritmética da perda de massa observada após o tratamento térmico.

IV.5.2. Espectrometria de absorção atômica

As análises por espectrometria de absorção atômica foram realizadas para as zeólitas contendo cobalto, utilizando-se o equipamento SpectrAA 10Plus, no Departamento de Engenharia Química da UEM.

Antes da leitura do teor de Co por absorção atômica, foi necessário fazer a abertura da amostra, da seguinte forma: 0,2 g da zeólita foram digeridos com 0,5 mL de água régia (HNO₃:HCl a 1:3, PA, Merck) e 3,0 mL de ácido fluorídrico (PA, Merck), até a solução se tornar límpida. O material foi resfriado e, em seguida, foram adicionados a ele 10 mL de água, 5,0 mL de H₃BO₃ (PA, Merck) a 4% e 1,0 mL de ácido clorídrico. Após novo aquecimento, o material foi resfriado, transferido e diluído em balões volumétricos de 100 mL.

Após a abertura das amostras, estas foram diluídas em água desionizada para que estivessem na faixa de leitura do equipamento (0,5 a 15 ppm de Co). As condições utilizadas para leitura do teor de cobalto foram:

- Lâmpada de cátodo oco para leitura de cobalto (Varian);
- Chama de ar/acetileno;
- Corrente da Lâmpada: 7 mA;

- Comprimento de onda: 240,7 nm;
- Fenda de 0,2 nm;
- Padrões para a construção da curva de calibração do equipamento: soluções com 2, 5, 10 e 15 mg/L de Co, preparadas a partir da solução padrão Co 1000 mg/L Carlo Elba Reagenti, da Normex.

IV.5.3. Medidas de adsorção/dessorção de N₂

As medidas de Adsorção/Dessorção de N₂ foram realizadas nos suportes e nas zeólitas contendo cobalto, para a determinação das áreas superficiais e áreas e volumes dos microporos, antes e depois da incorporação do cobalto nas estruturas. Como este método de análise avalia a micro e mesoporosidade, serviu também para avaliação da geração da porosidade secundária na zeólitas desaluminizadas e o efeito da troca iônica nos catalisadores com 2% (m/m) de Co.

As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UEM, em um equipamento Nova 1200 Series da QuantaChrome, e os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas obtidas. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, sendo ativadas a 300 °C, sob vácuo, durante 3 horas, para garantir a secagem completa. A adsorção e a dessorção de nitrogênio foram realizadas a temperatura do N₂ líquido (-179 °C). Para a construção de cada isoterma foram utilizadas 20 pressões parciais de N₂.

A área superficial específica foi determinada pelo método BET, enquanto os dados de área e volume de microporos foram obtidos por meio do método *t-plot*.

Esta técnica é de fácil aplicação e manipulação dos resultados, fornecendo propriedades de grande relevância no estudo de materiais micro e mesoporosos. No entanto, a restrição ao uso reside nas hipóteses simplificadoras da equação BET, principalmente, na inadequação para sistemas microporosos, em que ocorre o preenchimento dos microporos e não só a adsorção do gás em multicamadas. Além disso, não fornece dados conclusivos sendo, portanto, uma técnica complementar de caracterização de catalisadores sintetizados.

IV.5.4. Difração de Raios X (DRX)

As medidas de Difração de Raios X foram realizadas com o propósito de se identificar as fases zeolíticas presentes no catalisador sintetizado, além do tamanho dos cristalitos de Co obtidos. Para tanto, foi utilizado um equipamento Kristaloflex 4, da marca Siemens, constituído de fonte de alta tensão, goniômetro e sistema de detecção, disponível no Departamento de Física da UEM. As medidas foram realizadas com tensão de 35kV e 18 mA, usando um tubo de cobre com filtro de níquel, com velocidade de 0,5°/min e tempo de aquisição de 1s para cada ponto. Para todas as amostras, os difratogramas foram obtidos no intervalo $6^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$, sendo alguns deles obtido até 80° , porém, estes não apresentaram picos relevantes.

Os valores utilizados para o cálculo do diâmetro médio dos cristalitos de Co, a partir da equação de Scherrer, com correção para a largura do pico a meia altura pela equação de Warren, foram: ângulo $\theta_B = 18,50^{\circ}$, largura da amostra padrão de quartzo $B_S=0.2060$ e comprimento de onda $\lambda = 0,15418$ nm. Apesar da capacidade de detecção e sensibilidade do método dependerem da cristalinidade do sólido e do tamanho do cristalito, esta técnica se mostra eficiente na identificação de diferentes fases cristalinas existentes em uma mesma amostra, além do polimorfismo dos sólidos.

IV.5.5. Redução a Temperatura Programada (RTP)

Esta técnica foi utilizada para verificar o perfil de redução do metal e suas interações com a estrutura zeolítica.

As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFU (Uberlândia-MG). Foi utilizado um espectrômetro de massas modelo Omnistar, da Balzers, tipo quadrupolo. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa durante uma noite. Então, aproximadamente 200 mg de amostra com 10% em massa de cobalto ou 500 mg das amostras contendo 2% em massa de cobalto foram colocados em um reator em U de quartzo e levados a um forno acoplado ao equipamento. Antes da análise, as amostras foram secas durante uma hora a 150°C com passagem de hélio pelo reator a 30 mL/min. Em seguida, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente. A mistura redutora contendo 2,01% de H_2 em argônio foi passada pelo leito de amostra também na vazão de 30 mL/min. O reator foi aquecido da temperatura ambiente até 1000°C , utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na primeira meia hora, foram

anotadas as temperaturas a cada cinco minutos e, finalmente, até completar 1,5 hora foram anotadas a cada 10 minutos.

IV.6. Avaliação catalítica frente a Síntese de Fischer-Tropsch

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de Catálise Combinatorial, pertencente à Célula GTL do CENPES/PETROBRÁS. A Figura IV.4 apresenta uma visão geral da unidade. Nela é possível observar dois compartimentos distintos. No compartimento menor estão: o painel elétrico principal, um conjunto de dois manômetros e um medidor/controlador de fluxo mássico da marca Brooks, ligados em série para cada um dos gases utilizados (parte da frente). O compartimento maior é formado, basicamente, pelos equipamentos analíticos (cromatógrafo Agilent 6890 e um conjunto de analisadores em linha da ABB), válvulas controladoras de pressão, medidor de fluxo, pré-aquecedor de gás, bomba de HPLC, fornos e 16 reatores. O sistema também conta uma balança analítica para pesagem da fração condensável dos produtos (fechamento do balanço de massa).

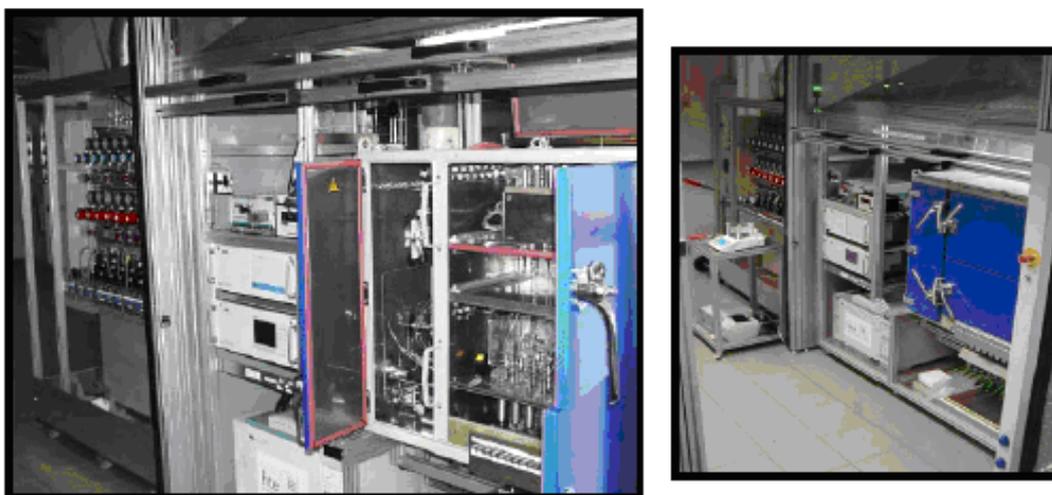


Figura IV.4 - Visão geral da Unidade de Catálise Combinatorial.

IV.6.1. Controle de Vazão e Pressão

Os fluxos dos gases da unidade são controlados por meio dos medidores/controladores de fluxo mássico da marca Brooks. A Figura IV.5 apresenta uma visão geral do controle de vazão e pressão da unidade.

(cromatógrafo e ABB). As correntes provenientes dos outros 15 reatores são misturadas e podem ser enviadas para a exaustão ou serem analisadas pelo ABB.

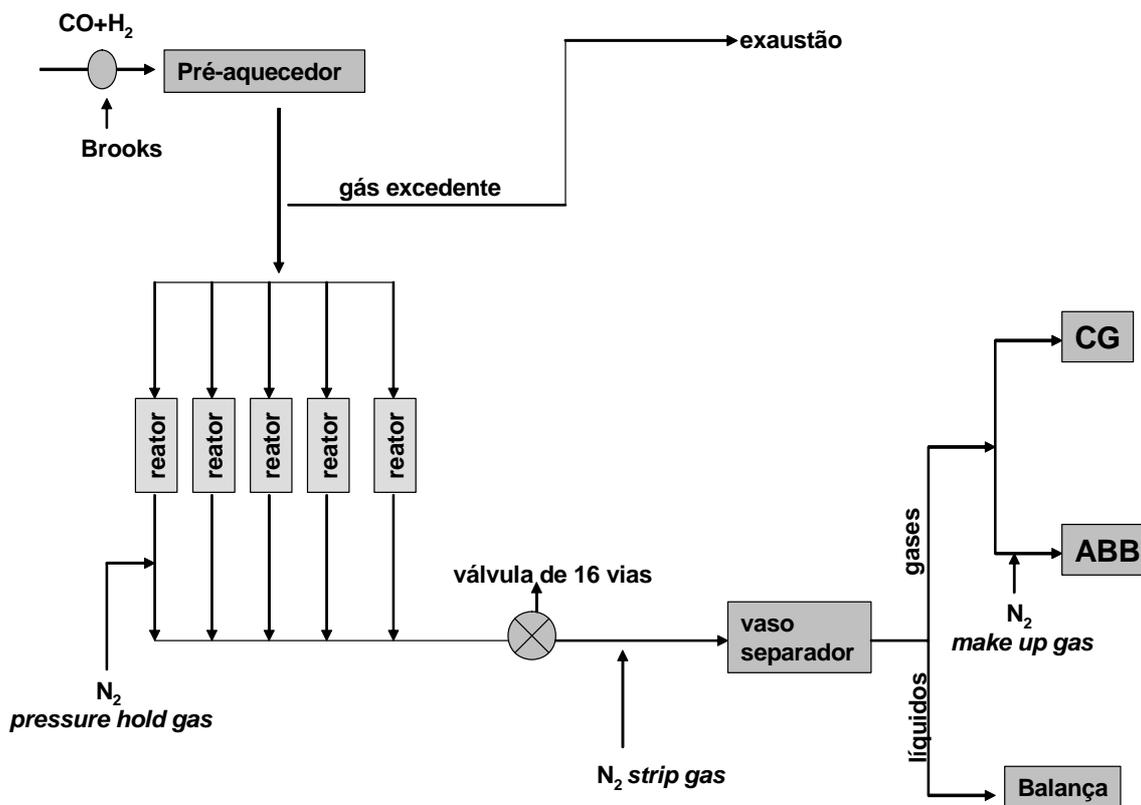


Figura IV.6 - Esquema simplificado do funcionamento da unidade.

O sistema de separação dos produtos de reação por CG é composto de três colunas. A amostra passa pela primeira coluna na qual ocorre uma pré-separação dos hidrocarbonetos em duas frações distintas: $\text{C}_1\text{-C}_5$ e $\text{C}_6\text{-C}_{30}$. Durante uma corrida normal são vistos compostos até C_{18} na fração maior. A primeira fração é enviada para a coluna 2 por meio de uma válvula de três vias para separação individual de todos os componentes, cujo sinal é detectado no *back detector* (FID B ou 2). A segunda fração é enviada para a coluna 3 pelo acionamento automático da válvula de 3 vias e as amostras são separadas e enviadas para o *front detector* (FID A ou 1). O *loop* de amostragem de gases tem um volume de $250\ \mu\text{L}$ e o gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. A Figura IV.7 mostra o esquema do sistema de separação.

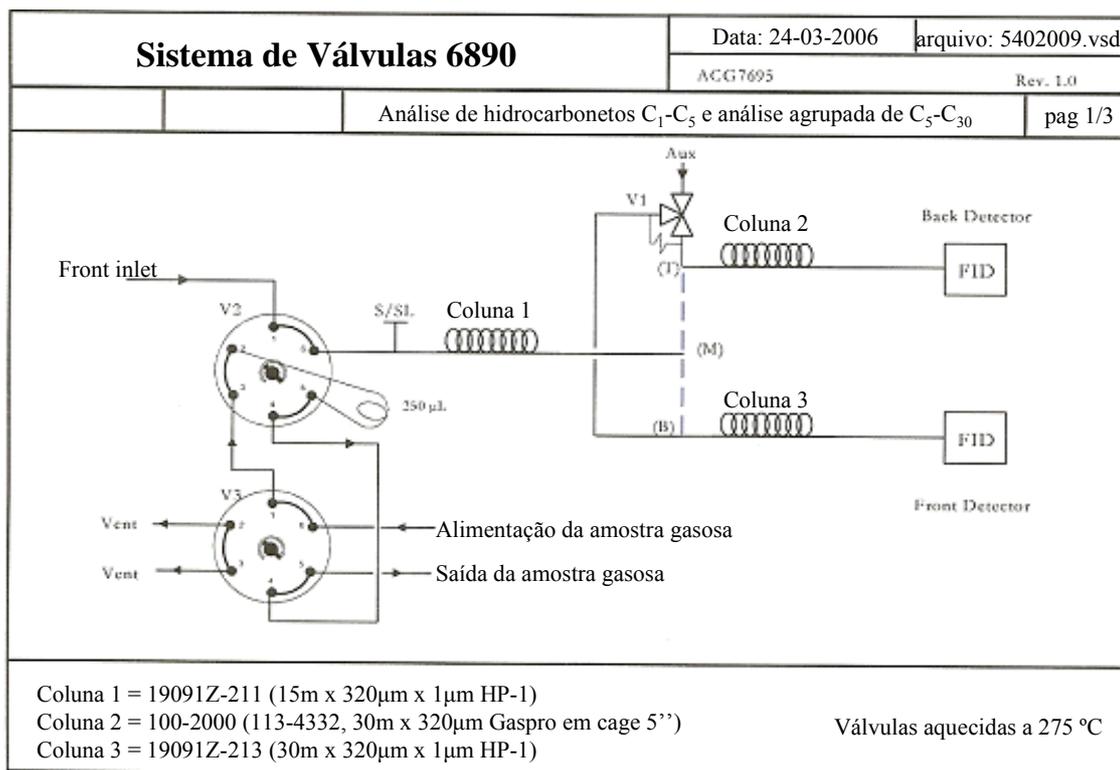


Figura IV.7 - Descrição do sistema de separação.

IV.6.2. Controle de Temperatura

A unidade utiliza um conjunto de controladores de temperatura situados em vários pontos da unidade para manter a temperatura da corrente de alimentação, do reator e dos efluentes dos reatores em valores pré-estabelecidos. Esse sistema de controle permite que o gás de alimentação seja pré-aquecido pelo *pre-heater* antes de chegar aos 16 reatores. No compartimento de reação, um conjunto de cinco controladores de temperatura possibilita que os 16 reatores sejam submetidos à mesma temperatura de reação. Outros controladores estão situados nos compartimentos das válvulas de 16 e 4 vias, compartimento dos vasos de condensação, compartimento do *strip gas* e *pressure hold* ou espalhados em pontos próximos aos analisadores.

IV.6.3. Tratamento dos catalisadores

Pesagem: Antes de realizar a pesagem dos catalisadores as amostras foram secas em estufa a temperatura de 120 °C por 3 horas. A massa de catalisador a ser pesada foi calculada de forma que esta contivesse 30 mg de fase ativa.

Redução dos catalisadores *in-situ*: As amostras foram ativadas com hidrogênio puro à temperatura de 365 °C por 10 horas. Após as 10 horas, é feita uma redução lenta da temperatura do forno para 180 °C, mantendo-se a atmosfera de hidrogênio. A vazão média de gás durante a ativação em cada reator foi de 40 mL/min.

IV.6.4. Condições de Reação

As condições de reação usadas para avaliação dos catalisadores de cobalto suportado em zeólitas foram baseadas nas condições descritas pela literatura (BESSELL, 1995 e TANG, 2003). Desta forma, os valores adotados foram:

Temperatura: 240 °C;

Pressão: 10 bar;

Razão H₂/CO: 2,0;

Tempo de reação médio: 120 h;

GSVH média: 1287 h⁻¹.

IV.6.5. Carregamento dos Reatores

O carregamento correto dos reatores é uma etapa importante do processo. Esse carregamento deve ser realizado de forma sistemática e cuidadosa, com objetivo de manter todos os catalisadores na mesma zona de aquecimento e com a mesma quantidade de cobalto, grau de compactação e densidade total (inertes + catalisador + diluente). Como diluente do catalisador foi utilizada α -Al₂O₃. A Figura IV.8 mostra uma disposição típica das camadas de inertes e catalisador dentro do reator.

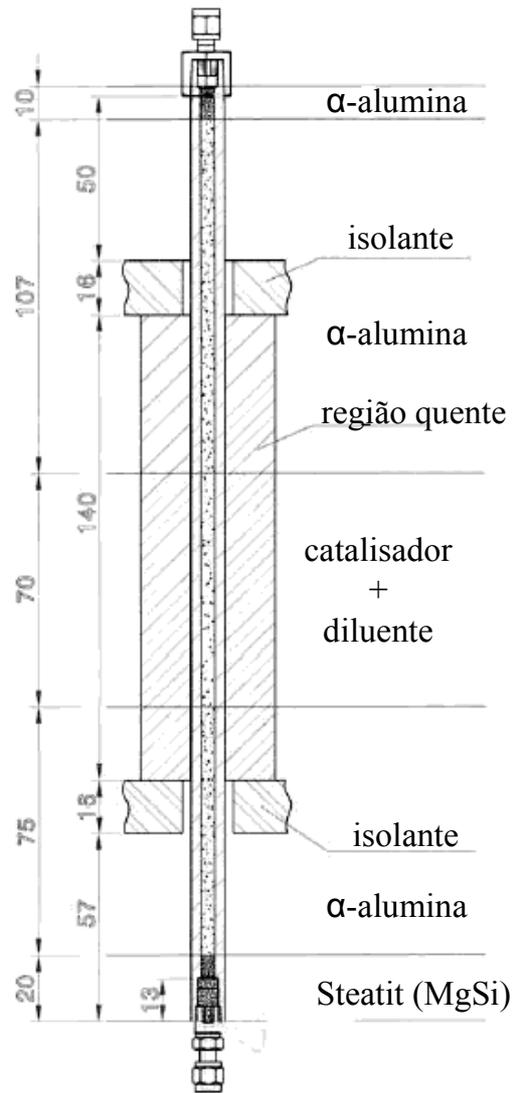


Figura IV.8 - Disposição típica das camadas de inertes e catalisador no reator.

IV.6.6. Parâmetros utilizados na avaliação catalítica

Para os cálculos de atividades, conversões e seletividades a diferentes produtos, foram utilizados os valores experimentais obtidos a partir das condições de operação da unidade e das análises dos produtos de reação.

A vazão volumétrica de gás aquecido que sai do reator (L/h) é obtida como:

$$HGFL^{Std} = HGFL \times \frac{60}{100} \quad (14)$$

A velocidade espacial horária do gás (h^{-1}) pode ser determinada como:

$$GHSV = \left(HGFL^{Std} - \frac{strip_gas}{nRx} \right) \times \frac{1000}{VolCat} \quad (15)$$

sendo: *strip_gas* a vazão volumétrica do hidrogênio usado para diluir o efluente de cada reator, *VolCat* o volume de catalisador usado (1 mL) e *nRx* o número de reatores (16).

A partir destes valores, é possível calcular o valor da vazão total (L/h), definida por:

$$vazão_total = HGFL^{Std} + vazão_makeup \quad (16)$$

sendo: a *vazão_make up* a vazão de H₂ usada para diluir o efluente antes da entrada no detector ABB.

As vazões mássicas (g/h) do monóxido e do dióxido de carbono medidas no detector ABB podem ser calculadas a partir das Equações (17) e (18), respectivamente:

$$CO_{vazão} = vazão_total \times \frac{CO_{Vol\%}^{Efluente}}{100} \times \frac{mwtC}{Volmol} \quad (17)$$

$$CO_{2vazão} = vazão_total \times \frac{CO_{2Vol\%}^{Efluente}}{100} \times \frac{mwtC}{Volmol} \quad (18)$$

sendo *mwtC* é a massa molar do carbono (12 g/gmol) e *Volmol* o volume molar do gás (22,414 L/gmol).

Para o cálculo das conversões, é necessário fazer um balanço de carbono e conhecer a quantidade de hidrocarbonetos líquidos e gasosos produzidos durante a reação. A quantidade de hidrocarbonetos gasosos produzidos durante a reação (g/h) pode ser calculada por:

$$HC_{vazão}^{gas} = vazão_total \times \frac{C_{1ppm}^{Efluente}}{10^6} \times \frac{mwtC}{mVol} \quad (19)$$

A quantidade de hidrocarbonetos líquidos produzidos durante a reação (g/h) pode ser calculada por:

$$HC_{vazão}^{liq} = \frac{m_{liq} \times mwtC}{mwtCH_2 \times t_{corrida}} \quad (20)$$

sendo m_{liq} a massa de líquidos pesada na saída do vaso separador e $t_{corrida}$ o tempo total da reação (h).

Combinando as Equações (19) e (20) determina-se a quantidade total de hidrocarbonetos produzida durante a reação (g/h):

$$totalHC_{vazão} = HC_{vazão}^{Gas} + HC_{vazão}^{Liq} \quad (21)$$

O balanço de carbono será, então, dado por:

$$balanço - C = totalHC_{vazão} + CO_{vazão} + CO_{2vazão} \quad (22)$$

A partir destes valores é possível determinar a conversão mássica de CO (reagente limitante) para a reação:

$$ConversãoTotal = \frac{totalHC_{vazão}}{balanço - C} \quad (23)$$

A atividade do catalisador para a SFT pode ser considerada como:

$$Atividade = \frac{totalHC_{vazão}}{m_{Co}} \quad (24)$$

sendo: m_{Co} a massa de cobalto (g) no leito.

Analogamente, podem ser determinados os rendimentos em hidrocarbonetos líquidos e gasosos, considerando-se:

$$Rendimento_{liq} = \frac{HC_{vazão}^{Liq}}{balanço - C} \quad (25)$$

$$Rendimento_{gas} = \frac{HC_{vazão}^{Gas}}{balanço - C} \quad (26)$$

O balanço de massa do sistema pode ser avaliado de acordo com:

$$\text{balanço_massa} = 100 - \left(\frac{\text{vazão_calculada} - \text{balanço} - C}{\text{vazão_calculada}} \right) \times 100 \quad (27)$$

$$\text{sendo: vazão_calculada} = \left(\text{HGFL} - \frac{\text{strip_gas}}{nRx} \right) \times \frac{CO_{Vol\%}^{\text{Efluente}} \times wmtC}{mVol}$$

Por fim, as seletividades mássicas aos diferentes produtos (*i*) da Síntese de Fischer-Tropsch podem obtidas a partir das seguintes relações:

$$\text{Area}_i \% = \frac{\text{Area}_i}{\text{Area}_{total}} \times 100 \quad (28)$$

$$\text{Vazão}_i = \frac{\text{Area}_i \%}{100} \times HC_{vazão}^{Gas} \quad (29)$$

$$\text{Seletividade}_i = \frac{\text{Vazão}_i}{\text{totalHC}_{vazão}} \times 100 \quad (30)$$

(Area_i e Area_{total} se referem às áreas obtidas dos cromatogramas)

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. Perda ao Rubro das Zeólitas

Os valores de perda ao rubro (LOI), obtidos para cada zeólita de partida, na forma ácida, estão apresentados na Tabela V.1.

Tabela V.1 - Perda ao rubro das amostras de partida.

Amostra	Perda ao Rubro (% m/m)
HB	8,02
HM	8,37
HZ	3,00
HU	21,9
HB#	16,14
HM#	8,70
HZ#	5,06
HU#	13,0

Os valores de LOI obtidos foram utilizados para determinar a quantidade de zeólita em base seca necessária em todos os tratamentos posteriores que estas sofreram.

V.2. Preparação das zeólitas contendo cobalto

V.2.1. Troca iônica

Inicialmente, foi feito um ensaio para a verificação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio no processo de troca iônica das diferentes zeólitas com o cobalto, na temperatura de 75 °C. Na Figura V.1 é mostrado o gráfico da concentração de cobalto em solução, após a troca iônica, em função do tempo de troca.

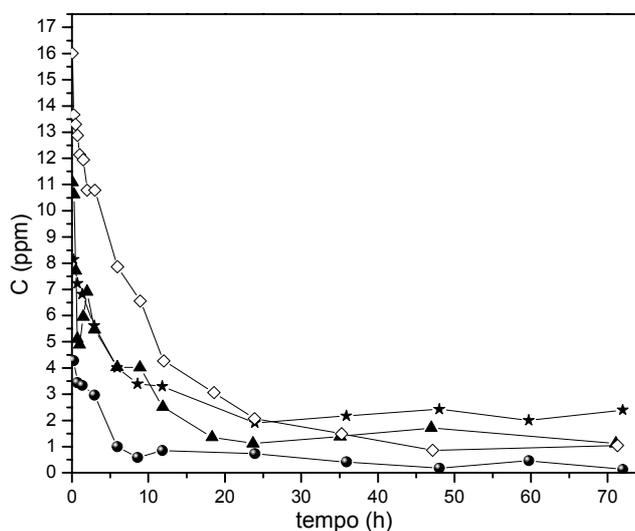


Figura V.1 - Concentração da solução de cobalto em função do tempo de troca (75 °C), sendo: (★) H-Beta, (●) H-USY, (▲) H-Mordenita e (◇) H-ZSM-5.

Como pode ser observado na Figura V.1, o equilíbrio de troca iônica é praticamente atingido em 36h, para todas as zeólitas estudadas. No entanto, para garantir que o equilíbrio de troca iônica seja realmente atingido durante a realização dos testes, adotou-se um tempo de três dias para o processo de troca iônica para as quatro zeólitas estudadas.

Depois de estabelecido o tempo de equilíbrio, foram obtidas as isotermas de adsorção para troca iônica de cobalto. Com o auxílio do pacote computacional ORIGIN 6.1, foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich e Tóth para cada uma das zeólitas. As isotermas obtidas experimentalmente para as zeólita H-Beta, H-Mordenita, H-USY e H-ZSM-5, assim como as curvas de ajuste aos modelos de isotermas, são apresentadas na Figura V.2.

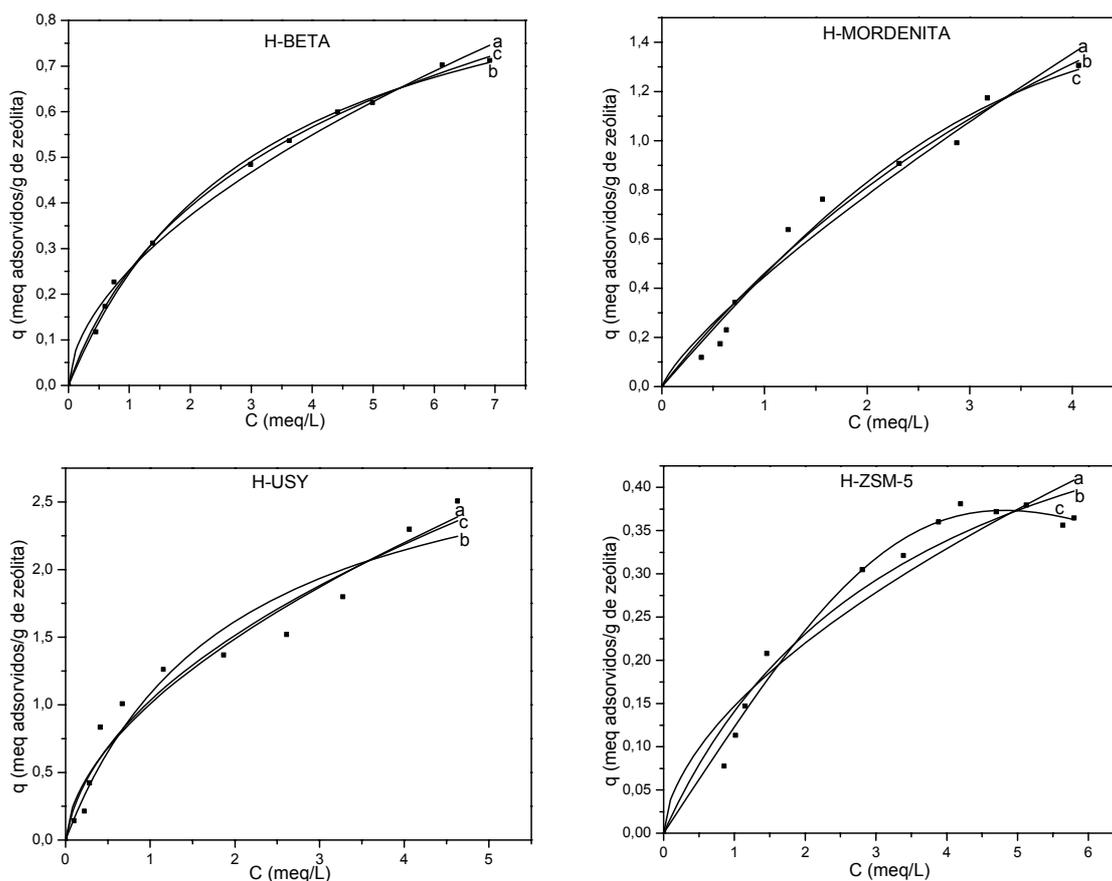


Figura V.2 - Ajuste dos modelos de isotermas aos pontos experimentais, para as zeólitas de partida, sendo: (a) Modelo de Langmuir, (b) Modelo de Freundlich e (c) Modelo de Tóth.

Em todos os casos, os modelos utilizados apresentaram ajustes com altos coeficientes de correlação (R^2), como pode ser observado na Tabela V.2.

De acordo com a Tabela V.2, o modelo que apresentou um maior coeficiente de correlação para todas as zeólitas foi o Tóth, o que seria esperado uma vez que este é um modelo a três parâmetros. Porém, os erros associados aos parâmetros do modelo se mostraram muito altos, geralmente, ultrapassando o valor do próprio parâmetro. Portanto, o modelo que foi o mais representativo dos dados de equilíbrio para as zeólitas H-Beta, H-Mordenita e H-ZSM-5, a 75°C, foi o de Langmuir. Para a zeólita H-USY o modelo mais representativo foi o de Freundlich.

Tabela V.2 - Valores de correlação (R^2) para os modelos ajustados e valores de seus respectivos parâmetros, para cada zeólita estudada.

Zeólita	R^2			Parâmetros		
	Langmuir	Freundlich	Tóth	Langmuir	Freundlich	Tóth
H-Beta	0,99407	0,99051	0,99508	b=0,30±0,03 K=1,06±0,05	n=1,77±0,09 K'=0,25±0,01	q _m =0,55±0,28 K _m =0,59±0,32 m=0,80±0,14
H-Mordenita	0,98	0,97364	0,9804	b=0,39±0,1 K=1,43±0,17	n=1,74±0,19 K'=0,4±0,03	q _m =0,99±1,28 K _m =0,55±0,74 m=0,87±0,42
H-USY	0,93685	0,95804	0,95805	b=0,44±0,18 K=3,62±0,73	n=1,63±0,17 K'=1,03±0,07	q _m =0,42±0,74 K _m =43,8±1685 m=0,4±0,34
H-ZSM-5	0,96071	0,93317	0,98774	b=0,28±0,07 K=0,64±0,08	n=1,72±0,23 K'=0,15±0,02	q _m =36,78±39,0 K _m =0,01±0,01 m=2,67±0,49

Depois de se determinar os modelos adequados, foi possível utilizar as curvas correspondentes a estes modelos para se determinar os valores de q_{\max} para cada amostra e, conseqüentemente, os teores máximos de cobalto que podem ser incorporados por troca iônica, como podem ser observados na Tabela V.3.

Tabela V.3 - Valores de q_{\max} e teores máximos de cobalto trocados para cada zeólita.

Zeólita	q_{\max}		% (m/m) de Co máxima	
	experimental	teórico	experimental	teórico
H-Beta	0,71	1,83	1,96	5,11
H-Mordenita	1,04	2,22	2,97	6,15
H-USY	3,35	3,64	8,98	9,68
H-ZSM-5	0,41	0,79	1,19	2,29

Pode-se observar na Tabela V.3 que a zeólita que apresenta o menor teor de cobalto trocado é a H-ZSM-5. De fato, dentre as zeólitas estudadas, esta é a única que possui microporos médios (5,1x5,7 e 5,4x5,6Å), enquanto as outras são de poros grandes, segundo a classificação encontrada em PACE et al. (2000). Como a abertura dos poros da H-ZSM-5 é pequena, a entrada do cátion de cobalto, que apresenta um raio hidratado de 4,23Å, é dificultada.

O maior teor a ser incorporado é observado para a zeólita H-USY, provavelmente devido a sua estrutura tridimensional e menor razão Si/Al, comparativamente. Os teores máximos calculados para as zeólitas H-Mordenita e H-Beta foram semelhantes, já que

ambas apresentam anéis com 12 átomos de oxigênio na estrutura e abertura de poros com valores próximos (de 6 a 8 Å), além de razões Si/Al também com valores próximos. Isto evidencia a influência da estrutura zeolítica na troca iônica, já que o tamanho da abertura de poros é um diferencial no comportamento de troca. Além disso, a razão Si/Al também se mostrou importante na previsão da quantidade máxima de cátion a ser trocada.

De acordo com os resultados apresentados, foi determinado um teor mássico comum de 2% em cobalto a ser incorporado por troca iônica, para cada zeólita de partida estudada. Apenas a zeólita H-ZSM-5 não atingiu o teor 2% (m/m) no processo de troca iônica, sendo este teor, então, ajustado utilizando-se o procedimento por impregnação úmida convencional, conforme adotado para os catalisadores 10%.

Os teores de cobalto efetivamente incorporados por troca iônica foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica, após cada amostra passar por um procedimento de abertura e diluição. Na Tabela V.4 estão mostrados os valores obtidos para cada uma das amostras preparadas.

Tabela V.4 - Teores de cobalto incorporados nas amostras preparadas por troca iônica.

Amostra	Teor de Co (% m/m)
Co-HB 2%	2,00
Co-HM 2%	1,81
Co-HZ 2%	1,85
Co-HU 2%	1,98

V.2.2. Impregnação

Os teores de cobalto efetivamente incorporados por impregnação nas zeólitas H-Beta, H-Mordenita, H-ZSM-5 e H-USY de partida, desaluminizadas e com SAR diferentes, conforme procedimento descrito na seção IV.2.2, são mostrados na Tabela V.5. Os teores de metal determinados por Espectrometria de Absorção Atômica estão em boa concordância com o teor nominal de 10% em massa.

Tabela V.5 - Teores de cobalto incorporados nas amostras preparadas por impregnação.

Amostra	Teor de Co (% m/m)
Co/HB 10%	9,36
Co/HB 2' 10%	9,13
Co/HM 10%	9,17
Co/HM 2'10%	9,23
Co/HZ 10%	9,35
Co/HU 10%	9,81
Co/HB# 10%	9,47
Co/HU# 10%	9,82
Co/HZ# 10%	9,58
Co/HM# 10%	9,29

V.3. Caracterização

V.3.1. Análise Textural das Amostras

Foram realizadas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio para as zeólitas base e nas zeólitas obtidas no segundo ciclo de desaluminização. Nas Figuras V.3 a V.6 estão representadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de zeólitas H-Beta, H-Mordenita, H-ZSM-5 e H-USY incorporadas com diferentes teores de cobalto por impregnação e troca iônica. Para todos os casos, observam-se isotermas do tipo I, segundo a classificação de BET, que são características de sólidos microporosos.

Para as zeólitas H-Beta, cujas isotermas de adsorção estão mostradas na Figura V.3, pode-se verificar pelas curvas (g), relativa à amostra HB, e (f), relativa à amostra HB2', apresentam um comportamento semelhante, com os valores de volume adsorvido ligeiramente menores para a amostra desaluminizada HB2'. Isto indica que processo de desaluminização não foi tão pronunciado como esperado e que a estrutura zeolítica foi preservada. Também pode ser considerado que a lixiviação ácida da amostra pode ter sido efetiva na eliminação da alumina extra-rede (ALER) gerada durante o tratamento hidrotérmico, sem o qual a ALER poderia bloquear parcialmente os poros da zeólita, fazendo com que os valores de volume adsorvido fossem menores. Ainda para estas

curvas, pode-se observar um ciclo de histerese do tipo H1, freqüentemente obtido com aglomerados ou partículas esferoidais compactadas de tamanho não uniforme. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por ARROYO (1996) para zeólitas Beta desaluminizadas por diferentes tratamentos. Por outro lado, a isoterma de adsorção para a amostra HB# (curva b) não apresentou o ciclo de histerese, mostrando que esta apresenta uma morfologia de cristais diferente da amostra HB. Além disso, os valores de volume adsorvido são menores que os apresentados pela curva f, mas a isoterma de adsorção também é característica de sólidos microporosos (tipo I).

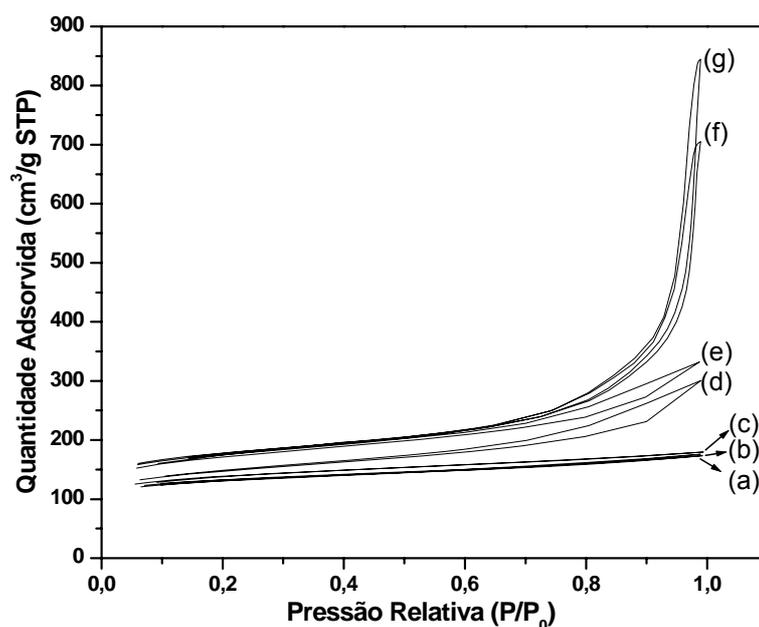


Figura V.3 - Isotermas de adsorção para as diferentes amostras de zeólita H-Beta: (a) Co/HB# 10%, (b) HB#, (c) Co/HB 10%, (d) Co/HB2' 10%, (e) Co-HB 2%, (f) HB e (g) HB2'.

Para as zeólitas contendo cobalto é possível verificar que a amostra Co/HB 10% (curva c) apresentou um efeito maior da presença de metal na porosidade, uma vez que os valores de volume adsorvido mostrados são menores do que aqueles observados para a isoterma da amostra de partida HB (curva f). Isto poderia indicar que o metal incorporado ocupa, preferencialmente, a superfície externa da amostra, já que não se observa o ciclo de histerese característico da amostra de H-Beta. Pode-se considerar, também, que o metal estaria bloqueando parcialmente o acesso aos poros da zeólita, levando a valores mais baixos de volume adsorvido. Para a amostra Co-HB 2% (curva e) o efeito da incorporação do metal foi muito menos pronunciado, afetando pouco o volume de nitrogênio adsorvido, indicando que o metal está localizado, preferencialmente, nos poros zeolíticos. Para a

amostra desaluminizada Co/HB' 10% (curva d), a incorporação de cobalto afetou de forma menos significativa a isoterma de adsorção, em comparação com a amostra não desaluminizada (curva c), o que poderia indicar uma maior acessibilidade aos sítios de adsorção devido à porosidade secundária presente. Por fim, a mostra Co/HB# 10% (curva a) não apresentou efeito significativo no comportamento da isoterma de adsorção em relação à amostra de partida (curva b). Aparentemente, o metal incorporado não estaria bloqueando a acessibilidade aos sítios de adsorção presentes nos canais desta zeólita.

A área superficial e o volume de poros, obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, são mostrados na Tabela V.6.

Tabela V.6 - Análise textural das amostras de zeólita H-Beta.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
HB	604	392	0,1794
HB2'	597	374	0,1699
Co/HB 10%	471	306	0,1413
Co-HB 2%	587	415	0,1931
Co/HB2' 10%	503	348	0,1615
HB#	443	312	0,1438
Co/HB# 10%	437	305	0,1463

De maneira geral, pode-se verificar que os valores apresentados na Tabela V.6 estão de acordo com o comportamento das isotermas para as amostras estudadas, conforme discutido anteriormente. Os valores de área BET são típicos de sólidos microporosos, mas vale observar que o volume de microporos para as amostras de partida HB e HB# são inferiores ao valor característico de 0,20 cm³/g para a zeólita H-Beta (ARROYO, 1996), em conformidade com o comportamento exibido pelas respectivas isotermas de adsorção.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de zeólita H-Mordenita são mostradas na Figura V.4.

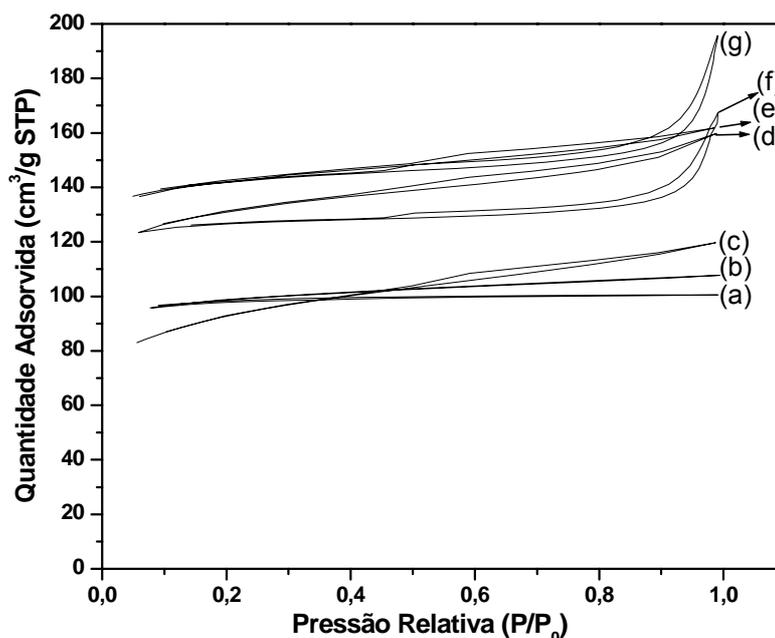


Figura V.4 - Isothermas de adsorção para as diferentes amostras de zeólita H-Mordenita: (a) Co/HM# 10%, (b) Co/HM 10%, (c) Co-HM 2%, (d) Co/HM2' 10%, (e) HM#, (f) HM e (g) HM2'.

A partir das isothermas apresentadas na Figura V.4 é possível observar, pelas curvas (g) e (f), um efeito mais pronunciado do processo de desaluminização que a amostra de partida HM sofreu. A concentração do ácido na desaluminização/lixiviação foi alta, proporcionando um ataque mais eficiente ao alumínio da rede zeolítica, gerando porosidade secundária e maior acessibilidade aos canais zeolíticos. Estas isothermas apresentam ciclo de histerese do tipo H3, típico de partículas em forma de placa e poros tipo fenda. Verifica-se, também, que a isoterma da amostra HM# (curva e) apresentou o mesmo comportamento da amostra desaluminizada (curva g), mas com um ciclo de histerese distinto, do tipo H4, associado aos poros estreitos em fenda. A incorporação de 2% (m/m) de Co por troca iônica influenciou significativamente o comportamento da isoterma de adsorção (curva c) em relação à amostra de partida (curva f). Aparenta que os cátions metálicos estariam ocupando posições nos canais zeolíticos (sistema pseudo-monodimensional de poros), e estariam bloqueando parcialmente a difusão do nitrogênio até os sítios de adsorção, fazendo com que o volume adsorvido fosse menor. De fato, para a amostra desaluminizada, menos sensível ao bloqueio dos poros, o efeito da incorporação de teores mais altos de cobalto (curva d) foi menos pronunciado do que para a amostra de

partida (curva b). Da mesma forma, a incorporação de 10% (m/m) de Co na zeólita de SAR diferente (curva a) levou a uma diminuição significativa do volume adsorvido.

A área superficial e o volume de poros para a zeólita H-Mordenita, obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, são mostrados na Tabela V.7.

Tabela V.7 - Análise textural das amostras de zeólita H-Mordenita.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
HM	421	408	0,1907
HM2'	473	453	0,2130
Co/HM 10%	324	271	0,1350
Co-HM 2%	317	191	0,0875
Co/HM2' 10%	441	411	0,1957
HM#	478	412	0,1907
Co/HM# 10%	312	283	0,1382

De maneira geral, pode-se verificar que os valores apresentados na Tabela V.7 estão de acordo com o comportamento das isotermas para as amostras estudadas, e corroboram as discussões realizadas anteriormente.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de zeólita H-USY são mostradas na Figura V.5. Pode-se verificar pelas isotermas apresentadas na Figura V.5 que as amostras de partida com SAR diferentes possuem comportamento bastante distinto. A amostra HU#, com SAR mais alto, apresenta um ciclo de histerese mais pronunciado, característico da grande contribuição de porosidade secundária gerada pela maior desaluminização da rede zeolítica. De fato, os valores de volume de microporos menores da amostra HU#, apresentados na Tabela V.8, confirmam tal hipótese. A amostra HU possui uma isoterma tipo I, característica de sólidos microporos, com um ciclo de histerese tipo H1, pouco pronunciado, indicando uma menor contribuição da mesoporosidade gerada pela desaluminização da rede zeolítica. De fato, a amostra HU apresenta (Tabela V.8) valores um pouco mais altos de área BET e maior volume de microporos que a amostra HU#. Também é possível verificar que a incorporação de 2% (m/m) de Co por troca iônica (curva b) leva a uma diminuição do volume adsorvido,

conforme mostra o comportamento da isoterma quando comparada àquela apresentada pela zeólita HU de partida (curva c). Desta forma, aparenta que os cátions metálicos estejam ocupando, preferencialmente, sítios catiônicos nas cavidades sodalita e prisma hexagonal, menos acessíveis às moléculas de nitrogênio. Conforme mostrado na Tabela V.8, o valor um pouco menor de área BET e volume de microporos mais baixo apresentados por esta amostra, em relação à amostra HU, estão de acordo com o comportamento das isotermas e com esta hipótese.

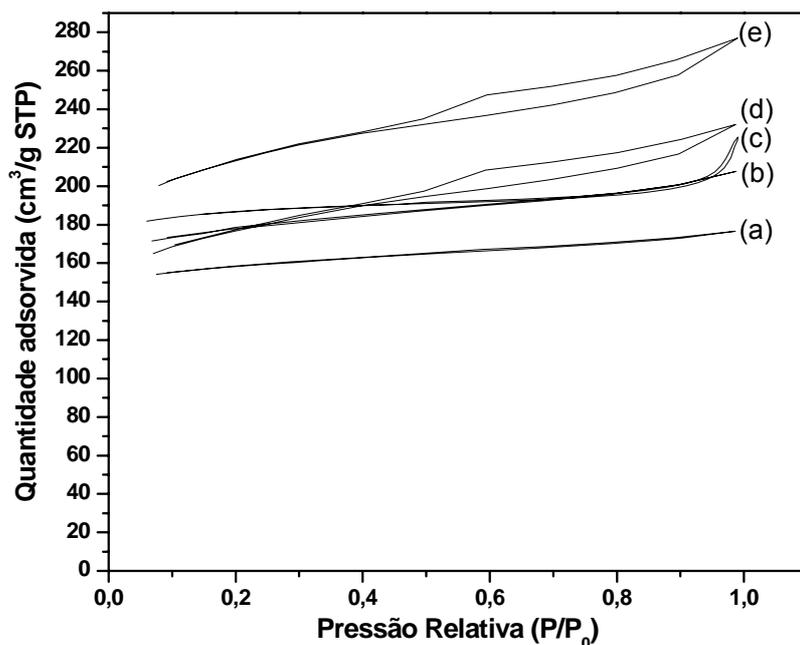


Figura V.5 - Isotermas de adsorção para as diferentes amostras de zeólita H-USY: (a) Co/HU 10%, (b) Co-HU 2%, (c) HU, (d) Co/HU# 10% e (e) HU#.

Quando o teor de metal incorporado à zeólita é mais alto (amostra Co/HU 10%), a isoterma de adsorção (curva a) mostra uma maior perda de microporosidade, confirmada pelos menores valores de área BET e volume de microporos, apresentados na Tabela V.8. Isto pode indicar que o metal estaria ocupando posições nas pequenas e grandes cavidades zeolíticas e, muito possivelmente, na superfície externa da zeólita. Para a amostra Co/HU# 10%, a diminuição nos valores de área BET e volume de microporos é menos pronunciada do que para a amostra Co/HU 10%, comparativamente, mostrando que esta zeólita é menos sensível a bloqueios devido a sua maior porosidade secundária. O comportamento das isotermas (d) e (a), mostradas na Figura V.5, confirmam esta hipótese.

Tabela V.8 - Análise textural das amostras de zeólita H-USY.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
HU	619	604	0,2852
Co/HU 10%	524	433	0,2184
Co-HU 2%	581	475	0,2337
HU#	716	470	0,2345
Co/HU# 10%	585	401	0,1975

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de zeólita H-ZSM-5 são mostradas na Figura V.6.

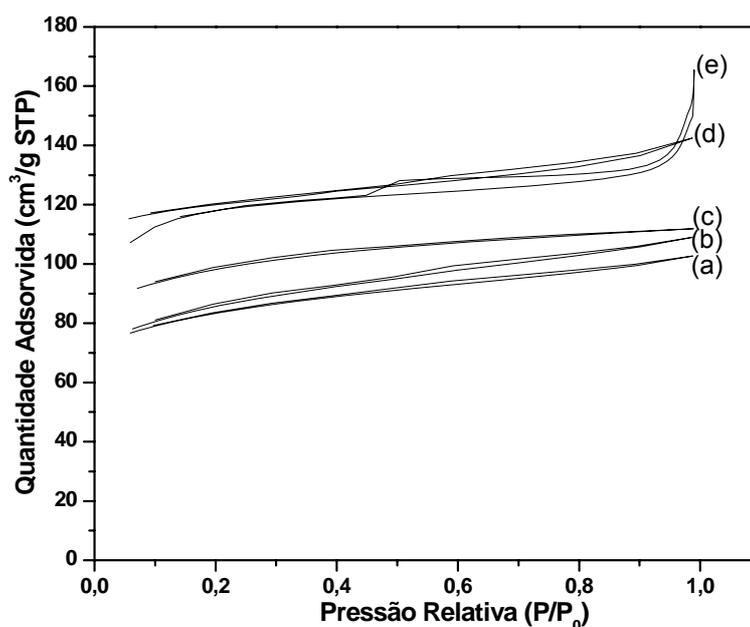


Figura V.6 - Isotermas de adsorção para as diferentes amostras de zeólita H-ZSM-5: (a) Co/HZ# 10%, (b) Co/HZ 10%, (c) HZ#, (d) Co-HZ 2% e (e) HZ.

Pode-se verificar pelas isotermas apresentadas na Figura V.6 que as amostras de partida com SAR diferentes possuem comportamento distinto. A amostra HZ# apresenta uma isoterma do tipo I (curva c), com volumes de nitrogênio adsorvidos mais baixos, enquanto a amostra HZ apresenta uma isoterma do tipo I, com ciclo de histerese do tipo H3 (curva e), característico de partículas em forma de placas. Desta forma, aparenta que a

morfologia dos cristais destas duas amostras é diferente. Conforme pode ser visto na Tabela V.9, de fato, a amostra HZ# possui valores de área BET e volume de microporos menores do que os obtidos para a amostra HZ. Quando o cobalto é incorporado por troca iônica (amostra Co-HZ 2%), os valores de volume de microporos diminuem levemente e a área BET permanece praticamente constante (Tabela V.9), indicando que os cátions metálicos podem estar ocupando, preferencialmente, posições catiônicas dentro dos poros zeolíticos. Apesar da menor abertura dos canais, em relação à zeólita Mordenita, o sistema de poros bidimensional da ZSM-5 é muito menos sensível a bloqueios, resultado menor perda de microporosidade. O comportamento da isoterma de adsorção (curva d) para a amostra Co-HZ 2% está de acordo com as justificativas propostas. As isotermas para as amostras Co/HZ 10% (curva b) e Co/HZ# 10% (curva a) apresentam o mesmo comportamento de diminuição do volume de nitrogênio adsorvido. Os valores de área BET e volume de microporos, muito menores do que aqueles obtidos para as amostras de partida HZ e HZ#, respectivamente, indicam que o metal está localizado, preferencialmente, na superfície externa da partícula causando um bloqueio significativo da abertura dos poros e levando a uma diminuição na quantidade de nitrogênio adsorvido.

Tabela V.9 - Análise textural das amostras de zeólita H-ZSM-5.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
HZ	397	377	0,1783
Co/HZ 10%	292	185	0,0855
Co-HZ 2%	402	340	0,1586
HZ#	345	249	0,1095
Co/HZ# 10%	283	192	0,0888

V.3.2. Difração de raios X

Na Figura V.7 são mostrados os difratogramas obtidos nas análises de difração de raios X (DRX) das zeólitas H-Beta, H-USY, H-Mordenita e H-ZSM-5, realizadas conforme o procedimento descrito na seção IV.5.4. No Apêndice A são apresentados os

difratogramas padrões para cada uma das zeólitas utilizadas no presente estudo (TREACY e HIGGINS, 2001), para fins de comparação e identificação das respectivas fases cristalinas.

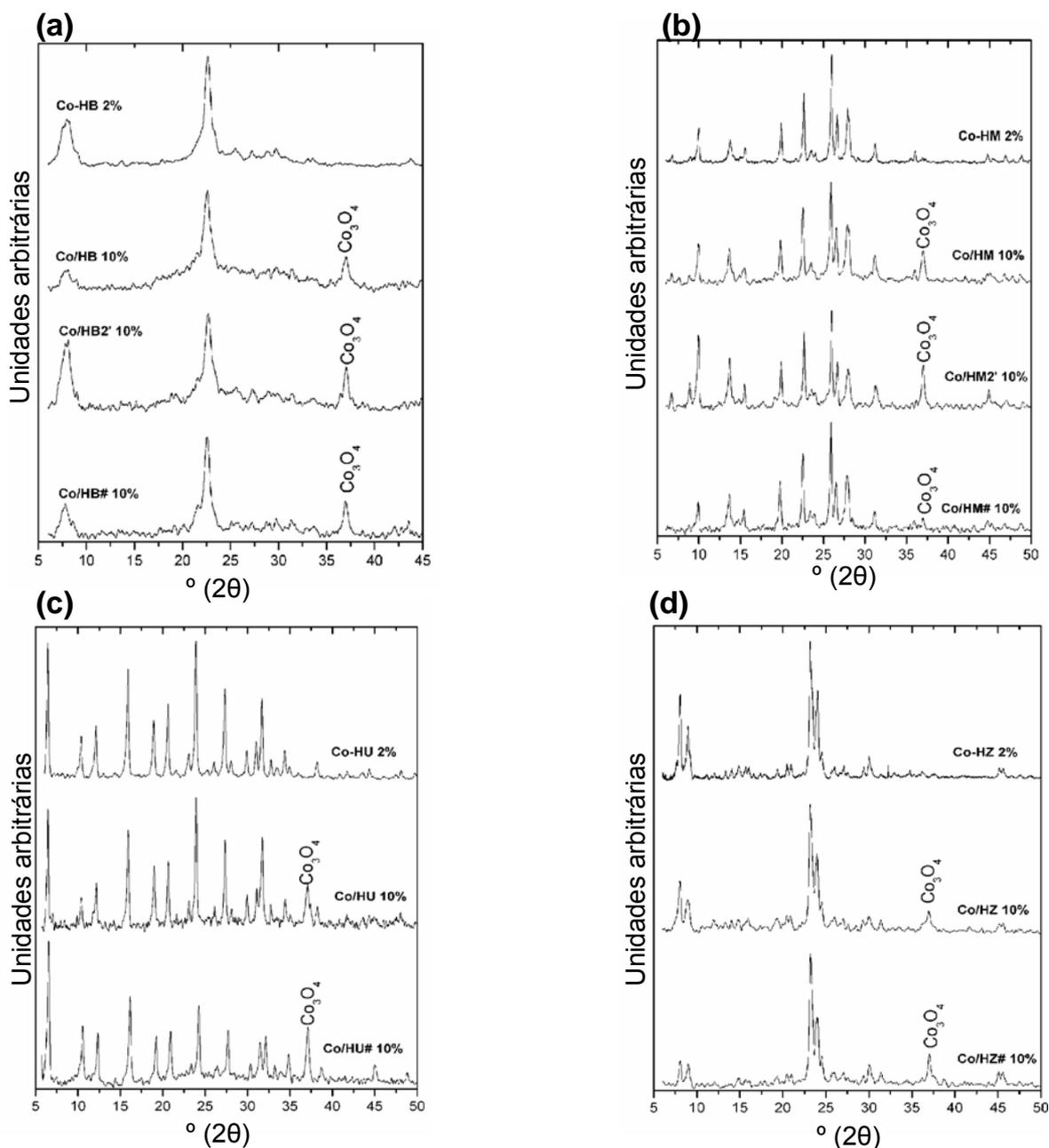


Figura V.7 - Análise de DRX para as amostras preparadas a partir das zeólitas: (a) H-Beta, (b) H-Mordenita, (c) H-USY e (d) H-ZSM-5.

Pode-se observar pelos difratogramas apresentados na Figura V.7 que as estruturas das zeólitas Beta, Mordenita, Y e ZSM-5, em comparação com os padrões mostrados no Apêndice A, foram mantidas após os tratamentos pós-síntese de desaluminização/lixiviação e incorporação do cobalto por troca iônica e impregnação.

Deste modo, é possível observar que as amostras preparadas a partir da zeólita H-Beta (Figura V.7a), apresentaram os picos principais em 7,74 e 22,11 °2 θ , que caracterizam a estrutura BEA. Apenas a amostra Co/HB 10% apresentou um deslocamento da linha base, característico da presença de material amorfo na estrutura zeolítica (ARROYO, 1996). De fato, a amostra Co/HB 10% mostrou uma diminuição significativa da área BET e volume de microporos (Tabela V.6), em relação à zeólita de partida HB. As amostras de zeólita H-Mordenita (Figura V.7b) apresentaram os picos mais intensos e característicos da estrutura MOR em 6,51, 9,77, 22,20 e 25,63 °2 θ . Para as amostras preparadas a partir da H-USY, é possível verificar, a partir dos difratogramas apresentados na Figura V.7c, picos mais intensos em 6,33, 10,34, 15,97 e 24,13 °2 θ , que são característicos da estrutura FAU. A Figura V.7d apresenta os difratogramas obtidos para as amostras preparadas a partir da zeólita H-ZSM-5, nos quais é possível observar picos intensos e característicos da estrutura MFI em 7,95, 8,89 e 23,18 °2 θ .

De acordo com TANG et al. (2004), o Co₃O₄ mássico apresenta um pico de difração intenso em aproximadamente 2 θ = 36,8°. Na Figura V.7, este pico de difração pode ser observado para todas as amostras com teor 10% (m/m) de cobalto, indicando a existência de partículas de óxido de cobalto de maior tamanho quando comparadas com as partículas tradicionalmente de nanodimensões e localizadas, principalmente, sobre a superfície externa das zeólitas, conforme também observado a partir das análises texturais discutidas anteriormente. Porém, o alargamento destes picos mostra que as partículas de cobalto apresentam-se nanoestruturadas (TANG et al., 2004). Este mesmo pico em aproximadamente 2 θ = 36,8° não pode ser observado claramente nas amostras com teor de 2% (m/m) de cobalto, o que poderia indicar a presença de partículas de óxido de cobalto muito pequenas (abaixo do limite de detecção da DRX) ou a ausência destas, uma vez que o cobalto poderia estar ocupando apenas posições catiônicas na estrutura zeolítica. Este fato pode ser um indicativo de uma dispersão maior do cobalto nestas estruturas. De fato, as isotermas de adsorção, valores de área BET e valores de volume de microporos para as amostras contendo 2% (m/m) de Co indicaram que estes se encontram distribuídos, preferencialmente, nos canais e cavidades zeolíticas, muito provavelmente em posições catiônicas.

Utilizando-se a Equação de Scherrer, foi possível calcular os valores dos diâmetros médios dos cristalitos de óxido de cobalto para cada amostra, conforme procedimento descrito na seção IV.5.4. Os valores de diâmetro médios de cristalitos obtidos são mostrados na Tabela V.10. Não foi possível calcular estes valores para as amostras com

teores de Co de 2% (m/m) e para a amostra Co/HM# 10%, que apresentou um pico pouco intenso para o Co_3O_4 , dificultando significativamente os cálculos.

Tabela V.10 - Larguras a meia altura dos picos e diâmetro médio dos cristalitos de Co_3O_4 , determinados utilizando-se a Equação de Scherrer.

Amostra	Largura do pico a meia altura B_M	Diâmetro médio dos cristalitos t (nm)
Co/HB 10%	0,78°	11,1
Co/HB2' 10%	0,51°	18,0
Co/HB≠ 10%	0,59°	15,2
Co/HM 10%	0,52°	17,6
Co/HM2' 10%	0,44°	21,7
Co/HZ 10%	0,40°	24,4
Co/HZ≠ 10%	0,34°	30,7
Co/HU 10%	0,55°	16,4
Co/HU≠ 10%	0,44°	21,6

As amostras que apresentaram os maiores diâmetros médios de cristalito foram as da série de H-ZSM-5. Isto pode ser devido à menor abertura de poros desta zeólita, dificultando a entrada das espécies de cobalto, que se aglomeraram na superfície formando partículas grandes de óxido de cobalto. Estes resultados estão em concordância com as análises texturais, a partir das quais foi possível supor que o cobalto estaria localizado, preferencialmente, na superfície externa da partícula causando um bloqueio significativo da abertura dos poros. Também é possível observar que o diâmetro médio dos cristalitos foi maior para as amostras desaluminizadas, em comparação com as amostras de partida, inclusive para as zeólitas USY, que possuem porosidade secundária diferente para cada amostra. Desta forma, a maior acessibilidade à estrutura da zeólita ocasionada desaluminização da estrutura, com geração de porosidade secundária, estaria favorecendo a formação de partículas maiores de óxido de cobalto. De maneira geral, é possível observar que quanto maior a quantidade de alumínio no suporte, menores foram os diâmetros médios de cristalito obtidos. Isto poderia ser devido a uma maior interação das espécies de cobalto com a estrutura zeolítica mais rica em alumínio.

V.3.3. Perfis de Redução das Amostras

A Figura V.8 mostra os perfis de redução das amostras Co/HZ 10%, Co/HM 10%, Co/HU 10% e Co/HB 10%, obtidos por análise de Redução a Temperatura Programada (RTP), conforme procedimento descrito na seção IV.5.5.

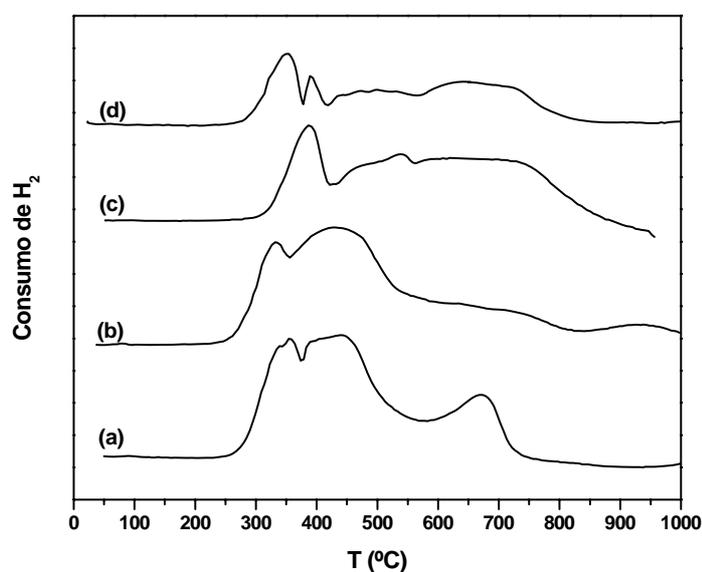


Figura V.8 - Curvas de RTP para as zeólitas base com teores mássicos de 10% de cobalto: (a) Co/HZ 10%, (b) Co/HM 10%, (c) Co/HU 10% e (d) Co/HB 10%.

Pode-se observar que todas as curvas mostradas na Figura V.8 apresentam um pico entre 350 e 400 °C correspondendo, provavelmente, à redução de partículas de Co_3O_4 localizadas na superfície externa. De fato, a análise de RTP para o óxido de cobalto mássico mostrou apenas um pico de redução intenso em 371 °C (TANG et al., 2003). Também, o perfil de redução pode apresentar um pico principal e picos secundários (ombros) entre 330 e 400 °C, correspondendo à redução de partículas de Co_3O_4 a CoO e, então, a cobalto metálico sobre o suporte. Na Figura V.8 é possível observar, ainda, um segundo pico largo entre 450-500 °C, para as amostras Co/HZ 10%, Co/HM 10% e Co/HU 10%, que poderia ser atribuído a partículas pequenas de óxido presente, provavelmente, na superfície externa da zeólita e que possuem uma interação mais pronunciada com a estrutura zeolítica. Observa-se, também, um pico largo centrado em aproximadamente 700 °C, que pode ser atribuído ao cobalto localizado nos poros e cavidades zeolíticas, em partículas muito pequenas ou ocupando posições catiônicas, de difícil redução, que possui uma forte interação com a zeólita. Os perfis de redução apresentados pelas amostras

Co/HZ 10%, Co/HM 10%, Co/HU 10% e Co/HB 10% estão em concordância com as análises texturais e DRX que indicaram que estas amostras podem conter partículas de óxido de cobalto na superfície externa e nos canais e cavidades zeolíticas.

A Figura V.9 mostra os perfis de redução para as amostras desaluminizadas contendo um teor mássico de 10% de cobalto. Os comportamentos observados para as amostras Co/HM2' 10% e Co/HB2' 10% são semelhantes. Para ambas as amostras, é possível observar dois picos de redução, com ombros, a 350 e 400 °C, que podem estar relacionados às etapas de redução $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ das partículas presentes na superfície externa da zeólita. Porém, a desaluminização levou à geração de porosidade secundária, com maior acessibilidade ao sistema de canais da zeólita e menor sensibilidade a bloqueios, conforme indicou as análises texturais discutidas anteriormente. Assim, o pico largo e pouco intenso observado entre 700 e 800 °C poderia ser atribuído a pequenas partículas presentes nos canais da zeólita e que possuem uma interação forte com a estrutura zeolítica.

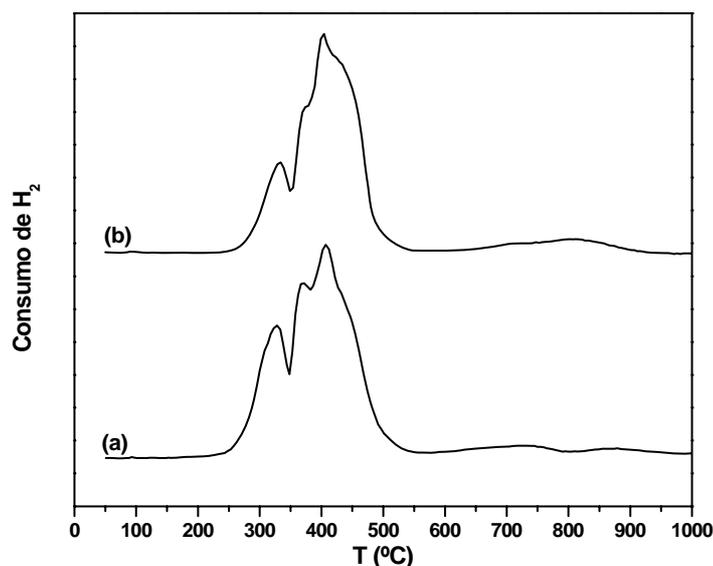


Figura V.9 - Curvas de RTP para as zeólitas desaluminizadas com teores mássicos de 10% de cobalto: (a) Co/HB2' 10% e (b) Co/HM2' 10%.

As amostras com teor 2% (m/m) de cobalto preparadas por troca iônica apresentaram os perfis de redução mostrados na Figura V.10. A amostra Co-HU 2% (curva a) não apresentou nenhum pico de redução na faixa de temperaturas estudada. Este comportamento pode ser atribuído ao cobalto presente na forma catiônica, localizado principalmente nas cavidades sodalita e prismas hexagonais, conforme mostrou as análises

texturais desta amostra. Estas espécies encontram-se em ambientes que favorecem uma coordenação mais estável com os oxigênios da rede zeolítica, fazendo com que estes necessitem de uma energia de ativação mais elevada e sofram o processo de redução somente em temperaturas elevadas. Da mesma forma, a amostra Co-HB 2% (curva b) e a Co-HZ 2% (curva d) não apresentaram picos de redução. Pequenas oscilações nas curvas podem ser atribuídas à estabilização da linha de base, como pode ser observado para a amostra Co-HZ 2% (curva d), em temperatura menor que 100 °C. Para a amostra Co-HM 2% (curva c) observa-se a presença de um pico largo e pouco intenso em cerca de 750 °C, que poderia ser atribuído à redução de alguns cátions de cobalto presentes na superfície externa (pequeno tamanho de cristal) da zeólita ou em posições catiônicas, talvez nos canais monodimensionais de maior abertura. No entanto, o perfil de redução observado foge ao comportamento apresentado para as outras amostras preparadas por troca iônica, tornando difícil qualquer conclusão.

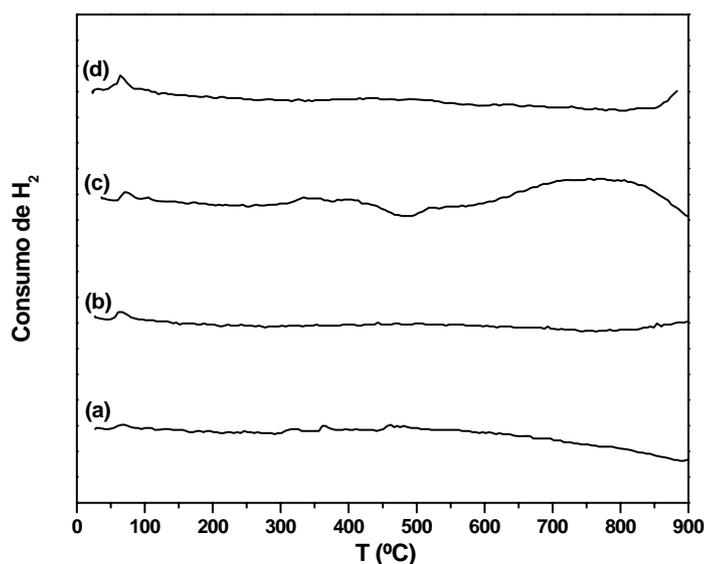


Figura V.10 - Curvas de RTP para as zeólitas base com teores mássicos de 2% de cobalto: (a) Co-HU 2%, (b) Co-HB 2%, (c) Co-HM 2% e (d) Co-HZ 2%.

Na Figura V.11 estão apresentados os perfis de redução para as zeólitas com SAR diferentes, impregnadas com 10% (m/m) de cobalto. Observa-se que todas as amostras apresentam picos de redução em cerca de 350 °C e 400-450 °C, que poderiam ser atribuídos ao processo de redução $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ das partículas presentes na superfície externa da zeólita. Pode-se observar, também, que a amostra Co/HZ# 10% (curva a), apresentou um pico de redução largo e pouco intenso em aproximadamente 650 °C. Este

pico poderia ser atribuído à redução de pequenas partículas de óxido de cobalto localizadas preferencialmente na superfície externa da zeólita. A amostra Co/HM# 10% apresentou um pico largo e um pouco mais intenso em 850 °C, que pode ser devido à redução do cobalto presente nos canais zeolíticos ou na forma catiônica.

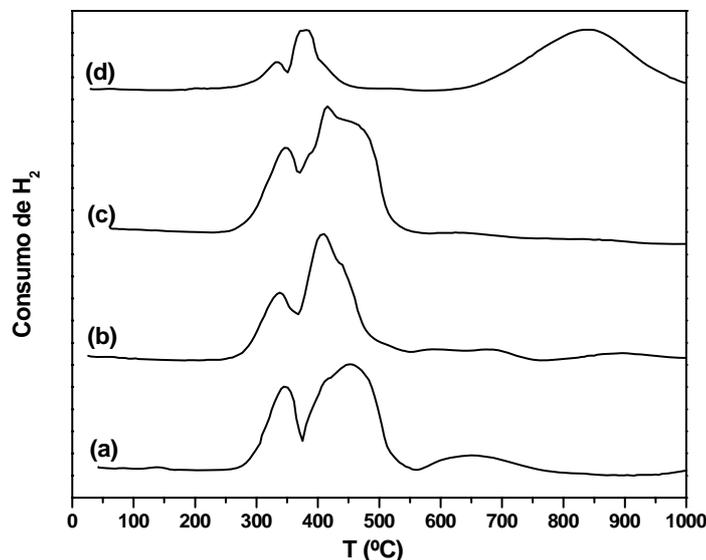


Figura V.11 - Curvas de RTP para as zeólitas com SAR diferentes das zeólitas base com teores mássicos de 10% de cobalto: (a) Co/HZ# 10%, (b) Co/HB# 10%, (c) Co/HU# 10% e (d) Co/HM# 10%.

V.5. Avaliação Catalítica

Os testes reacionais foram conduzidos em uma unidade de catálise combinatorial disponível no CENPES. Esta unidade conta com 16 reatores, sendo que um reator foi utilizado para o teste em “branco” (α -alumina) e um outro com uma amostra padrão de 0,4% (m/m) Ru - 23,6% (m/m) Co/ Al_2O_3 , com o objetivo de comparação do desempenho catalítico frente à Síntese de Fischer-Tropsch. Na Tabela V.11 são apresentados os reatores e a amostra correspondente ensaiada, para facilitar a compreensão.

Para a realização dos cálculos iniciais de fluxo gasoso e porcentagem de CO, CO₂ e H₂ no efluente foram consideradas apenas as amostras retiradas entre 70 e 120 horas de reação, pois nas primeiras horas houve uma grande diferença de fluxo inicial dos reatores. No intervalo considerado, foi tomada a média aritmética dos valores obtidos nas análises e dos parâmetros de operação do reator, os quais foram utilizados na avaliação do desempenho dos catalisadores, conforme descrito na seção IV.6. Desta forma, foram

calculados os valores da velocidade espacial horária do gás para cada reator (GSVH), que foi de 1287 h^{-1} .

Tabela V.11 - Números dos Reatores e as amostras correspondentes.

Reator	Amostra
1	Ru-Co/ Al_2O_3
2	Co/HB 10%
3	Co/HB2' 10%
4	Co-HB 2%
5	Co/HM 10%
6	Co/HM2' 10%
7	Co-HM 2%
8	Co/HU 10%
9	“Branco” ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
10	Co-HU 2%
11	Co/HZ 10%
12	Co-HZ 2%
13	Co/HB# 10%
14	Co/HU# 10%
15	Co/HZ# 10%
16	Co/HM# 10%

Os valores de conversão global de CO para cada amostra testada estão apresentados na Figura V.12. Pode-se verificar que a maioria dos catalisadores apresentou valores de conversão global de CO mais altos, ou pelo menos próximos, ao que foi apresentado pelo catalisador padrão Ru-Co/Alumina (reator 1). Porém, vale destacar que durante a Síntese de Fischer-Tropsch o reator 12, contendo a amostra Co/HB# 10%, apresentou um vazamento em uma das conexões que ligam o reator ao vaso separador causando, aparentemente, uma perda de produto. Além disso, os reatores 3 e 4, contendo as amostras Co/HB2' 10% e Co-HB 2%, respectivamente, apresentaram vazamentos nos próprios reatores, cujos valores de conversões também podem ter sido prejudicados durante o teste. Portanto, a análise do desempenho destas amostras deve ser feita com ressalvas.

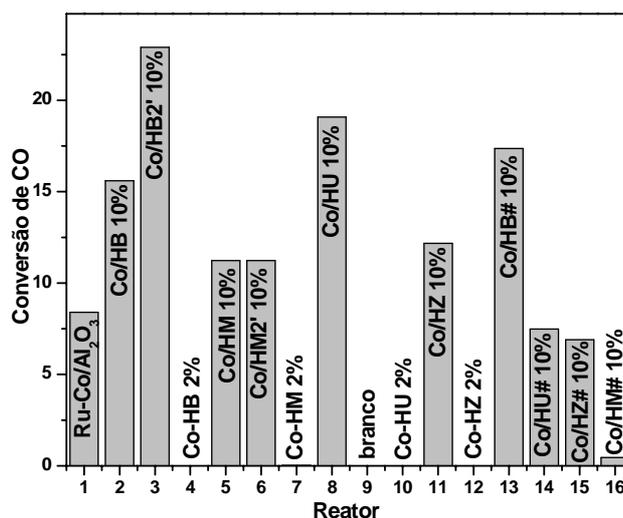


Figura V.12 – Conversões de CO para cada catalisador testado.

Pode-se verificar na Figura V.12 que as amostras contendo 2% (m/m) de cobalto (reatores 4, 7, 10 e 12), incorporado por troca iônica, não foram capazes, praticamente, de converter CO a hidrocarbonetos. Este desempenho está de acordo com os perfis de redução apresentados por estas amostras, que indicaram, conforme discutido anteriormente, que a redução do cobalto só é possível a temperaturas elevadas, maiores do que a temperatura de 365 °C utilizada no processo de ativação de todos os catalisadores. Por outro lado, é possível verificar, ainda, que as amostras contendo 10% (m/m) de Co e que apresentam sistemas de canais tridimensionais e, também, porosidade secundária gerada pelo processo de desaluminização da rede, zeólitas Beta e USY, apresentaram as maiores conversões globais de CO, destacando a influência da estrutura no desempenho do catalisador. Neste sentido, as zeólitas Mordenita, com microporos grandes e canais monodimensionais, e a zeólita ZSM-5, contendo microporos médios, apresentaram os menores valores de conversão de CO. Em relação à Mordenita, a geração de porosidade secundária (reator 6) não afetou o nível de conversão do catalisador, independentemente do diâmetro médio de cristalito de Co nestas amostras. Por outro lado, a zeólita ZSM-5, cujas partículas de Co encontram-se preferencialmente na superfície externa da zeólita, conforme discutido anteriormente, apresentou um nível de conversão de CO menor com o aumento do tamanho médio dos cristalitos de Co.

Na Figura V.13, estão apresentadas as atividades, calculadas com base na massa de cobalto presente no leito catalítico, para cada amostra estudada. Novamente, é possível verificar que as amostras contendo 10% (m/m) de Co apresentaram valores maiores, ou pelo menos próximos, que o catalisador padrão de Co/Alumina promovido com rutênio.

Apenas as amostras com teor 2% (m/m) praticamente não apresentaram atividade para Síntese de Fischer-Tropsch. Estes resultados estão coerentes com o trabalho de TANG et al. (2003), que verificaram que as amostras preparadas por troca iônica, sem uma etapa de precipitação do Co com NaOH, não apresentavam valores significativos de conversão e, conseqüentemente, de atividade, pois as espécies de cobalto presentes (cátions metálicos) estão fortemente ligadas ao suporte e não podem ser reduzidas em temperaturas menores que 800 °C.

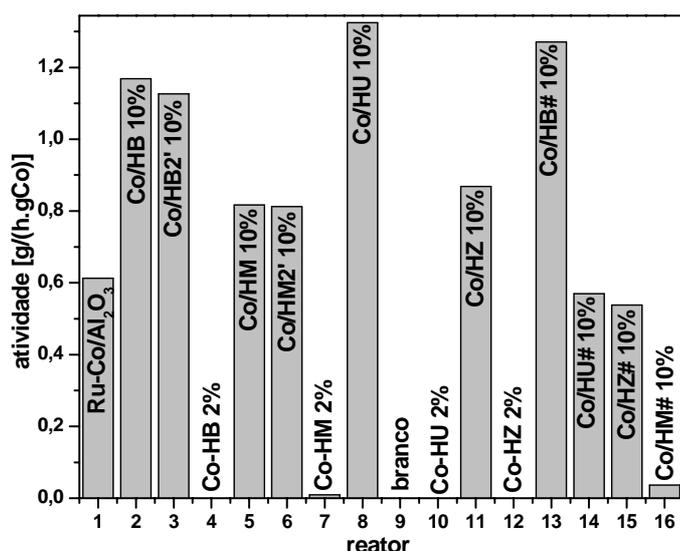


Figura V.13 - Atividade para cada catalisador testado.

De uma maneira geral, as maiores atividades, entre os catalisadores com teores 10% (m/m) de cobalto, foram atingidas pelas zeólitas USY e H-Beta, assim como foi observado para a conversão global de CO.

A relação entre atividade e o diâmetro médio dos cristalitos para as amostras contendo 10% (m/m) de Co é mostrada na Figura V.14. Pode-se observar, de maneira geral, que há uma tendência de diminuição da atividade com o aumento do diâmetro médio de cristalitos de cobalto, como observado anteriormente por TANG et al. (2004), que mostraram que partículas menores são mais ativas frente à Síntese de Fischer-Tropsch. Estas observações também estão de acordo com o trabalho de BEZEMER et al. (2006), que sintetizaram catalisadores de cobalto suportado em nanofibras de carbono, com tamanho de partículas entre 2,6 e 27 nm.

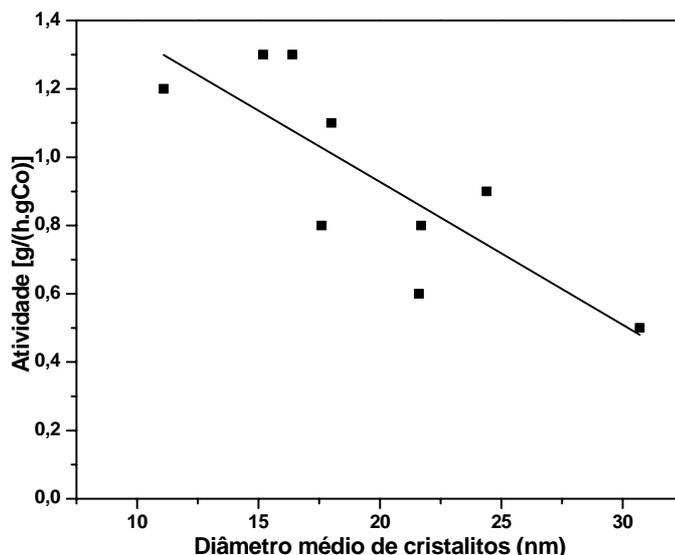


Figura V.14 – Relação entre a atividade e o diâmetro médio de cristalitos, determinado por DRX.

A relação entre o tamanho de partículas de cobalto e os valores de atividade catalítica observados por BEZEMER et al. (2006) está apresentada na Figura V.15. Verifica-se que a atividade catalítica aumenta com o diâmetro de partículas até alcançar um valor máximo para o diâmetro de 6 nm. Segundo os autores, nesta faixa de diâmetros as partículas sofrem oxidação nas condições de reação. Para diâmetros de partícula maiores do que 6 nm a atividade catalítica diminui. De fato, comparando-se as Figuras V.14 e V.15, observa-se uma coerência no comportamento apresentado pelos catalisadores zeolíticos estudados com os resultados alcançados por BEZEMER et al. (2006).

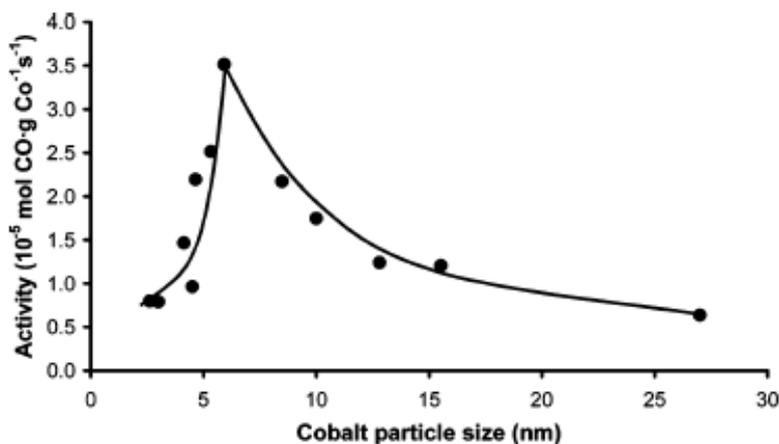


Figura V.15 – A influência do tamanho da partícula de cobalto na atividade normalizada para o teor de cobalto (220 °C, H₂/CO=2, 1 bar) (BERZEMER et al., 2006).

O rendimento a produtos de Síntese de Fischer-Tropsch foi dividido em rendimento a hidrocarbonetos gasosos (C_1 - C_{12}) e rendimento a hidrocarbonetos líquidos (C_{13+}). A Figura V.16 apresenta o rendimento a produtos da SFT para todas as amostras testadas. Pode-se verificar que todos os catalisadores apresentaram um rendimento muito maior a hidrocarbonetos gasosos. Verifica-se, ainda, que todas as amostras contendo 10% (m/m) de Co mostraram um rendimento a hidrocarbonetos gasosos maior que o catalisador padrão, com exceção à amostra Co/HM# 10% (reator 16). No entanto, a razão hidrocarbonetos líquidos/hidrocarbonetos gasosos foi menor do que a apresentada pelo catalisador padrão para todas as amostras testadas. Apenas as amostras Co/HB2' 10% (reator 3), Co/HU 10% (reator 8) e Co/HB# 10% (reator 13) apresentaram um rendimento, que pode ser mencionado, a hidrocarbonetos líquidos. Entretanto, é possível destacar a zeólita Co/HU 10% , que mostrou um rendimento a líquidos próximo ao do catalisador padrão. Aparenta, então, que a produção de hidrocarbonetos de cadeia mais longa está relacionada, nestas amostras, ao sistema tridimensional de canais e presença de porosidade secundária, que favorecem o crescimento da cadeia na SFT.

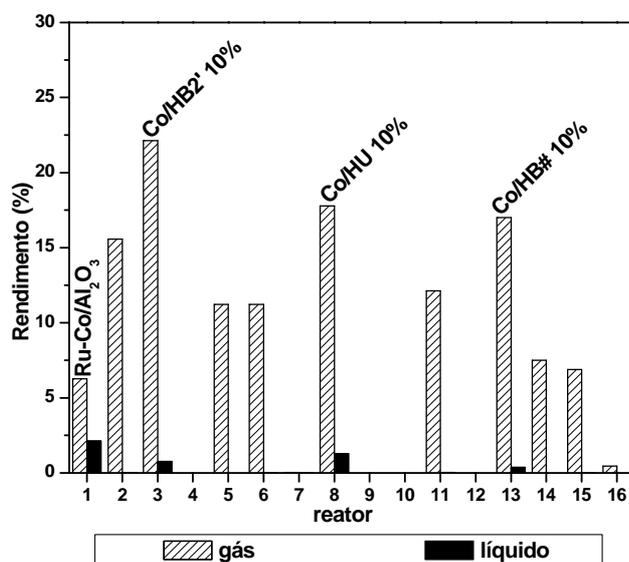


Figura V.16 – Rendimento a hidrocarbonetos gasosos (C_1 - C_{12}) e rendimento a hidrocarbonetos líquidos (C_{13+}), para cada catalisador testado.

Cabe lembrar que houve com o reator 3 (amostra Co/HB2' 10%) uma perda da fração líquida devido a vazamento que poderia ter levado a um rendimento a hidrocarbonetos líquidos maior do que foi observado.

Na Figura V.17 estão mostrados os valores de seletividades a produtos da SFT para cada amostra avaliada. Os produtos foram divididos nas faixas de CH₄ (metano), C₂-C₄, C₅-C₉ e C₁₀-C₂₀. Cabe ressaltar que, para todas as amostras, os produtos com cadeia maior que C₁₇ não foram detectados pelas análises de cromatografia em fase gasosa e, também, não foi observado o aparecimento de CO₂ nos produtos de reação.

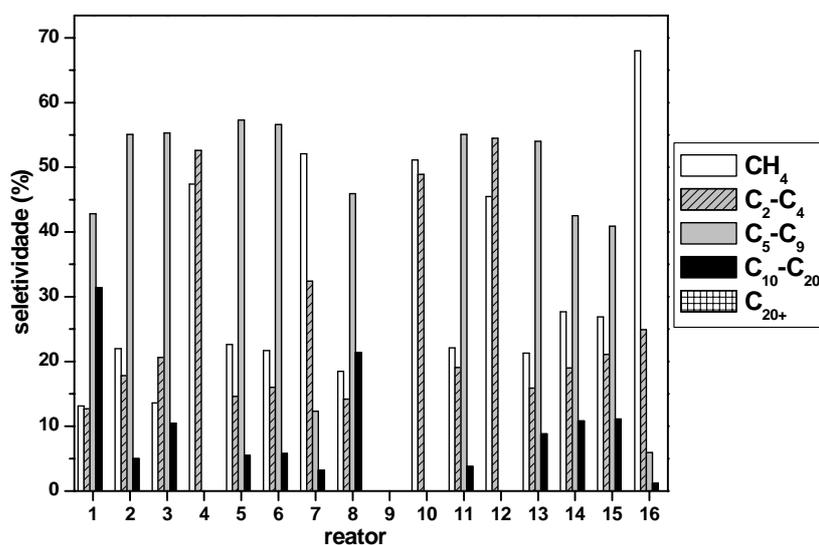


Figura V.17 – Distribuição de produtos para a SFT para todas as amostras estudadas.

Desta forma, é possível analisar a distribuição de produtos de SFT para cada amostra estudada. Para a amostra padrão, observa-se que a distribuição de produtos é dominada pelos hidrocarbonetos na faixa C₅-C₉, sendo também significativa a contribuição dos produtos mais pesados na faixa C₁₀-C₂₀. Os hidrocarbonetos leves (C₂-C₄) e metano aparecem praticamente na mesma proporção e menor dos que os hidrocarbonetos mais pesados. Fica claro, então, que a fração de pesados é maximizada para este catalisador padrão. Distribuição de produtos de reação semelhante à mostrada pelo catalisador padrão poder ser observada para a amostra Co/HU 10% (reator 8), com uma contribuição ligeiramente menor da fração C₁₀-C₂₀. Como comentado anteriormente, a maior acessibilidade aos sítios catalíticos devido à presença de porosidade secundária e a presença de cavidades e sistemas de canais tridimensionais com microporos grandes favorece a formação de cadeias maiores. Segundo TANG et al. (2003), a supercavidade da zeólita Y pode melhorar a re-adsorção das α -olefinas, promovendo reações secundárias e aumentando a probabilidade de formar hidrocarbonetos pesados. De fato, a zeólita Co/HB2' 10% (reator 3), que apresenta sistema tridimensional, com microporos grandes, e

porosidade secundária devido à desaluminização da rede, mostrou uma distribuição de produtos próxima àquela exibida pela USY, confirmando que as maiores acessibilidades aos sítios catalíticos e espaço interno, favorecem a formação de hidrocarbonetos de cadeia mais longa. A amostra Co/HB 10% (reator 2), que não apresenta porosidade secundária, como a amostra Co/HB2' 10% (reator 3), apresentou uma contribuição menor da fração C₁₀-C₂₀.

Na Figura V.17, pode-se verificar também que no caso de zeólitas com sistema monodimensional de poros (Co/HM 10%) a geração de porosidade secundária (Co/HM2' 10%) não afetou a seletividade a produtos de reação, a qual mostrou uma predominância de hidrocarbonetos na faixa C₅-C₉ e seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa C₁₀-C₂₀ em torno de 5,5%. Para as amostras de ZSM-5 contendo 10% (m/m) de Co, aparenta que a diminuição da razão Si/Al está favorecendo a formação de hidrocarbonetos na faixa C₁₀-C₂₀, independentemente do maior diâmetro médio de cristalitos de Co.

Estes resultados podem indicar uma concordância com o mecanismo de inserção de CO, mostrado no Capítulo II. Como pôde ser observado na Figura II.3, a contribuição do próton na etapa de terminação da formação dos produtos da Síntese de Fischer-Tropsch é importante. A acidez de Brønsted presente no material zeolítico poderia, então, contribuir para a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa, o que corrobora com os resultados apresentados anteriormente.

Por fim, pode-se verificar que as amostras que mostraram conversões globais de CO desprezíveis (Co-HB 2%, Co-HM 2%, Co-HU 2%, Co-HZ 2%) ou muito baixas (Co/HM# 10%) apresentaram, de forma coerente, uma distribuição de produtos com predominância de hidrocarbonetos leves CH₄ e C₁-C₂, que são produtos primários da SFT.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

No presente trabalho avaliou-se a influência de vários fatores no desempenho de catalisadores de cobalto suportado em zeólitas na Síntese de Fischer-Tropsch. Com isso, pôde-se observar a influência do tipo de zeólita, do método de preparação e teor de Co, além da porosidade e da acidez das zeólitas.

O comportamento de troca iônica de cobalto nas diferentes zeólitas, a 75 °C, foi estudado com sucesso nesta dissertação. As isotermas obtidas experimentalmente foram ajustadas aos modelos de Langmuir, para as zeólitas H-Beta, H-ZSM-5 e H-Mordenita e ao modelo de Freundlich, para a zeólita H-USY. De acordo com o comportamento do gráfico, os teores máximos de cobalto, em massa, que podem ser incorporados por troca iônica nas zeólitas foram 1,96, 2,97, 8,98 e 1,19%, para a H-Beta, H-Mordenita, H-USY e H-ZSM-5, respectivamente.

A estrutura tridimensional da zeólita e baixa razão Si/Al proporcionaram a H-USY uma capacidade maior de troca, enquanto a zeólita H-ZSM-5, que tem a menor abertura de poros, dentre as zeólitas estudadas, apresentou uma menor capacidade de troca. Isto mostra claramente o efeito da estrutura e do teor de alumínio no comportamento da troca iônica de cobalto em zeólitas.

Os modelos de isotermas ajustados descreveram adequadamente o comportamento de troca, pois ao se preparar o catalisador com 2% (m/m) de Co, de acordo com as concentrações das soluções obtidas a partir das isotermas, os valores alcançados foram muito próximos aos previstos pelo modelos.

Em seguida, foram incorporados 10% de cobalto, em massa, nas zeólitas base, nas zeólitas H-Beta e H-Mordenita desaluminizadas e em zeólitas com SAR diferentes das zeólitas base. A análise de espectrometria de absorção atômica confirmou os teores próximos aos desejados.

A análise textural das amostras de partida, obtida por adsorção/dessorção de nitrogênio, indicaram que as amostras HZ e HZ# apresentam morfologias dos cristais diferentes. O comportamento da zeólita H-Beta desaluminizada foi semelhante ao da zeólita de partida, mostrando que processo de desaluminização não foi tão pronunciado, como esperado, e que a estrutura zeolítica foi preservada. Para a H-Mordenita observou-se um efeito mais pronunciado da desaluminização. A concentração do ácido na desaluminização/lixiviação foi alta, proporcionando um ataque mais eficiente ao alumínio da rede zeolítica, gerando porosidade secundária e maior acessibilidade aos canais zeolíticos.

As amostras de H-ZSM-5 e H-Beta contendo teor mássico de 2% de cobalto não apresentaram uma influência significativa no comportamento das isotermas, em relação às zeólitas base, indicando uma possível localização do metal em posições catiônicas dentro dos poros. Este efeito foi mais pronunciado para as amostras de H-Mordenita e H-USY com teores 2% (m/m), provavelmente, porque o metal estaria localizado no sistema pseudo-monodimensional de canais e nas cavidades menos acessíveis, respectivamente.

As análises das amostras com teores 10% (m/m) mostraram que, provavelmente, o metal está presente na superfície externa da zeólita, bloqueando os poros. As amostras de H-USY, Co/HU 10% e Co/HU# 10%, apresentaram comportamentos distintos. A amostra com maior SAR mostrou-se menos sensível a bloqueios, indicando que partículas metálicas estão localizadas nas pequenas e grandes cavidades, além de estarem presentes na superfície externa.

As análises de difração de raios X mostraram que as estruturas foram mantidas após os tratamentos pós-síntese de desaluminização/lixiviação e incorporação do cobalto por troca iônica e impregnação. Os picos relativos ao óxido de cobalto se mostraram alargados, mostrando que as partículas de cobalto apresentam-se nanoestruturadas. O pico atribuído ao Co_3O_4 não foi visível para as amostras contendo teores de 2% (m/m) de cobalto, indicando a presença de partículas de óxido de cobalto muito pequenas (abaixo do limite de detecção da DRX) ou a ausência destas, uma vez que o cobalto poderia estar ocupando apenas posições catiônicas na estrutura zeolítica.

Os perfis de RTP das amostras, obtidos por Redução a Temperatura Programada, mostraram picos entre 300 e 400 °C nas amostras contendo 10% (m/m) de cobalto, relativos à redução do Co_3O_4 . Picos mais largos e menos intensos em temperaturas maiores que 500 °C indicaram a redução de partículas menores de óxido na superfície externa, com forte interação com o suporte, comprovando as medidas de adsorção/dessorção de N_2 . Os picos de redução em temperaturas mais altas foram atribuídos à redução de partículas pequenas localizadas nos poros e cavidades zeolíticas.

As amostras com teores mássicos de 2% mostraram que para a H-USY o metal, presente na forma catiônica, está localizado, principalmente, nas cavidades sodalita e prismas hexagonais, o que não permitiu a redução na faixa de temperatura estudada. As outras amostras mostraram picos largos e pouco intensos relativos, possivelmente, ao cobalto em posições catiônicas mais estáveis.

Na avaliação dos catalisadores frente à Síntese de Fischer-Tropsch, foi observado que as amostras com teores 10% (m/m) apresentaram valores de conversão global de CO mais altos ou próximas aos valores apresentados por um catalisador padrão de Ru-Co/Alumina. As amostras contendo teores 2% (m/m) de cobalto não apresentaram conversão de CO a hidrocarbonetos, o que era previsto face ao comportamento dos perfis de redução.

Relacionando-se os valores de atividade com os diâmetros médios de cristalitos de cobalto, obtidos pela difração de raios X, observa-se uma tendência de diminuição da atividade com o aumento do diâmetro médio dos cristalitos.

Todas as amostras apresentaram um rendimento a hidrocarbonetos gasosos maior do que a líquidos, inclusive a amostra padrão. A amostra Co/HU 10% foi a que apresentou o rendimento a hidrocarbonetos líquidos mais próximo ao da amostra padrão.

Quanto à distribuição de produtos, o catalisador padrão apresentou uma maior contribuição dos hidrocarbonetos na faixa $\text{C}_5\text{-C}_9$, seguida pela contribuição dos hidrocarbonetos na faixa $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$. As amostras testadas que mais se aproximaram deste comportamento foram a Co/HU 10% e Co/HB2' 10%. De forma coerente, as amostras que apresentaram valores de conversão de CO muito baixos ou desprezíveis apresentaram maiores seletividades a produtos leves, como metano e $\text{C}_1\text{-C}_2$.

A maior acessibilidade aos sítios catalíticos, devido à presença de porosidade secundária e a presença de cavidades e sistemas de canais tridimensionais com microporos grandes, favorece a formação de cadeias maiores, além de apresentar valores maiores de conversão global de CO e atividade.

Por fim, pode-se concluir que os catalisadores zeolíticos contendo cobalto apresentam um potencial de aplicação à Síntese de Fischer-Tropsch significativo.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Utilizar um suporte com área superficial elevada e abertura de poros maior, tais como, por exemplo, peneiras moleculares mesoporosas;
- Preparar catalisadores por troca iônica nas zeólitas estudadas, utilizando-se do método de precipitação proposto por TANG et al. (2003), para facilitar a redução e formação de partículas nanoestruturadas nos canais e cavidades da zeólita;
- Estudar teores de cobalto intermediários, tais como 5 ou 7%, a fim de verificar o efeito do teor metálico frente à influência da estrutura zeolítica;
- Utilizar um método de síntese que permita controlar o tamanho das partículas metálicas, de forma que estas sejam pequenas e apresentem alta dispersão, com distribuição estreita de diâmetro de partícula, e possam ser ancoradas dentro dos canais da peneira molecular;
- Dentre os catalisadores que apresentarem um melhor desempenho, variar as condições de reação, tais como GHSV, pressão e temperatura, a fim de otimizar a produção de hidrocarbonetos C_{5+} , preferencialmente C_{10+} ;
- Utilizar promotores que favoreçam a redução do metal, tais como rutênio e platina;
- Desaluminizar outros tipos de zeólitas, para geração de porosidade secundária, e variar os teores de cobalto incorporados para avaliação catalítica, a fim de verificar a influência destas variáveis na produção de hidrocarbonetos ramificados e de cadeia mais longa.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREVAYA, H., 1991, “Development of a stable cobalt-ruthenium Fischer-Tropsch catalyst. Technical Progress”. Report nº 9. 01/10/91-31/12/91.

ARROYO, P. A., 1994, *Alquilação de Isoparafinas sobre Zeólitas de Diferentes Estruturas Desaluminizadas*. Qualificação de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

ARROYO, P. A., 1996, *Alquilação de isobutano com 2-butenos sobre zeólitas modificadas de diferentes estruturas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

BANDEIRA, F. P. M., 2003, “Considerações quanto à expansão da capacidade de refino de petróleo no Brasil, tendo em vista a ampliação das reservas nacionais de gás natural e a possibilidade de ocorrência de mudança tecnológica na área de refino”. Consultoria Legislativa da Câmara do Estado. http://www.camara.gov.br/internet/diretoria/conleg/Estudos/2003_7597.pdf. Consultado em janeiro de 2005.

BARROS, M. A. S. D., 2003, *Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos*. Tese de D.Sc., UEM, Maringá-PR, Brasil.

BAERLOCHER, Ch., MEIER, W. M. e OLSON, D. H., 2001, *Atlas of Zeolite Framework types*, 5th Revised Edition, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association: Elsevier.

- BARTHOLOMEW, C. H., 1991, "New Trends in CO activation", *Stud. In Surf. Sci. and Catalysis*, 64, pp.158.
- BARTHOLOMEW, C. H., 2003, *History of Cobalt Catalyst Design for FTS*, Prepared for presentation at the National Spring Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, New Orleans – USA.
- BECHARA, R., BALLOY, D. e VANHOVE, D., 2001, "Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis". *Applied Catalysis A: General*, 207:343-353.
- BESSELL, S., 1995, "Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, 126, pp. 235-244.
- BEZEMER, G. L., BITTER, J. H., KUIPERS, H. P. C. E., OOSTERBEEK, H., HOLEWIJN, J. E., XU, X., KAPTEIJN, F., DILLEN, A. J., JONG, K. P, 2006, "Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, nº 12, pp. 3956.
- BRECK, D. W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves*. Malabar-FL-USA: Robert E. Krieger Publishing Company.
- CERANIC, T. S. e LUKIC, T. M., 1989, "Maximal Exchange Levels of Some Transition Metal Íons in Sodium Clinoptilolite", *J. Serb. Chem. Soc.*, 54, 9-10, pp. 547-554.
- DRY, M. E., 1990, "The Fischer-Tropsch Process-Commercial Aspects", *Catalysis Today*, v. 6 (3), pp. 183-206.
- DRY, M. E., 2002, "The Fischer-Tropsch process: 1950–2000". *Catalysis Today*, 71, pp. 227–241.
- DRY, M. E., 2004, "Editorial. Present and future applications of the Fischer-Tropsch Process". *Applied Catalysis A: General*, 276, pp. 1-3.

- FERNANDES, L.D., 1992, *Influência de Desaluminizações Cíclicas sobre as propriedades da Mordenita*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- FERNANDES, L. D., 1996, *Estudo sobre Catalisadores Bifuncionais na reação de Hidroisomerização de n-Alcanos e de Etilbenzeno*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- FRYDMAN, A., CASTNER, D. G., CAMPBELL, C. T. e SCHMAL, M. (1999). “Carbon monoxide hydrogenation on Co-Rh/Nb₂O₅ catalysts”. *Journal of Catalysis*, 188:1-13.
- GONÇALVES, G. C., 2001, *Síntese de Terc-Amil Metil Éter (TAME) sobre Zeólitas*. Dissertação de M.Sc., UEM, Maringá – PR, Brasil.
- GUCZI, L. e BAZIN, D., 1999, “Structure and selectivity of metal catalysts: revisiting bimetallic zeolite systems”. *App. Catal. A: General*, 188, pp. 163-174.
- GUCZI, L. e KIRICSI, I., 1999, “Zeolite supported mono- and bimetallic systems: structure and performance as CO hydrogenation catalysts”. *Appl. Catal A: General*, 186, pp. 375-394.
- HASKOURI, J. E., CABRERA, S., GÓMEZ-GARCÍA, C. J., GUILLEM, C., LATORRE, J., BELTRÁN, A., BELTRÁN, D., MARCOS, M. D., AMORÓS, P., 2004, “High Cobalt Content Mesoporous Sílicas”. *Chem. Mater.*, 16, pp. 2805-2813.
- HELFFERICH, F., 1962, *Ion Exchange*. EUA: McGraw-Hill Book Company.
- HINDERMANN, J. P., HUTCHINGS, J. G. e KIENNEMANN, A., 1993, “Mechanistic Aspects of the Formation of Hydrocarbons and Alcohols from Carbon Monoxide Hydrogenation”, *Catal Review-SCI. ENG.*, v.35 (1), pp. 1-127.
- IGLESIA, E., SOLED, S.L., FIATO, R. A., 1993, “Bimetallic synergy in cobalt-ruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts”. *Journal of Catalysis*, 143, pp; 345-368.

- IGLESIA, E., 1997, "Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 161, pp. 59-78.
- JOHNS, M., LANDON, P., ALDERSON, T., HUTCHINGS, G. J., 2001, "Decreased methane formation from the hydrogenation of carbon monoxide using zeolite/cobalt-manganese oxide composite catalysts", *Chem. Commun.*, pp. 2454-2455.
- KESRAOUL-OUKI, S., CHEESEMAN, C. e PERRY, R., 1994, "Natural Zeolite Utilisation in Pollution Control: a Review of Applications to Metal's Effluents", *J. Am. Tech. Biotechnol.*, 59, pp. 121-126.
- KHODAKOV, A. Y., BECHARA, R. e GRIBOVAL-CONSTANT, A., 2003, "Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density". *App. Catal. A: General*, 254, pp. 273-288.
- KHODAKOV, A.Y., GRIBOVAL-CONSTANT, A., BECHARA, R. e ZHOLOBENKO, V. L., 2002, *J. Catal.*, 206, pp. 230-241.
- MARTINELLI, A.L.S., 2005, *Síntese de Fischer-Tropsch em Reator de Leito Fixo utilizando catalisadores de Cobalto*. Qualificação de D.Sc., UEM, Maringá – PR, Brasil.
- MENDES, F.M.T., 2000, *Hidrogenação do CO em catalisadores Cobalto/Nióbia/Alumina*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- MENDES, F. M. T., NORONHA, F. B. e SCHMAL, M., 2003, "Síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores Co/Nb₂O₅/Al₂O₃ por meio da técnica de reação superficial à temperatura programada (TPSR)". In: *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, 329-334.
- MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P., 2001, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 6th ed., New York: McGraw-Hill International Ed.

- NIJS, H. H. e JACOBS, P. A., 1980, "Metal particle size distributions and Fischer-Tropsch selectivity. An extended Schulz-Flory model". *Journal of Catalysis*, 65, pp. 328-334.
- OUKI, S. K. e KAVANNAGH, M., 1997, "Performance of Natural Zeolites for the Treatment of Mixed Metal-Contaminated Effluents", *Waste Management & Research*, 15, pp. 383-394.
- PACE, G. G., RENDÓN, A. M., FUENTES, G. R., 2000, *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 2ª edição, Caracas: EDIT- Editora Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV.
- PÉREZ-ZURITA, M. J., ALVAREZ, J., BARTOLINI, M., RODRIGUEZ, H., LÓPEZ, C. M., CUBEIRO, M. L., GOLDWASSER, M. R. "Uso de Co/Soportes Mesoporos para la Transformación de Gas de Síntesis a Combustible Diesel", In: Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, Vol. 3, pp. 1914-1919, Foz do Iguaçu-PR, 2005.
- RAO, V. U. S. e GORMLEY, R. J., 1990, "Bifunctional Catalysis in Syngas Conversions", *Catal. Today* 6(3), pp. 207-234.
- REINHARDT, A. M. O., 1985, *Síntese de Fischer-Tropsch com Catalisador de Ferro Fundido*, Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis – SC, Brasil.
- REVISTA SUPERINTERESSANTE, fevereiro de 2005, "As refinarias do século 21", Publicidade, Editora Abril, Edição 210, p. 76-77.
- REVISTA PETRO & QUÍMICA., fevereiro de 2004, "GTL: Um esforço para viabilizar as reservas de Gás Natural", Editora Valeté Técnica Comercial Ltda, Edição 257.
- ROFER-DEPOORTER, C. K., 1981, "A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch synthesis". *Chem. Rev.*, 81, pp. 447-474.
- RUPP, M.T.C., 1996, *Utilização de Zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos*, tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

- SACHLER, W. M. H., 1984, In: *Proc. 8th Int. Cong. Catal.*, v.5, pp. 151, Berlin.
- SATTERFIELD, C. N. e HUFF, G. A., 1982, “Carbon number distribution of Fischer-Tropsch products formed on an iron catalyst in a slurry reactor”. *Journal of Catalysis*, 73, pp. 187-197.
- SCHMAL, M., ARANDA, D. A. G., SOARES, R. R., NORONHA, F. B. e FRYDMAN, A., 2000, “A study of the promoting effect of noble metal addition on niobia and niobia alumina catalysts”. *Catalysis Today*, 57:169-176.
- SCHULZ, H., 1999, “Short history and present trends of Fischer-Tropsch Synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 186, pp. 3-12.
- SILVA, R.R.C.M., SCHMAL, M., FRETAY, R. e DALMON, J.A., 1993, "Effect of preparation method on 5%Co/Nb₂O₅ in Fischer-Tropsch synthesis (FTS)", *Catalysis. Today*, 16:361-370.
- SOLED, S. L., IGLESIA, E., FIATO, R. A., BAUMGARTNER, J. E., VROMAN, H e MISEO, S., 2003, “Control of metal dispersion and structure by changes in the solid-state chemistry of supported cobalt Fischer-Tropsch catalyst”. *Topics in Catalysis*, 26:1-4.
- TANG, Q., WANG, Y., ZHANG, Q. e WAN, H., 2003, “Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer-Tropsch synthesis”, *Catal. Commun.* 4 253-258.
- TANG, Q., ZHANG, Q., WANG, P., WANG, Y. e WAN, H., 2004, “Characterizations of Cobalt Oxide nanoparticles within Faujasite Zeolites and the Formation of Metallic Cobalt”, *Chem. Mater.* 16, pp. 1967-1976.
- TREACY, M. M. J. e HIGGINS, J. B., 2001, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4th Revised Edition, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, Elsevier.

VAN DIJK, H. A. J., HOEBINK, J. H. B. J. e SCHOUTEN, J. C., 2001, “Steady-state isotopic transient kinetic analysis of the Fischer-Tropsch synthesis reaction over cobalt-based catalysts”. *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 1211-1219.

ZHANG, J., CHEN, J., REN, J., et al., 2003, “Support effect of Co/Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”. *Fuel*, 82:581-586.

APÊNDICE A***BEA**Beta, Polymorph A SiO₂ FrameworkCHEMICAL COMPOSITION: [Si₆₄O₁₂₈]REFINED COMPOSITION: [Si₆₄O₁₂₈]CRYSTAL DATA: P4₁22 (No. 91) $a = 12.661 \text{ \AA}$ $b = 12.661 \text{ \AA}$ $c = 26.406 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

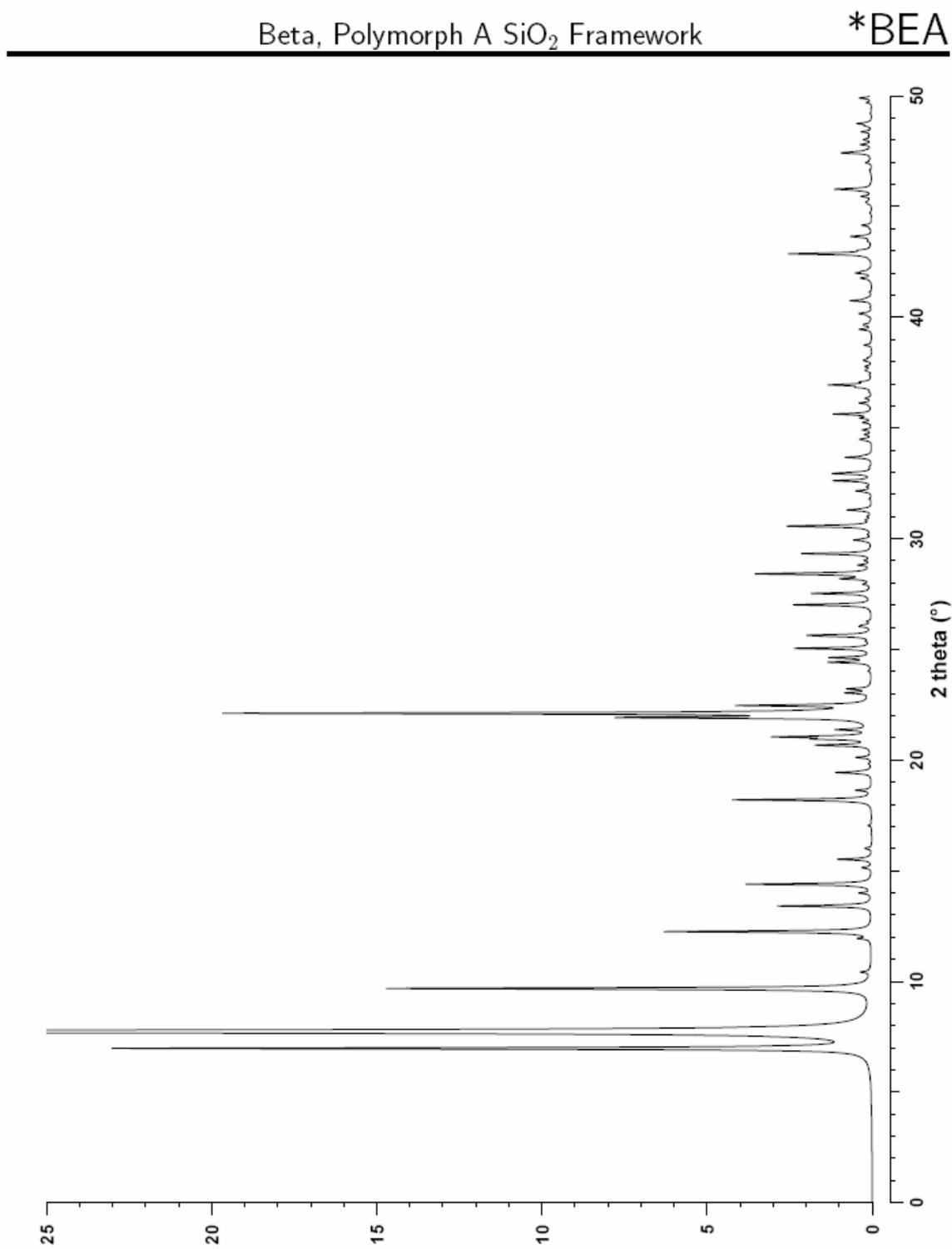
DLS refinement.

REFERENCE: J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier and C. B. deGruyter, *Proc. Roy. Soc. (London)* A420 375–405 (1988).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}
1	0	0	6.98	12.661	4	22.8	3	2	2	26.26	3.394	16	0.1	2	1	10	37.58	2.393	16	0.1
1	0	1	7.74	11.417	8	100.0	0	0	8	27.01	3.301	2	2.4	5	1	3	37.64	2.390	16	0.1
1	0	2	9.68	9.138	8	14.7	2	0	7	27.52	3.241	8	1.8	4	2	6	37.78	2.381	16	0.2
1	1	1	10.43	8.479	8	0.3	1	0	8	27.93	3.194	8	0.2	3	1	9	38.02	2.367	16	0.1
1	1	2	11.94	7.410	8	0.3	4	0	0	28.19	3.165	4	0.9	5	0	4	38.06	2.364	8	0.1
1	0	3	12.25	7.227	8	6.3	4	0	1	28.40	3.143	8	2.9	1	0	11	38.16	2.359	8	0.1
0	0	4	13.41	6.602	2	2.9	2	1	7	28.43	3.139	16	0.5	5	1	4	38.74	2.324	16	0.2
2	0	0	13.99	6.331	4	0.3	2	2	6	28.44	3.138	8	0.6	4	0	8	39.44	2.285	8	0.3
2	0	1	14.39	6.156	8	3.8	3	2	4	28.80	3.100	16	0.4	2	2	10	39.63	2.274	8	0.1
1	0	4	15.14	5.854	8	0.3	4	0	2	29.01	3.078	8	0.2	5	2	3	39.68	2.271	16	0.2
2	0	2	15.52	5.708	8	1.0	3	0	6	29.32	3.046	8	2.1	2	0	11	40.17	2.245	8	0.4
2	1	1	16.01	5.536	16	0.2	3	3	0	29.94	2.984	4	0.5	5	2	4	40.74	2.215	16	0.6
2	1	2	17.04	5.204	16	0.1	2	0	8	30.54	2.927	8	1.0	2	1	11	40.83	2.210	16	0.1
1	0	5	18.20	4.874	8	4.2	3	2	5	30.57	2.924	16	1.9	5	3	1	41.74	2.164	16	0.1
2	1	3	18.63	4.762	16	0.5	4	1	3	30.84	2.899	16	0.1	5	1	6	41.77	2.163	16	0.3
2	0	4	19.43	4.569	8	1.1	2	2	7	31.00	2.885	8	0.1	4	0	9	41.99	2.152	8	0.4
1	1	5	19.51	4.549	8	0.1	1	0	9	31.29	2.858	8	0.7	5	2	5	42.07	2.148	16	0.2
2	2	1	20.12	4.413	8	0.5	4	1	4	32.15	2.784	16	0.5	3	2	10	42.85	2.110	16	0.3
2	1	4	20.67	4.298	16	1.7	4	2	2	32.34	2.768	16	0.1	6	0	0	42.86	2.110	4	2.1
2	2	2	20.95	4.239	8	1.4	3	1	7	32.61	2.746	16	1.1	5	3	3	42.90	2.108	16	0.2
3	0	0	21.05	4.220	4	2.8	3	3	4	32.94	2.719	8	1.1	5	0	7	43.02	2.102	8	0.3
1	0	6	21.37	4.157	8	1.0	4	0	5	32.99	2.715	8	0.2	6	1	1	43.62	2.075	16	0.2
2	0	5	21.92	4.055	8	6.9	2	0	9	33.67	2.662	8	0.8	5	2	6	43.65	2.074	16	0.4
3	0	2	22.11	4.020	8	19.2	4	1	5	33.76	2.655	16	0.1	2	1	12	44.15	2.051	16	0.3
3	1	0	22.20	4.004	8	0.7	2	1	9	34.43	2.605	16	0.1	1	0	13	45.21	2.006	8	0.1
2	2	3	22.28	3.990	8	0.3	4	2	4	34.47	2.602	16	0.1	5	2	7	45.46	1.995	16	0.2
3	1	1	22.46	3.959	16	3.7	3	0	8	34.50	2.600	8	0.2	5	1	8	45.72	1.984	16	0.2
1	1	6	22.51	3.950	8	0.4	1	0	10	34.70	2.585	8	0.2	3	2	11	45.78	1.982	16	1.1
2	1	5	23.03	3.862	16	0.7	3	2	7	34.91	2.570	16	0.3	2	0	13	46.98	1.934	8	0.2
3	1	2	23.21	3.831	16	0.7	3	1	8	35.24	2.547	16	0.3	5	0	9	47.42	1.917	8	0.9
3	1	3	24.42	3.644	16	1.3	5	0	0	35.45	2.532	4	0.2	5	2	8	47.48	1.915	16	0.2
1	0	7	24.62	3.615	8	1.0	4	3	1	35.62	2.521	16	0.7	6	0	6	47.80	1.903	8	0.3
2	0	6	24.64	3.614	8	0.3	5	0	1	35.62	2.521	8	0.4	5	1	9	48.00	1.895	16	0.1
3	0	4	25.04	3.556	8	2.3	4	3	2	36.12	2.487	16	0.3	5	4	4	48.03	1.894	16	0.2
3	2	0	25.36	3.512	8	0.1	5	1	1	36.34	2.472	16	0.2	5	3	7	48.37	1.882	16	0.3
3	2	1	25.59	3.481	16	0.8	5	1	2	36.83	2.440	16	0.4	6	2	5	48.64	1.872	16	0.2
2	1	6	25.64	3.475	16	1.6	4	3	3	36.94	2.434	16	0.7	6	3	2	48.74	1.868	16	0.4
3	1	4	26.03	3.423	16	0.3	5	0	3	36.94	2.434	8	0.6	5	2	9	49.69	1.835	16	0.2
2	2	5	26.09	3.415	8	0.2	4	0	7	37.08	2.425	8	0.3	5	0	10	49.90	1.828	8	0.4

Zeolite beta and its mineral analog tschernichite are intergrown materials and *BEA represents the framework of a hypothetical end member. Simulated powder patterns for intergrown variants are presented later in this book.

A.I - Picos característicos da Zeólita Beta (TREACY e HIGGINS, 2001).



A.II - Difratoograma padrão da Zeólita Beta (TREACY e HIGGINS, 2001).

FAU

Ultrastable Y, Dehydrated Dealuminated

CHEMICAL COMPOSITION: $[\text{H}_{18.9}] [\text{Si}_{173.1}\text{Al}_{18.9}\text{O}_{384}]$

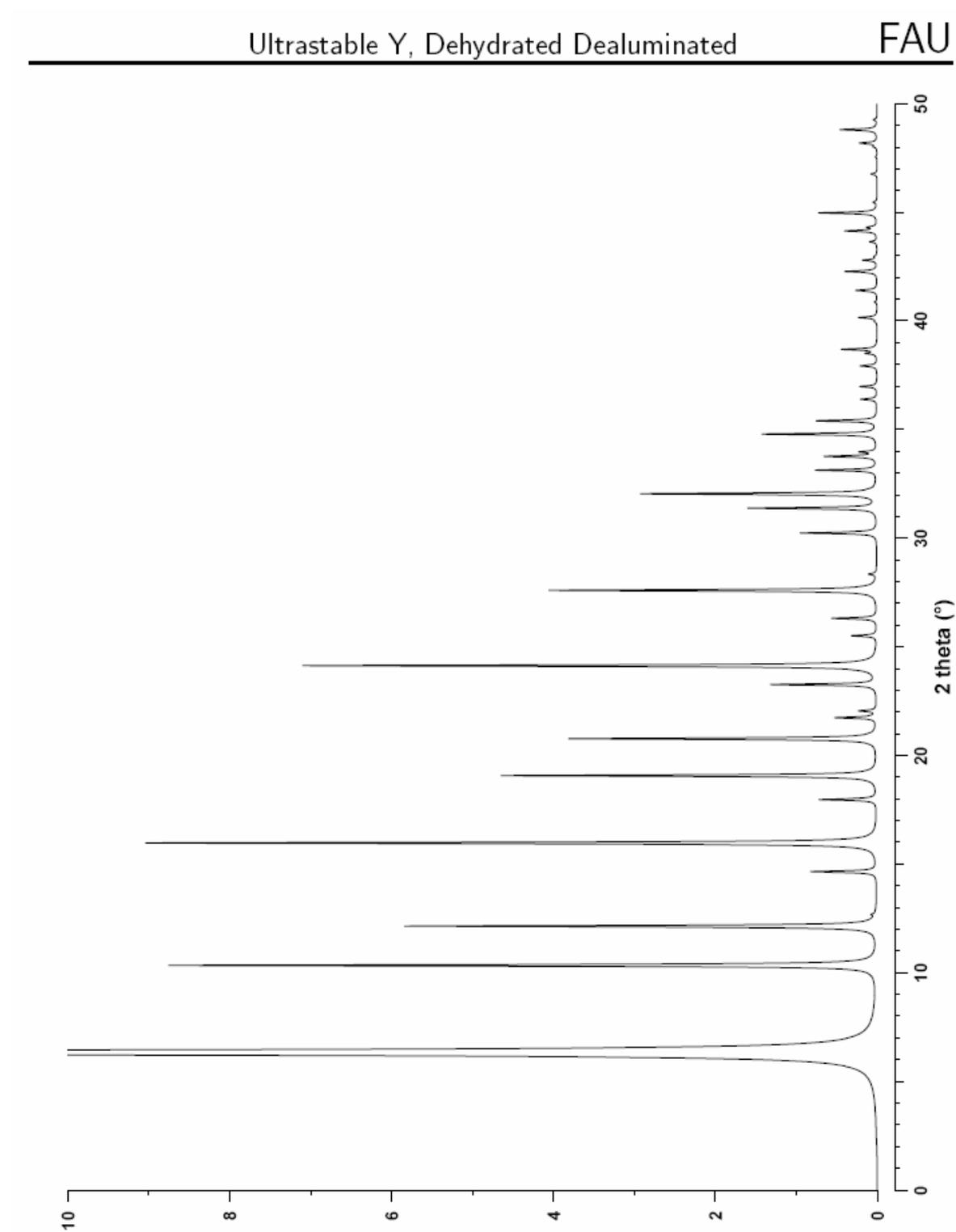
REFINED COMPOSITION: $[\text{Al}_{5.6}\text{O}_{22.4}] [\text{Si}_{175.7}\text{Al}_{16.3}\text{O}_{384}]$

CRYSTAL DATA: $Fd\bar{3}m$ (No. 227) origin at centre ($\bar{3}m$)
 $a = 24.188 \text{ \AA}$ $b = 24.188 \text{ \AA}$ $c = 24.188 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 Neutron Rietveld refinement, $R_{\text{wp}} = 0.1041$, $R_{\text{I}} = 0.0561$

REFERENCE: J. B. Parise, D. R. Corbin, L. Abrams and D. E. Cox,
*Acta Cryst. C*40 1493–1497 (1984).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}
1	1	1	6.33	13.965	8	100.0	5	5	1	26.31	3.387	24	0.5	8	6	2	37.93	2.372	48	0.2
2	2	0	10.34	8.552	12	8.7	6	4	2	27.60	3.232	48	4.1	9	5	1	38.50	2.338	48	0.1
3	1	1	12.14	7.293	24	5.8	7	3	3	30.24	2.955	24	0.9	6	6	6	38.69	2.327	8	0.4
4	0	0	14.65	6.047	6	0.8	8	2	2	31.38	2.851	24	0.5	8	6	4	40.15	2.246	48	0.2
3	3	1	15.97	5.549	24	9.0	6	6	0	31.38	2.851	12	1.1	11	1	1	41.40	2.181	24	0.2
4	2	2	17.97	4.937	24	0.7	7	5	1	32.04	2.793	48	0.4	8	8	0	42.27	2.138	12	0.4
5	1	1	19.07	4.655	24	4.4	5	5	5	32.04	2.793	8	2.5	9	7	3	44.14	2.052	48	0.2
3	3	3	19.07	4.655	8	0.3	8	4	0	33.13	2.704	24	0.8	11	3	3	44.14	2.052	24	0.2
4	4	0	20.77	4.276	12	3.8	7	5	3	33.76	2.655	48	0.6	10	6	2	44.31	2.044	48	0.1
5	3	1	21.74	4.089	48	0.5	8	4	2	33.97	2.639	48	0.2	8	8	4	44.97	2.016	24	0.5
4	4	2	22.05	4.031	24	0.2	6	6	4	34.79	2.578	24	1.4	12	0	0	44.97	2.016	6	0.2
6	2	0	23.26	3.824	24	1.3	9	3	1	35.40	2.536	48	0.7	8	8	6	48.18	1.889	24	0.2
5	3	3	24.13	3.689	24	7.1	8	4	4	36.39	2.469	24	0.2	10	8	2	48.80	1.866	48	0.5
4	4	4	25.51	3.491	8	0.3	7	5	5	36.98	2.431	24	0.2							

A.III - Picos Característicos da Zeólita H-USY (TREACY e HIGGINS, 2001).



A.IV - Difractograma Padrão da Zeólita H-USY (TREACY e HIGGINS, 2001).

MFI ZSM-5, Calcined

CHEMICAL COMPOSITION: $[H_{0.32}][Si_{95.68}Al_{0.32}O_{192}]$

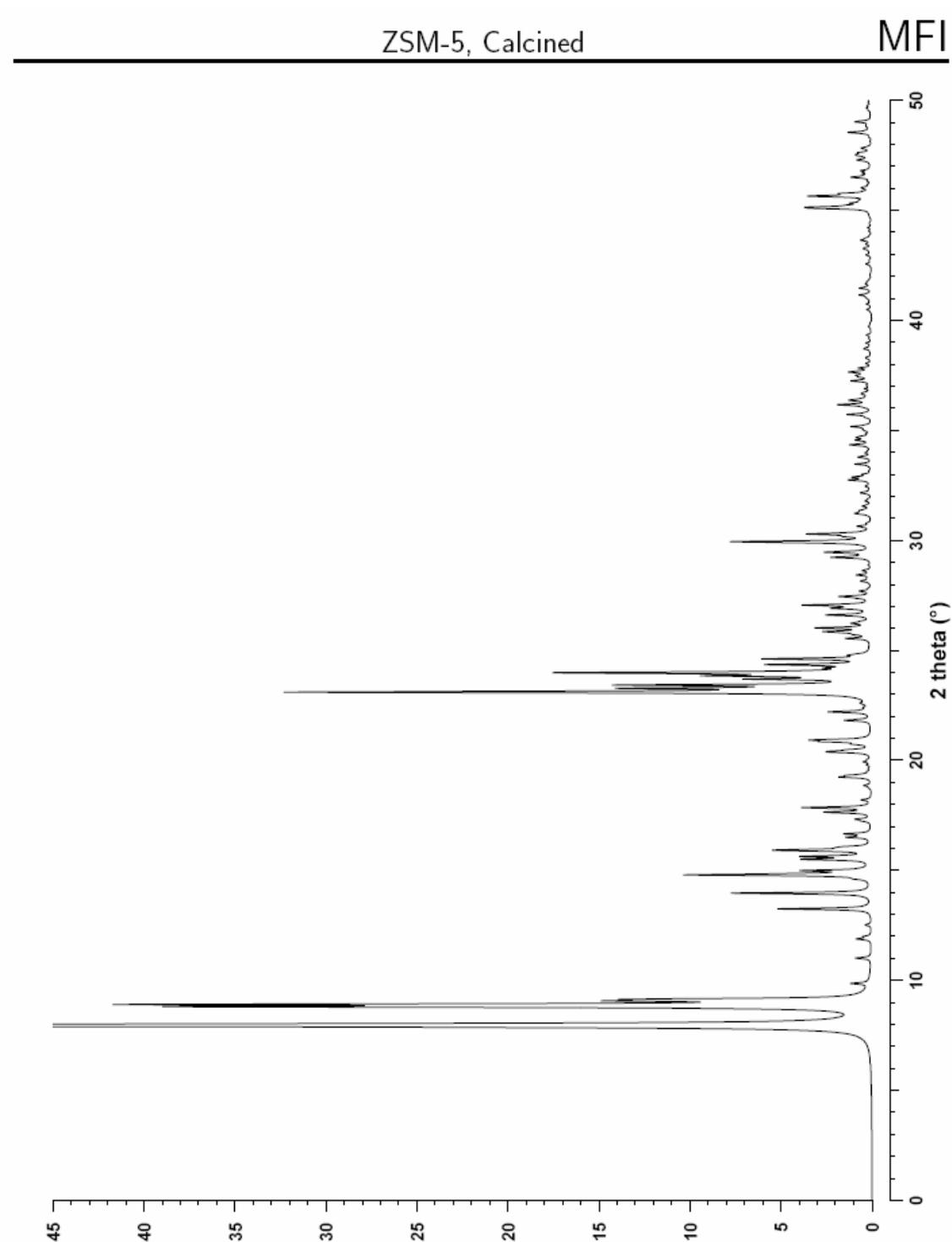
REFINED COMPOSITION: $[Si_{96}O_{192}]$

CRYSTAL DATA: $P1\ 2_1/n\ 1$ (No. 14) unique axis b, cell choice 2
 $a = 19.879\ \text{Å}$ $b = 20.107\ \text{Å}$ $c = 13.369\ \text{Å}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.045$

REFERENCE: H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum,
Zeolites 10 235–242 (1990).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}
-1	0	1	7.93	11.153	2	37.1	-5	0	1	23.27	3.823	2	16.1	5	4	2	31.78	2.816	4	0.4
0	1	1	7.94	11.132	4	100.0	5	0	1	23.42	3.798	2	18.2	-7	0	1	32.15	2.784	2	0.7
1	0	1	8.01	11.033	2	31.9	-5	1	1	23.69	3.756	4	8.1	-3	6	2	32.74	2.735	4	1.6
0	2	0	8.80	10.054	2	47.8	5	1	1	23.84	3.732	4	10.4	3	6	2	32.87	2.724	4	1.2
2	0	0	8.90	9.939	2	51.6	-3	0	3	23.93	3.718	2	1.4	3	3	4	32.99	2.715	4	0.4
-1	1	1	9.07	9.753	4	13.9	0	3	3	23.98	3.711	4	23.0	0	6	3	33.46	2.678	4	1.3
1	1	1	9.14	9.673	4	14.1	5	2	0	24.07	3.697	4	0.9	-1	0	5	33.77	2.654	2	0.9
1	2	0	9.86	8.971	4	1.4	3	0	3	24.20	3.678	2	2.1	0	7	2	33.97	2.639	4	0.4
0	2	1	11.01	8.035	4	1.2	-3	1	3	24.35	3.656	4	7.6	-5	5	2	34.34	2.612	4	1.6
-2	1	1	11.88	7.450	4	1.1	3	1	3	24.61	3.618	4	8.2	5	5	2	34.55	2.596	4	1.1
2	1	1	11.99	7.378	4	0.6	-2	5	1	24.77	3.595	4	1.0	-3	7	1	34.66	2.588	4	0.9
2	2	0	12.52	7.068	4	0.5	2	5	1	24.82	3.587	4	0.5	-5	1	4	35.16	2.552	4	0.6
0	0	2	13.25	6.684	2	7.3	-2	3	3	25.54	3.488	4	1.5	-1	5	4	35.17	2.552	4	0.9
0	1	2	13.96	6.343	4	11.0	-3	2	3	25.54	3.487	4	0.4	0	8	0	35.72	2.513	2	1.6
-1	1	2	14.61	6.062	4	0.7	2	3	3	25.71	3.465	4	0.9	8	0	0	36.15	2.485	2	1.1
0	3	1	14.79	5.991	4	13.7	3	2	3	25.79	3.454	4	1.0	0	3	5	36.17	2.483	4	1.4
-3	0	1	14.85	5.964	2	2.7	-3	4	2	25.85	3.446	4	3.1	7	4	0	36.34	2.472	4	0.7
3	0	1	14.99	5.909	2	4.9	3	4	2	26.02	3.425	4	4.1	-3	1	5	36.36	2.471	4	0.6
-3	1	1	15.50	5.718	4	5.0	-1	5	2	26.22	3.399	4	1.2	3	0	5	36.38	2.469	2	0.4
3	1	1	15.63	5.669	4	5.0	-5	1	2	26.32	3.385	4	0.4	2	8	0	36.89	2.437	4	0.4
-2	0	2	15.89	5.577	2	2.0	5	1	2	26.59	3.352	4	0.7	0	7	3	37.24	2.414	4	1.3
0	2	2	15.92	5.566	4	6.1	0	6	0	26.60	3.351	2	2.8	-5	3	4	37.44	2.402	4	0.5
3	2	0	16.02	5.532	4	1.3	6	0	0	26.91	3.313	2	2.7	-5	6	2	37.50	2.399	4	0.8
2	0	2	16.07	5.517	2	1.4	0	1	4	27.05	3.297	4	5.1	-7	1	3	37.63	2.390	4	0.9
-2	1	2	16.50	5.374	4	1.5	-1	1	4	27.37	3.258	4	0.6	3	5	4	37.65	2.389	4	0.7
2	1	2	16.66	5.320	4	2.0	0	6	1	27.44	3.251	4	1.1	5	3	4	37.83	2.378	4	0.9
-2	3	1	17.24	5.143	4	0.6	-5	2	2	27.44	3.250	4	0.8	-7	4	2	38.70	2.327	4	0.4
2	3	1	17.32	5.119	4	1.1	5	2	2	27.70	3.220	4	0.7	8	4	1	41.15	2.193	4	0.4
0	4	0	17.64	5.027	2	3.6	0	2	4	28.14	3.171	4	0.6	0	7	4	41.45	2.178	4	0.7
4	0	0	17.85	4.969	2	5.4	-2	1	4	28.42	3.140	4	1.1	0	10	0	45.09	2.011	2	3.2
1	4	0	18.20	4.873	4	0.7	2	1	4	28.62	3.118	4	0.4	0	8	4	45.14	2.009	4	3.4
0	4	1	18.86	4.705	4	0.6	-5	3	2	29.22	3.057	4	3.0	-8	0	4	45.22	2.005	2	0.9
-1	3	2	19.24	4.613	4	2.2	5	3	2	29.46	3.032	4	3.3	-8	4	3	45.32	2.001	4	1.1
1	3	2	19.31	4.596	4	1.5	3	6	0	29.88	2.990	4	0.7	10	0	0	45.64	1.988	2	4.6
-1	0	3	20.37	4.359	2	2.2	0	5	3	29.93	2.985	4	6.6	8	4	3	45.73	1.984	4	0.8
0	1	3	20.41	4.350	4	1.9	-5	0	3	29.94	2.984	2	4.0	8	0	4	45.76	1.983	2	1.4
1	0	3	20.48	4.337	2	1.3	-1	3	4	30.17	2.962	4	0.8	-3	4	6	46.50	1.953	4	1.4
-3	2	2	20.74	4.282	4	0.8	1	6	2	30.19	2.960	4	0.4	8	2	4	46.69	1.945	4	0.5
-2	4	1	20.85	4.259	4	2.6	-5	1	3	30.28	2.952	4	2.6	3	4	6	46.80	1.941	4	0.8
2	4	1	20.92	4.246	4	3.4	5	0	3	30.30	2.949	2	1.9	-5	8	3	47.28	1.922	4	0.8
3	2	2	20.94	4.242	4	0.7	5	1	3	30.64	2.918	4	0.9	-3	9	3	47.48	1.915	4	0.6
0	2	3	21.82	4.074	4	2.1	-2	5	3	31.21	2.865	4	1.0	5	8	3	47.53	1.913	4	0.6
3	4	0	22.20	4.005	4	2.8	-5	2	3	31.27	2.861	4	0.4	3	9	3	47.62	1.909	4	0.8
0	5	1	23.10	3.851	4	44.7	2	5	3	31.35	2.853	4	0.6	-5	3	6	48.54	1.875	4	1.4
3	3	2	23.19	3.836	4	1.0	-5	4	2	31.55	2.836	4	0.6	5	3	6	49.02	1.858	4	1.0

A.V - Picos Característicos da Zeólita ZSM-5 (TREACY e HIGGINS, 2001).



A.VI - Difratoograma Padrão da Zeólita ZSM-5 (TREACY e HIGGINS, 2001).

MOR

Mordenite

CHEMICAL COMPOSITION: $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$
 Challis, Idaho, U.S.A.

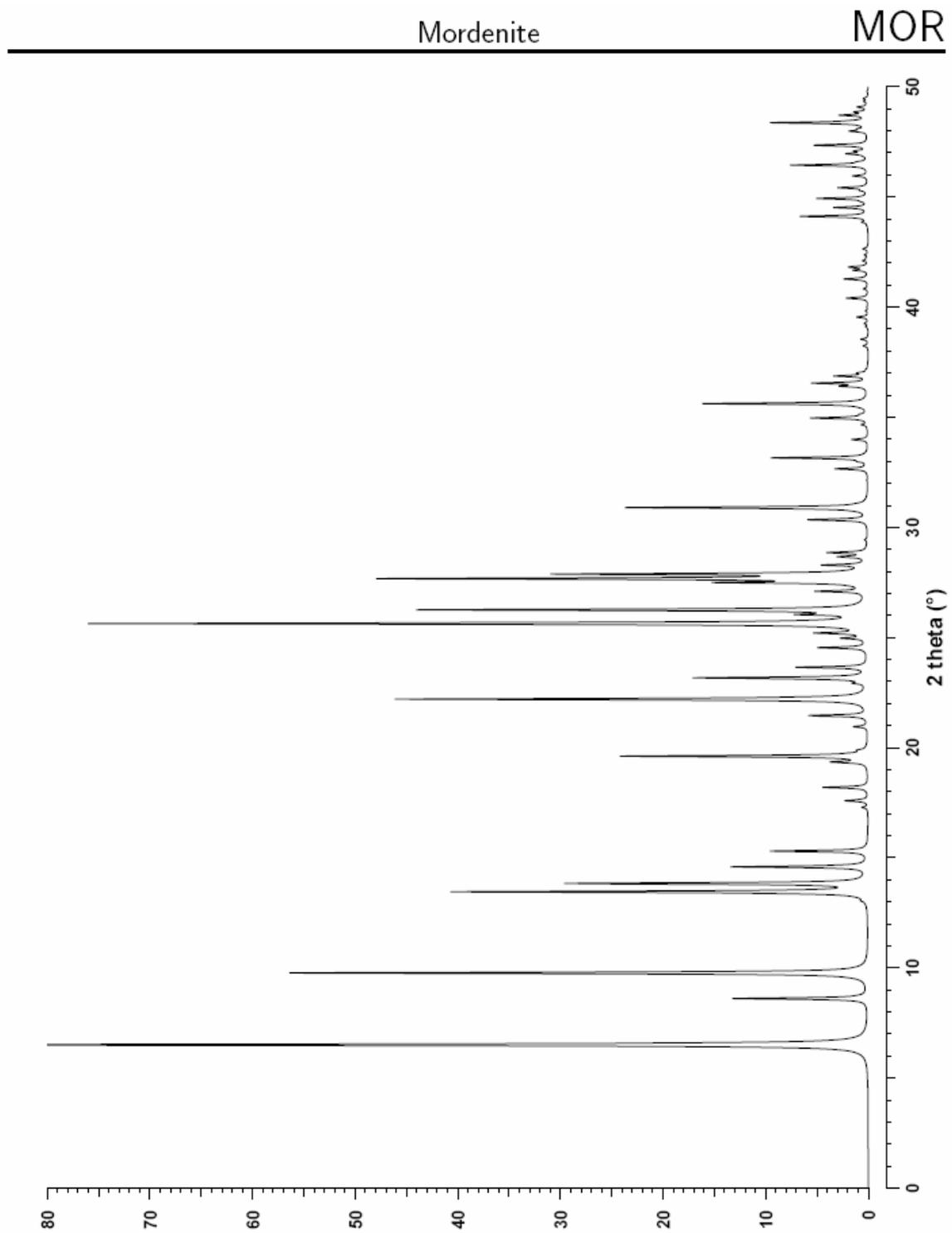
REFINED COMPOSITION: $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{25}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$

CRYSTAL DATA: *Cmcm* (No. 63)
 $a = 18.11 \text{ \AA}$ $b = 20.53 \text{ \AA}$ $c = 7.528 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 X-ray single crystal refinement, $R = 0.07$

REFERENCE: V. Gramlich,
 PhD dissertation, ETH, Zurich, (1971).
 And V. Gramlich, Private communication.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}
1	1	0	6.51	13.581	4	100.0	5	3	1	30.34	2.946	8	0.3	3	7	2	41.81	2.160	8	1.8
0	2	0	8.61	10.265	2	13.1	2	6	1	30.34	2.946	8	5.5	4	2	3	42.10	2.146	8	0.5
2	0	0	9.77	9.055	2	56.4	6	2	0	30.88	2.896	4	2.0	6	4	2	42.22	2.140	8	0.2
2	2	0	13.04	6.791	4	0.3	4	0	2	30.89	2.894	4	12.9	3	9	0	42.36	2.134	4	0.3
1	1	1	13.45	6.584	8	40.4	3	3	2	30.89	2.894	8	8.8	0	8	2	42.64	2.120	4	0.5
1	3	0	13.83	6.402	4	29.1	2	4	2	31.08	2.878	8	0.2	2	8	2	43.85	2.064	8	0.5
0	2	1	14.59	6.071	4	13.3	1	5	2	32.65	2.743	8	3.2	0	10	0	44.11	2.053	2	5.3
3	1	0	15.30	5.791	4	9.5	5	5	0	32.98	2.716	4	0.6	3	9	1	44.11	2.053	8	0.8
0	4	0	17.28	5.133	2	0.6	6	2	1	33.15	2.703	8	2.8	5	1	3	44.13	2.052	8	0.6
2	2	1	17.59	5.042	8	2.3	1	7	1	33.15	2.702	8	6.6	7	3	2	44.51	2.036	8	3.3
1	3	1	18.19	4.877	8	4.4	3	7	0	33.98	2.638	4	1.6	0	6	3	44.79	2.024	4	0.3
3	1	1	19.34	4.590	8	3.2	5	1	2	34.65	2.589	8	0.6	4	4	3	44.92	2.018	8	4.9
4	0	0	19.61	4.528	2	1.4	7	1	0	34.95	2.567	4	0.2	9	1	0	45.28	2.003	4	0.5
3	3	0	19.61	4.527	4	22.7	0	8	0	34.96	2.566	2	5.4	8	4	1	45.41	1.997	8	2.9
2	4	0	19.88	4.465	4	0.6	5	5	1	35.12	2.555	8	0.5	5	3	3	45.95	1.975	8	0.8
0	4	1	20.95	4.241	4	1.4	4	4	2	35.61	2.521	8	0.6	2	6	3	45.95	1.975	8	0.7
4	2	0	21.45	4.142	4	5.7	3	5	2	35.61	2.521	8	15.5	6	8	0	46.44	1.955	4	7.5
1	5	0	22.20	4.004	4	46.1	2	8	0	36.39	2.469	4	1.3	5	7	2	46.58	1.950	8	0.6
3	3	1	22.92	3.880	8	1.0	1	1	3	36.41	2.468	8	1.2	9	1	1	46.95	1.935	8	1.8
2	4	1	23.16	3.840	8	16.9	6	4	1	36.54	2.459	8	5.3	2	10	1	46.96	1.935	8	0.2
0	0	2	23.64	3.764	2	6.9	5	3	2	36.86	2.439	8	1.2	9	3	0	47.07	1.930	4	0.9
4	2	1	24.53	3.629	8	4.5	2	6	2	36.86	2.438	8	1.8	5	9	0	47.08	1.930	4	0.2
1	1	2	24.54	3.627	8	0.3	0	2	3	36.87	2.438	4	0.2	4	8	2	47.34	1.920	8	5.2
5	1	0	24.96	3.567	4	2.3	7	1	1	37.00	2.429	8	0.4	6	2	3	47.97	1.896	8	0.6
1	5	1	25.19	3.535	8	0.3	0	8	1	37.01	2.429	4	0.5	1	7	3	47.98	1.896	8	1.1
0	2	2	25.20	3.534	4	4.3	7	3	0	37.15	2.420	4	0.1	7	5	2	48.08	1.892	8	0.7
2	0	2	25.63	3.476	4	75.7	6	0	2	38.22	2.355	4	0.1	0	0	4	48.36	1.882	2	9.4
0	6	0	26.04	3.422	2	5.0	2	2	3	38.24	2.354	8	0.4	7	7	1	48.45	1.879	8	0.5
3	5	0	26.25	3.395	4	43.5	1	3	3	38.53	2.336	8	0.7	4	10	0	48.70	1.870	4	0.1
2	2	2	27.09	3.292	8	4.7	7	3	1	39.10	2.304	8	0.2	5	9	1	48.70	1.870	8	2.5
1	3	2	27.49	3.245	8	12.6	6	2	2	39.25	2.295	8	0.4	1	1	4	48.85	1.864	8	1.2
5	1	1	27.67	3.223	8	46.1	5	7	0	39.54	2.279	4	1.1	1	11	0	49.07	1.857	4	0.5
5	3	0	27.87	3.201	4	28.8	8	0	0	39.82	2.264	2	0.1	3	9	2	49.07	1.856	8	0.5
2	6	0	27.87	3.201	4	0.1	0	4	3	39.99	2.254	4	0.1	4	6	3	49.33	1.847	8	0.4
3	1	2	28.28	3.156	8	4.0	4	8	0	40.40	2.233	4	2.2	5	5	3	49.45	1.843	8	0.1
0	6	1	28.66	3.115	4	2.7	8	2	0	40.82	2.211	4	0.4	2	0	4	49.46	1.843	4	0.3
4	4	1	28.85	3.095	8	3.3	7	5	0	41.24	2.189	4	0.3	8	6	1	49.79	1.831	8	0.1
3	5	1	28.85	3.095	8	0.5	2	4	3	41.27	2.188	8	2.2							
0	4	2	29.43	3.035	4	0.2	6	6	1	41.67	2.168	8	1.4							

A.VII - Picos Característicos da Zeólita Mordenita (TREACY e HIGGINS, 2001).



A.VIII - Difratoograma Padrão da Zeólita Mordenita (TREACY e HIGGINS, 2001).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)