

## 2. Revisão da Literatura

### 2.1. Gás Natural

O gás natural passou a ser utilizado em maior escala na Europa no final do século XIX, devido ao queimador Bunsen, em 1885 (por Robert Bunsen) que misturava ar com gás natural. A extensão dos gasodutos era limitada (no máximo 160 km) impedindo o transporte e reduzindo a participação do gás natural no âmbito industrial, perante o óleo e o carvão.

No período de 1930 a 1960 os avanços na tecnologia de construção de gasodutos ampliaram a disponibilidade e uso do gás natural.

No Brasil, a utilização do gás natural teve início por volta de 1940, na Bahia, atendendo a Refinaria Landulfo Alves e ao Pólo Petroquímico de Camaçari. Na década de 80, ocorreu um grande avanço com a exploração da Bacia de Campos, elevando a 3,7% a participação do gás natural na matriz energética nacional. O término do gasoduto Bolívia-Brasil com 3150 km de extensão, sendo 2593 em território brasileiro e 557 em território boliviano, contribuiu para aumentar a oferta de energia. Esse gasoduto tem início na cidade boliviana de Santa Cruz de La Sierra e seu fim na cidade gaúcha de Canoas, atravessando também os estados de Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná e Santa Catarina. A capacidade máxima de transporte alcança até 30 milhões de m<sup>3</sup> diariamente. Em 2003, foi encontrada uma enorme bacia de gás natural no litoral paulista (megacampo de Mexilhão), com produção estimada de 30 milhões de m<sup>3</sup> por dia [4]. O campo tem reservas estimadas em 400 bilhões de metros cúbicos e é o primeiro empreendimento de gás natural não associado desenvolvido pela Petrobrás. Atualmente, 75% da produção nacional são de gás associado. O Ministério de Minas e Energia espera aumentar em 12% a participação do gás natural dentro da matriz energética até aproximadamente 2011, contando com reservas atuais de aproximadamente 364 bilhões de metros cúbicos e uma produção em cerca de 44 milhões de metros cúbicos por dia. (Petrobrás 2009).

Em 2008 foi anunciada a descoberta de novas jazidas de petróleo e gás em águas ultra profundas. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, as descobertas do pré-sal vão pelo menos triplicar as reservas de gás natural do país.

O gás natural como matéria-prima ou insumo é utilizado principalmente como combustível residencial, comercial ou industrial; na siderurgia como redutor na fabricação de ferro; na produção de combustíveis sintéticos como gasolina, nafta, querosene, gasóleo, óleos lubrificantes, óleo diesel, parafina e outros; na produção de gasoquímicos como eteno, propeno, buteno e de polímeros (plásticos, fibras e borrachas sintéticas), etc.

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, principalmente metano (até 98%), que em condições normais de temperatura e pressão permanece no estado gasoso. O gás natural pode conter, ainda, quantidade suficiente de octano ( $C_8H_{18}$ ), butano ( $C_4H_{10}$ ) e propano ( $C_3H_8$ ), que pode ser recuperado para a produção de GLP e Gasolina Natural, com qualidade superior aos derivados de petróleo.

É importante salientar que apenas no máximo 8% de GLP são extraídos do petróleo nas refinarias. Logo, o aproveitamento de GLP a partir do gás natural pode atingir proporções significativas do mercado, contribuindo para diminuir a carência de GLP.

As reservas mundiais de gás natural são crescentes e atualmente aproximadamente  $108 \text{ Gm}^3$  são queimados em flares por ano [4].

## 2.2. Rotas Tecnológicas para o Gás Natural

As tecnologias de conversão do gás natural em combustíveis líquidos ou produtos químicos podem ser divididas em processos de conversão direta e processos de conversão indireta. O metano, componente presente em maior proporção no gás, é uma molécula altamente estável, com baixa reatividade, o que demanda esforços consideráveis na viabilização das reações químicas da cadeia C1. Normalmente, as rotas tecnológicas são tradicionalmente catalíticas, gerando trabalhos de pesquisa, principalmente, na área de catálise buscando soluções mais otimizadas e competitivas para os processos, através do uso de catalisadores mais seletivos.

No método de conversão direta, ainda em estágio inicial de pesquisa, o objetivo principal é a produção de metanol, olefinas (etileno e acetileno) e aromáticos (benzeno, naftaleno e tolueno) e halogenados. Consiste na reação direta do metano por oxidação ou processo de pirólise, sendo este último realizado a alta temperatura (aproximadamente 1473 K) produzindo mistura de acetilenos,

etilenos e aromáticos. A reação necessita de alto consumo energético, além de apresentar dificuldade e complexidade na transformação do metano em produtos líquidos [5].

Já no processo oxidativo, o metano é colocado em contato com o oxigênio na presença de um catalisador a uma temperatura elevada e pressão moderada. Os produtos são: etano, etileno, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

A conversão indireta, mais desenvolvida tecnicamente, gera hidrocarbonetos líquidos via gás de síntese, através da reação de Fischer-Tropsch (FT). Podem ser obtidos nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, parafinas e outros [6]. O gás natural, após ser processado e gerar gás de síntese, pode ser utilizado, também, para a produção de oxigenados, tais como metanol e éter dimetílico (DME). Recentemente, estudos direcionados ao processamento do DME têm chamado a atenção dos centros de pesquisas e universidades devido ao possível uso como combustível em motores diesel, plantas termoelétricas e célula a combustível. O DME pode ainda, substituir o gás liquefeito de petróleo (GLP). Vantagens adicionais como alto índice de cetanas (60) e a não emissão de partículas ou óxidos de enxofre durante a queima colocam o DME numa posição promissora como combustível.

A seguir, na figura 1, é apresentado um esquema geral de rotas GTL (combustíveis líquidos) mostrando a geração de diversos produtos a partir do gás natural como matéria-prima.

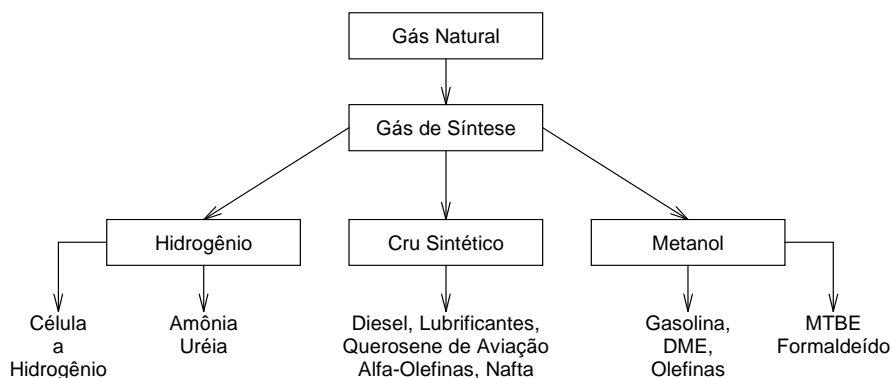


Figura 1 - Rotas GTL (Gas to Liquids). Fonte: McNeillie (2001)

Os produtos derivados da tecnologia de transformação do gás natural em líquidos (GTL) apresentam vantagens econômicas em relação ao custo menor de

transporte, comparado ao gás natural (necessidade de gasodutos ou navios para o transporte de gás) além da valorização e usos mais nobres em amplos mercados consumidores, conforme pode ser verificado na figura 2.

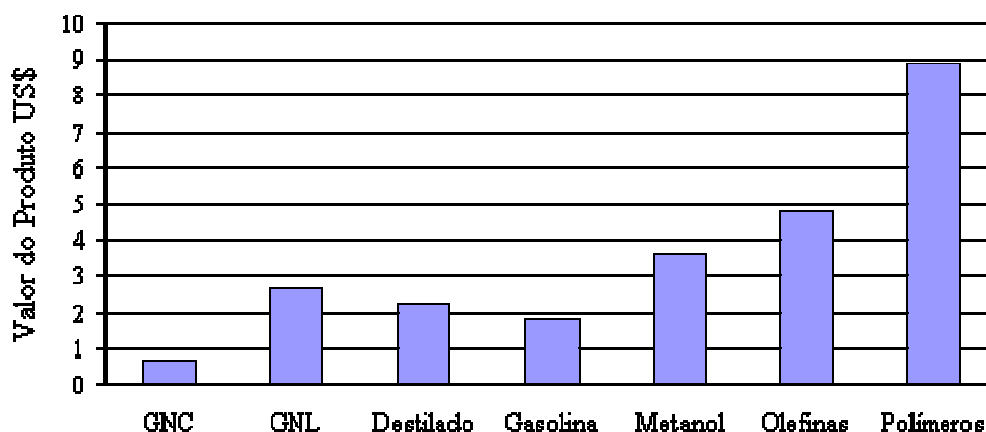


Figura 2 - Valor dos produtos derivados de 1MBTU de GN.  
Fonte: Pétrole e Techniques; n. 417, pág. 115

### 2.3. Comercialização das Tecnologias GTL

A capacidade total de produção mundial prevista via tecnologia GTL gira em torno de 1.064.000 bpd entre 2009 e 2011, segundo estudo desenvolvido pela BP Statistic em 2007. Aproximadamente, 15 empresas detêm a tecnologia GTL no mundo.

Sasol, PetroSA e Shell são as empresas que lideram experiência comercial em GTL, embora outras companhias como Exxon-Mobil, BP Syntroleum, Conoco e Rentech também são destacadas no setor.

A companhia sul-africana Sasol tem fornecido há décadas, ao mercado interno do país, diesel Fischer-Tropsch derivado do gás natural e carvão. A primeira planta industrial de tecnologia GTL entrou em operação em 1955, usando carvão como matéria prima para produção de combustíveis sintéticos como gasolina e diesel, com cerca de 8000 barrís por dia [7].

Em 1991, foi iniciada a operação da primeira unidade GTL usando gás natural pela Mossgas (a partir de 2002 PetroSA), com processo desenvolvido pela Sasol na África do Sul. Considerando as unidades que operam com carvão, a África do Sul é o país que lidera a produção de combustíveis sintéticos, com uma

capacidade de aproximadamente 200.000 bpd. A Sasol tem aproximadamente 50 anos de experiência com tecnologia FT. O processo Arge, inicialmente utilizava baixa temperatura (473-523 K), pressões de 2-3 MPa e reator de leito fixo, produzindo hidrocarbonetos parafínicos. Em torno de 1960, o processo Sasol Synthol foi desenvolvido para temperaturas maiores (573-633 K), pressões de 2-3 MPa, com reator de leito fluidizado com circulação, gerando grande quantidade de olefinas. Posteriormente, a tecnologia baseada em reator de leito de lama que é parte do processo SSPD (Sasol's slurry phase distillate) foi estabelecida pela Sasol, apresentando melhor controle de temperatura necessitando, entretanto, de um sistema eficiente de separação do catalisador [7].

A PetroSA produz cerca de 36000 bpd de produtos finais a partir do gás natural, incluindo diesel, querosene, GLP, óleo combustível e álcoois. A produção de gás de síntese ocorre via reforma com vapor seguido por reformador secundário (duas etapas).

Em 1993, a Shell, responsável pelo primeiro projeto fora da África do Sul, começou operação de uma unidade GTL em Bintulu, Malásia, com capacidade de 12500 bpd. Com atividades de pesquisa e desenvolvimento em tecnologia GTL, desde o final da década de 40, desenvolveu a tecnologia SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis), voltada para a produção de destilados médios, principalmente querosene e gasóleo [8]. A planta inclui uma etapa de oxidação parcial catalítica, com uso de oxigênio puro, na etapa de produção de gás de síntese, além da reforma a vapor que opera em paralelo. Em 1997, uma explosão na unidade de separação do ar danificou a planta que foi reconstruída e reiniciada em 2000. Apesar de usar o leito fixo, a Shell estuda o uso de reator de leito de lama, que é tido como o preferido comercialmente para plantas de maior escala. A Shell tem a possibilidade de acordos comerciais na Argentina, Austrália e Egito. Temperaturas na faixa de 473-523 K e pressões de 2-3 MPa são requeridas. Catalisador a base de ferro foi inicialmente utilizado, mas recentemente catalisadores a base de cobalto tem fornecido maiores conversões. Os combustíveis líquidos especialmente o diesel, é de qualidade superior em relação à tecnologia Arge (leito fixo) convencional, sendo adequado, inclusive, para misturar com diesel de refinaria.

Em 1999, a Sasol, em associação com a Chevron iniciou projetos industriais na Nigéria e Qatar.

A Exxon-Mobil desenvolveu recentemente o processo denominado AGC-21 (Advanced Gas Conversion), incluindo a produção de gás de síntese via reforma autotérmica, utilizando reator de lama, com catalisador de cobalto para a síntese de Fischer-Tropsch e contemplando a hidroisomerização dos produtos. Uma planta piloto de 200 bpd opera em Baton Rouge (USA), desde 1996, e existem projetos de comercialização no Qatar, para construção de uma planta GTL para produção de 154000 bpd, para diesel, lubrificantes, nafta e outros derivados.

A empresa americana BP/Kaervener (atualmente Davy) tem desenvolvido a tecnologia GTL desde 1980, investindo numa unidade piloto em Nikiski, Alaska, para produzir 300 bpd. Visando a redução de custos de construção da planta, é empregado um reformador compacto para a reforma a vapor do metano.

A Syntroleum dos Estados Unidos atua em projetos GTL desde 1980, desenvolvendo catalisadores, a base de cobalto, altamente ativos para a síntese FT, utilizando gás de síntese produzido a partir da reforma autotérmica. Usando ar, ao invés de oxigênio puro, eliminou custos significativos. Para a síntese de Fischer-Tropsch, foi empregado leito fixo/leito fluidizado usando catalisador a base de Co, seguida de hidrocraqueamento dos produtos. Syntroleum tem produzido em torno de 400.000 galões de diesel Fischer-Tropsch, combustível de aviação e nafta, a partir do gás natural.

Atualmente, a Syntroleum vem buscando parceria junto às empresas petrolíferas que possuem reservas de gás irrecuperáveis na América Latina (PDVSA na Venezuela, Petrobras no Brasil, Enap no Chile e consórcios no Peru).

As empresas Conoco e DuPont iniciaram, em 1997, programa de desenvolvimento de catalisador para a síntese de Fischer-Tropsch, culminando com a construção de uma planta piloto de 400 bpd em Ponca City, Oklahoma. O processo de oxidação parcial catalítica é usado para produção de gás de síntese e um reator de lama, com catalisador de cobalto, é utilizado para etapa de conversão na síntese de Fischer-Tropsch.

A Rentech desenvolveu tecnologia GTL baseada em catalisador de ferro e reator de lama, com possibilidade de utilização de outras matérias-primas, além do gás natural, para produção do gás de síntese.

No Brasil, a Petrobras através do programa CTPetro, tem estimulado o desenvolvimento de pesquisa na área do gás natural envolvendo universidades e

centros de pesquisa divididos em grupos de trabalho. O objetivo é aprimorar as etapas de geração de gás de síntese através do estudo de rotas alternativas para minimizar custos desta etapa, além do desenvolvimento de catalisadores mais adequados para esse processo. Projetos direcionados para a produção de olefinas, DME, parafinas, olefinas e aromáticos a partir da síntese direta do gás natural, também, estão sendo pesquisados. Recentemente, a Petrobrás patenteou o desenvolvimento de um catalisador para Fischer-Tropsch, em escala de bancada e planta-piloto e está desenvolvendo um processo para a síntese de FT com previsão inicial de implantação em 2012.

O primeiro estudo de viabilidade no programa GTL ocorreu em 1997 para implementação em Urucu na Amazônia e o segundo em 2002. A Petrobrás planeja desenvolver unidades GTL em plataformas off-shore. O objetivo central seria o aproveitamento das reservas de gás natural associado, evitando o procedimento de queima e ao mesmo tempo, transformando o insumo em combustíveis líquidos [9].

Além da Petrobrás, a estatal venezuelana PDVSA e a espanhola Rapsol também pretendem desenvolver a tecnologia GTL [9].

Na tabela 3 estão apresentadas as principais plantas GTL no mundo, em funcionamento e previstas.

Tabela 3 - Principais plantas GTL (em funcionamento e previstas)

<b>Planta</b>	<b>Local</b>	<b>Capacidade (b/d)</b>	<b>Carga</b>	<b>Tecnologia</b>	<b>Início de Operação</b>
Sasol I, II, III	África do Sul	175.000	Carvão	Sasol	1955-1982
PetroSA	Mossey Bay, Africa do Sul	36.000	Gás Natural	Sasol	1992
Bintulu GTL plant	Malásia	12.500	Gás Natural	Shell-SMDS	1993
EGTL	Escravos/Nigéria	34.000	Gás Natural	Sasol	2009
ORYX	Ras Laffan/Catar	34.000	Gás Natural	Sasol-SPD	2006
Pearl/GTL 1	Ras Laffan/Catar	70.000	Gás Natural	Shell	2009
Pearl/GTL 2	Ras Laffan/Catar	70.000	Gás Natural	Shell	2011
GTL	Ras Laffan/Catar	154.000	Gás Natural	Exxon-Mobil	2011
East Dubuque FT	E.Dubuque/EUA	2.620.000	Carvão	Conoco/Philips	2011
Rentech/Royster Clark	MS/EUA	2.600.000	Carvão	Conoco/Philips	2012

Fonte: PetroSA (2008)

## 2.4. Tecnologia GTL

Baseada na conversão do gás natural em combustíveis sintéticos consistindo de três etapas principais: produção do gás de síntese; conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos através do processo de Fischer-Tropsch e hidroprocessamento destes últimos visando a produção de nafta, óleo diesel, lubrificantes, parafinas e outros. A esquematização geral com os respectivos percentuais de custos das plantas está apresentada na figura 3.

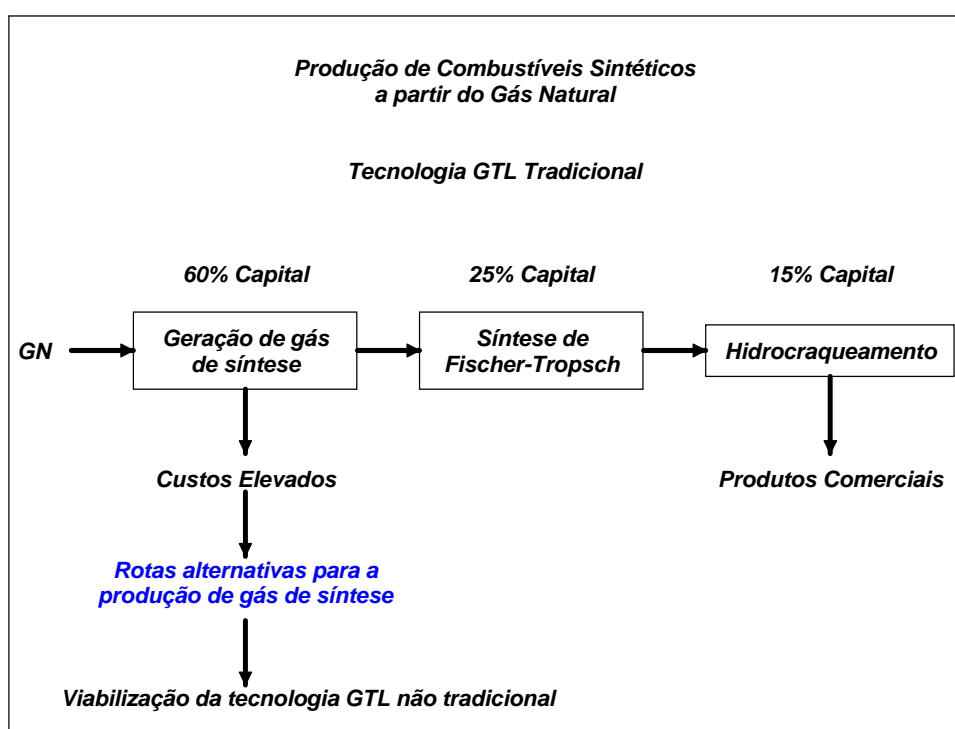


Figura 3 – Estágios da tecnologia GTL - Fonte [10].

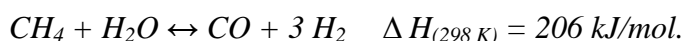


### 2.4.1. Geração de Gás de Síntese

Esta etapa corresponde aos maiores custos de investimento e operação, consumindo cerca de 50 - 75% dos custos de capital. Pesquisas em linhas de processo mais otimizadas vem sendo alvo das empresas ligadas ao setor, buscando viabilizar, comercialmente, as plantas de GTL.

Existem varias tecnologias desenvolvidas para a produção de gás de síntese, entre as quais: a reforma a vapor do metano (SMR), a oxidação parcial não catalítica (POX), a oxidação parcial catalítica, a reforma autotérmica (ATR) e a reforma com membrana catalítica.

A reformação com vapor é um processo altamente endotérmico, ocorrendo segundo a seguinte reação:

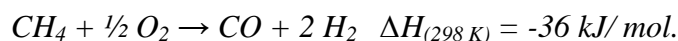


Esse processo é realizado na presença de catalisador, usualmente níquel suportado em alumina. As condições de operação na faixa de 1123 – 1213 K e 3 MPa.

A razão de hidrogênio e monóxido de carbono ( $H_2/CO$ ) é uma variável chave do processo. A razão molar ideal para a síntese de Fischer-Tropsch é de 2:1. Normalmente, o gás de síntese é produzido em razões superiores, acarretando a remoção de hidrogênio, por exemplo, através de um sistema de membranas.

Ênfase tem sido empregada na recuperação e aproveitamento dos gases do reformador, sendo a energia utilizada para pré-aquecimento da alimentação ou na geração de vapor, diminuindo os custos e aumentando a eficiência das unidades.

Na oxidação parcial não catalítica, o oxigênio puro ou ar podem ser empregados. No caso do oxigênio são empregados equipamentos menores, entretanto, uma planta é necessária para a separação do ar, aumentando o custo do investimento. Nesse processo, a razão molar de 2:1 é tipicamente obtida. A seguinte reação exotérmica ocorre:



A temperatura na câmara de combustão atinge a faixa de 1473 – 1773 K, possibilitando, colateralmente, a deposição de carbono.

Pesquisas na área de catálise têm investigado o processo de oxidação catalítica parcial do metano. Catalisadores metálicos do tipo: Rh, Pt, Ru, Pd, Ir, Co e Ni vem sendo testados.

A reforma autotérmica é uma combinação dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial do metano, ocorrendo em presença de catalisadores e temperatura próxima de 1273 K. O calor gerado na oxidação parcial é utilizado para a etapa de reforma a vapor. Esse processo foi desenvolvido pela Societé Belge de l'Azote e Haldor Topsoe (ATR).

O processo de reforma por membrana catalítica é uma nova tecnologia, em estudo, com avanço considerável. O suprimento de oxigênio é substituído por uma membrana seletiva a este gás, conjugando a separação de ar e a oxidação parcial em uma única operação unitária. Vem sendo estudado nos últimos anos por algumas empresas tais como a Praxair Inc e a Amoco Corp [11].

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

A conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de comprimento de cadeia variável se baseia na síntese de Fischer-Tropsch, em presença de catalisador, sendo esta uma reação altamente exotérmica. As condições de temperatura, pressão e catalisador dependem do tipo de produto final obtido.

Para a produção, principalmente de gasolina e olefinas, o processo utiliza altas temperaturas (na faixa de 603 K), enquanto que diesel e cera são favorecidos em baixas temperaturas (aproximadamente 453-523 K) [12]. A síntese de Fischer-Tropsch emprega, tipicamente, catalisadores de ferro ou cobalto.

A etapa de conversão do gás de síntese (FT) será enfatizada neste trabalho, tendo em vista o forte investimento e interesse, especialmente na área de catálise.

### **2.4.3. Hidroprocessamento**

A cera produzida na reação de Fischer-Tropsch, a baixa temperatura, é composta de parafinas lineares e pequena quantidade de olefinas e oxigenados.

A produção de nafta e óleo diesel ocorre em função da hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além de vir do hidrocraqueamento da cera. As condições de operação são moderadas e o processo já é tradicionalmente utilizado.

## **2.5. Fischer-Tropsch - Desenvolvimento Histórico**

A síntese de Fischer-Tropsch foi desenvolvida há cerca de 80 anos, tendo sido iniciada na Alemanha por Franz Fischer e Hans Tropsch em 1920 aproximadamente.

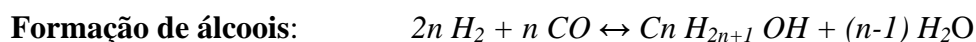
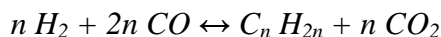
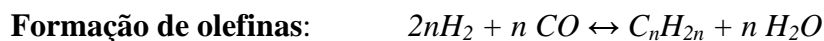
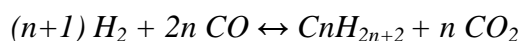
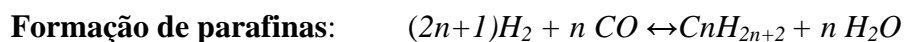
Anteriormente, em 1902, a produção de hidrocarbonetos a partir da hidrogenação do monóxido de carbono, em presença de catalisador metálico, foi descoberta por Sabatier e Senderens. Metano foi sintetizado através de misturas de  $H_2$  e  $CO$ , utilizando  $Ni$ ,  $Fe$  e  $Co$  como catalisadores.

Em 1923, Fischer e Tropsch sintetizaram produtos oxigenados empregando ferro alcalinizado como catalisador (processo Synthol).

Durante a II Guerra Mundial, dois processos para converter carvão em combustíveis foram usados: processo Bergius, baseado na hidrogenação catalítica do carvão e Fischer-Tropsch. Em ambos os casos, as razões estratégicas prevaleceram em relação ao aspecto econômico desfavorável. Após a guerra, os processos foram descontinuados em função do suprimento mais abundante de petróleo. Entretanto, em 1950, nos Estados Unidos foi construída uma planta

comercial de síntese de Fischer-Tropsch desenvolvida pela Hydrocarbon Research, no Texas. Em 1955 a Sasol começou a operação comercial de uma planta de Fischer-Tropsch a partir de carvão na África do Sul. Nas décadas de 70/80, renasce o interesse na síntese Fischer-Tropsch devido à elevação do preço do petróleo. Nos anos 90, ocorre renovada atenção em plantas GTL devido à descoberta de grandes reservas de gás natural e demanda por combustíveis mais limpos. Cabe ressaltar que a redução de contaminantes como enxofre, nitrogênio e aromáticos de produtos de petróleo ou carvão através de unidades de hidrotratamento, requer consumo elevado de energia e maiores custos de operação e instalação. É estimado que este último fica em valores tradicionalmente situados entre 12000-14000 dólares por barril por dia em uma nova refinaria. Quando unidades de hidrotratamento são necessárias, dependendo do grau de sofisticação requerido, esses valores sobem para 18000-20000 dólares por barril [10].

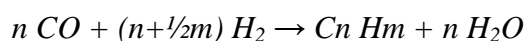
A síntese de Fischer-Tropsch gera hidrocarbonetos (parafinas e olefinas) e compostos oxigenados (principalmente álcoois primários). As principais reações que ocorrem na síntese estão apresentadas abaixo.



**Reação de Boudouard:**  $2 CO \leftrightarrow C + CO_2$

**Deposição de Carbono:**  $H_2 + CO \leftrightarrow C + H_2O$

A **reação global** pode ser representada por:



O processo é exotérmico e para evitar aumento demasiado na temperatura, um eficiente sistema de resfriamento deve ser utilizado evitando a formação mais acentuada de produtos colaterais e problemas mais críticos de desativação do catalisador como deposição de coque ou mesmo sinterização. As variáveis tais como temperatura, pressão e catalisador determinam se produtos mais leves ou pesados serão preferencialmente formados. Existem processos a alta ou baixa temperatura (HTFT, LTFT), com temperaturas variando entre 473-513 K para LTFT e 573-623 K para HTFT.

Na tabela 4 [13] estão apresentados dados termodinâmicos relativos ao calor de reação, logaritmos das constantes de equilíbrio e a energia livre para produtos típicos da síntese de Fischer-Tropsch (número de carbonos 1, 6 e 20). Dados são disponibilizados para formação de água e de dióxido de carbono.

Aproximadamente 38-42 Kcal por átomo de carbono são liberados na síntese de parafinas, quando a água é o produto oxigenado enquanto que para a formação do dióxido de carbono esse valor é de 47-50 Kcal/átomo de carbono. Uma quantidade pouco menor de energia é liberada na síntese de olefinas [14].

Altos valores das constantes de equilíbrio indicam que a faixa de temperatura de 523-623 K é favorável. Entre 653-693 K, o valor de  $\Delta F^\circ$  (energia livre padrão) aproxima-se de zero, indicando uma faixa limite de temperatura para equilíbrio favorável.

Tabela 4 - Dados termodinâmicos para reação Fischer-Tropsch

	$\Delta H, \text{kcal/g mol}$				$\Delta F^\circ, \text{kcal/g mol}^*$				$\text{Log}_{10} k$			
	H <sub>2</sub> O formado		CO <sub>2</sub> formado		H <sub>2</sub> O formado		CO <sub>2</sub> formado		H <sub>2</sub> O formado		CO <sub>2</sub> formado	
	523 K	623 K	523 K	623 K	523 K	623 K	523 K	623 K	523 K	623 K	523 K	623 K
Metano	-51.47	-52.7	-60.93	-61.45	-22.3	-15.8	-26.2	-18.6	9.3	5.5	10.95	6.5
n-Hexano	-236.8	-239.35	-293.7	-294.7	-55.6	-19.1	-83.3	-40.5	23.2	6.7	34.8	14.2
1-Hexeno	-206.0	-208.35	-262.75	-263.55	-41.9	-9.4	-69.7	-31.1	17.5	3.3	29.1	10.9
n-Eicosano (C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> )	-762.0	-769.8	-951.6	-954.1	-154.5	-31.7	-254.0	-106.1	64.5	11.2	106.0	37.2
1-Eicosene (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> )	-731.5	-739.0	-902.8	-923.0	-142.6	-20.0	-236.0	-86.5	59.5	7.0	98.5	30.3

Fonte: P.H.Groggins [13].

A reação é fortemente dependente do sistema catalítico. Metais como níquel, ferro, cobalto e rutênio têm sido testados e utilizados como catalisadores ao longo dos anos.

Níquel apresenta alta atividade, mas produz muito metano, além de baixa eficiência em alta pressão. Embora, com atividade para uso comercial em Fischer-Tropsch, a disponibilidade do rutênio é limitada acarretando alto custo. Conseqüentemente, catalisadores à base de ferro e cobalto são os mais comerciais em função de suas especificidades.

O desenvolvimento inicial da síntese foi baseado no catalisador à base de cobalto, o qual foi comercialmente empregado durante a 2ª guerra mundial para produzir 10000 bpd de gasolina, na Alemanha. Catalisador à base de ferro foi comercialmente usado no processo Hydrocol (1950).

Em resumo, cinco períodos históricos são atribuídos ao projeto de catalisadores para Fischer-Tropsch. O 1º período (1913-28) - a descoberta; 2º período (1928-49) - desenvolvimento comercial do cobalto; 3º período (1950-75)

- era do ferro; 4º período (1975-90) – a redescoberta do cobalto; 5º período (1985-presente) - GTL e retorno ao cobalto.

### 2.5.1. Fischer-Tropsch - Mecanismo de Síntese

A síntese de FT é, em princípio, um processo de crescimento de cadeia. O mecanismo da reação, apesar de estudos de varias décadas, ainda não é completamente esclarecido. Alguns modelos são sugeridos na literatura [14,15].

O mecanismo original do carbeno proposto por Fischer-Tropsch em 1926, para a geração de hidrocarbonetos e produtos oxigenados inclui a formação do carbeno metálico que é hidrogenado a grupos metileno que polimerizam a espécies alquilas superficiais originando os produtos da reação, embora ocorra inconsistência com dados termodinâmicos para a formação de hidrocarbonetos pela hidrogenação do carbeno em níveis de temperatura usados para a síntese de Fischer-Tropsch [16].

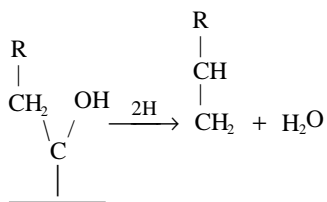
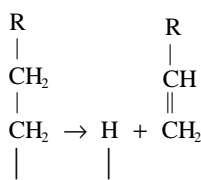
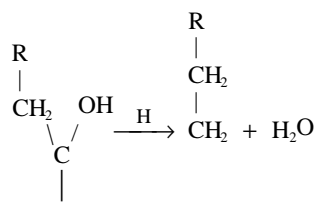
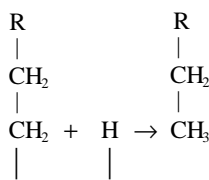
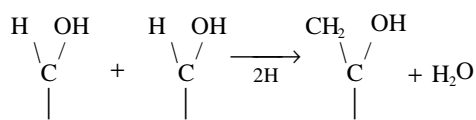
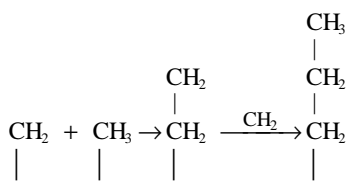
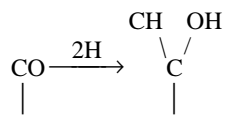
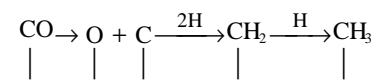
A reação é heterogeneamente catalisada por metais, em que o CO é fortemente quimissorvido formando um complexo metálico a altas pressões e baixas temperaturas. Os catalisadores dissociam o CO adsorvido, sendo a adsorção dissociativa a mais comum. Para alguns metais como Pt, Pd e Cu, a adsorção associativa prevalece e no caso do ródio, o CO é adsorvido por ambas as formas.

No mecanismo do hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia ocorre por uma combinação de etapas de condensação de duas espécies hidroxicarbeno,  $\text{CHOH}^\circ$ , adsorvidas, com a eliminação da água. Os hidroxicarbenos são formados através da hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo elucidada a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio. Os resultados obtidos por Emmett et al [17, 18] forneceram forte suporte para esse mecanismo.

O mecanismo de inserção de CO, inicialmente proposto por Pichler e Schulz em 1970, envolve a inserção do CO numa ligação metal-alquil, que

posteriormente é hidrogenado para produzir álcool ou alceno. O álcool também pode eliminar oxigênio para gerar alceno. A base do mecanismo são as estruturas de complexos organometálicos que representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch. Ambos, a inserção de CO e de espécies de metileno são observadas para sistemas organometálicos.

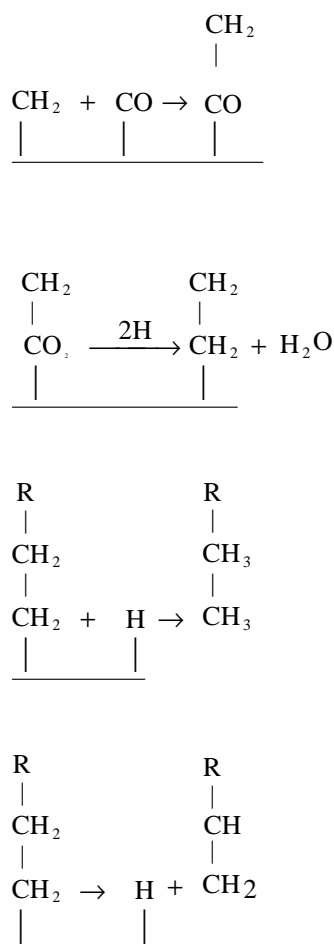
Ainda faltam dados experimentais que comprovem que o mecanismo via a inserção de CO seja a rota mecanística geral para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese de Fischer-Tropsch. A figura 4 ilustra os três mecanismos comentados anteriormente.



(a)

(b)





(c)

Figura 4- Esquemas de mecanismos para as reações de Fischer-Tropsch: *carbeno* (a), *hidroxicarbeno* (b) e *inserção de CO* (c) [19].

### 2.5.2. Distribuição de Produtos - Modelo Anderson-Schultz-Flory (ASF)

Várias tentativas têm sido feitas para modelar a distribuição de produtos no processo de Fischer-Tropsch. De acordo com dados da literatura, a distribuição está associada a uma espécie de função exponencial, sendo a probabilidade de crescimento da cadeia um fator importante. O melhor modelo desenvolvido nos últimos anos para a síntese de Fischer-Tropsch, considerando uma constante de

probabilidade de crescimento da cadeia foi o modelo de distribuição de ASF, que determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos.

A expressão para a equação de ASF é normalmente encontrada na forma logarítmica, considerando uma distribuição de produtos a partir de um processo de polimerização.

$$\text{Log} (W_n/n) = n \log \alpha + \log ( (1-\alpha)^2/\alpha)$$

Onde:

$W_n$  = fração mássica de um produto

$n$  = nº de carbonos

$\alpha$  = probabilidade de crescimento da cadeia

Na figura 5 podem ser observadas frações mássicas máximas definidas para vários produtos gerados na síntese de Fischer-Tropsch (gasolina, diesel, ceras). No caso do metano, a seletividade máxima pode alcançar 100% [20].

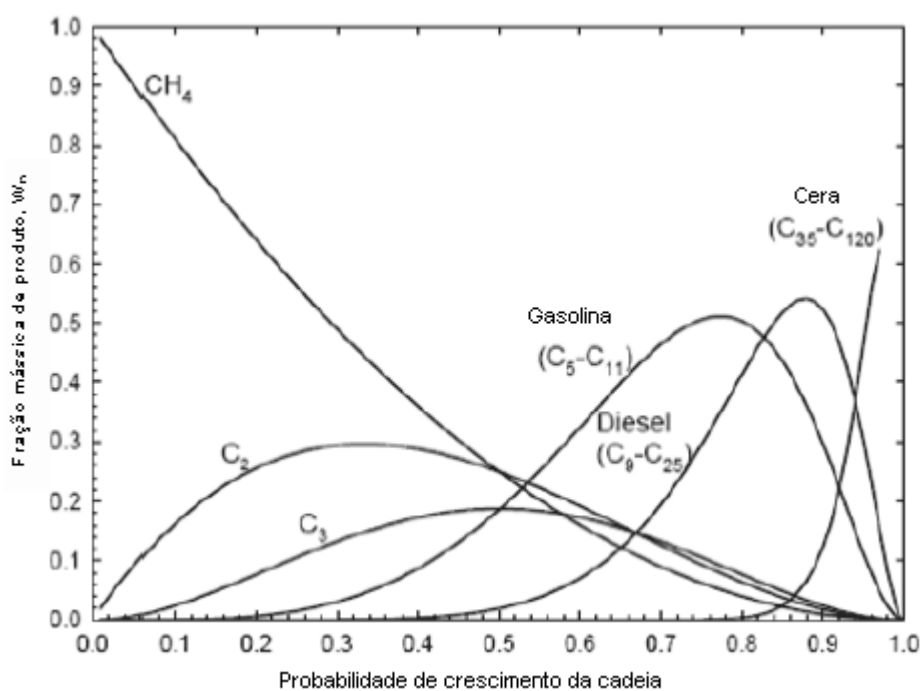


Figura 5 – Seletividade de hidrocarbonetos baseada na equação ASF – Distribuição *Anderson-Schultz-Flory* [20].

### 2.5.3. Catalisador de Cobalto

O catalisador à base de cobalto, embora mais caro em relação ao ferro, é usualmente preferido para a síntese de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa, pois é mais ativo por peso de metal, mais estável quanto a possíveis desativações por água (produto gerado na reação de Fischer-Tropch), menos ativo para a reação gás-água (WGS) e produz menor quantidade de oxigenados em comparação ao catalisador baseado em ferro. Para obtenção de uma alta densidade de sítios ativos, o catalisador de cobalto é normalmente disperso em suportes porosos.

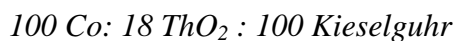
Além disso, os catalisadores de cobalto suportados em óxidos são, geralmente, mais resistentes ao atrito do que catalisadores de ferro coprecipitados.

Ambos os catalisadores a base de cobalto e ferro são sensíveis à contaminação por enxofre. Quando o ferro é utilizado como catalisador, o gás de síntese não deve conter mais do que 0,2 ppm de enxofre. Para o cobalto, esta quantidade deve ser inferior a 0,1 ppm.

Os catalisadores a base de cobalto operam numa faixa estreita de temperaturas e pressões; um aumento na temperatura pode ocasionar um aumento na seletividade para formação de metano. Os catalisadores de ferro produzem hidrocarbonetos e compostos oxigenados sob diferentes pressões, razões  $H_2/CO$  e temperaturas. A baixa atividade para a reação de deslocamento água-gás para o cobalto influencia a razão de alimentação do gás de síntese; esta deve ser de aproximadamente 2. Já para o ferro, que apresenta atividade significativa para a reação, uma razão inferior (0,5-1,3) é mais adequada.

Em cerca de nove décadas subsequentes, a tecnologia Fischer-Tropsch avançou acentuadamente, desde um simples óxido suportado até sofisticados catalisadores, de alta atividade, suportados em alumina modificada, sílica ou titânia e promovido com metais nobres e óxidos básicos. Catalisadores de cobalto para Fischer-Tropsch são preferenciais, quando são requeridas maiores produções de hidrocarbonetos líquidos e ceras [21].

Em 1913, a BASF patenteou o catalisador de cobalto suportado em Kieselguhr com promotor à base de tória. O desenvolvimento comercial ocorreu a partir da década de 30, com o catalisador padrão de Co que apresentava a seguinte composição:



Em 1925, Franz Fischer e Hans Tropsch sintetizaram parafinas, em condições de 473-523 K de temperatura e 1 atm de pressão em presença de CoCu não suportado. A partir de 1926, várias publicações desses pesquisadores contendo dados relevantes foram vitais para o desenvolvimento e interesse comercial da síntese catalítica de parafinas. Fischer e Tropsch, em 1926, já ressaltavam a atividade do Co para produção de hidrocarbonetos. Em 1928, resultados mostraram maior eficiência para catalisadores preparados por decomposição térmica de nitratos em suportes porosos e que a conversão de CO no ferro favorecia a formação de CO<sub>2</sub> e no cobalto favorecia a formação da água.

Fischer e Koch (1928-1934) desenvolveram o catalisador precipitado de Co-ThO<sub>2</sub>/Kieselguhr que foi utilizado durante aproximadamente 40 anos, inclusive, em plantas industriais durante a 2<sup>a</sup> guerra mundial para produção de gasolina, na Alemanha. Esse catalisador apresentava boa atividade e estabilidade a pressão de 1 atm, sendo a sua redução favorecida numa temperatura em torno de 638 K com duração de 5-20 horas; a obtenção de produto com maior peso molecular médio era favorecido pela presença de tória.

Em 1935, Fischer apresentou dados relativos à seletividade de Co para produção significativa de alcanos lineares, com número de cetana de 105, mostrando a possibilidade de uso como combustível diesel.

Fischer e Pichler (1935-1936) obtiveram resultados mais favoráveis em torno de uma maior seletividade para hidrocarbonetos líquidos saturados, utilizando catalisador de cobalto, mais estável, em pressões na faixa de 5-20 atm, estabelecendo uma rota definida para produção de óleo diesel e parafinas.

Artigos publicados em 1945 por Haensel ressaltam as condições ótimas de temperatura (aproximadamente 638 K), tempo (aproximadamente 4,5 h) e alta

taxa de fluxo de gás para a etapa de redução visando minimizar efeitos da presença de vapor d'água.

Em 1950, a empresa Sasol passou a produzir combustíveis e produtos químicos usando carvão como matéria-prima e catalisador a base de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch. Declínio nas atividades de pesquisa e desenvolvimento na síntese de Fischer-Tropsch foi constatado, em função da maior disponibilidade de petróleo a preços competitivos nessa época.

A redescoberta do cobalto ocorreu a partir de 1975. Catalisadores mais ativos, com alta área específica ( $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), promovidos com Ru e óxidos básicos ( $\text{ThO}_2$ ) foram desenvolvidos. Estudos relacionados aos efeitos de baixa acidez, alta pureza e alta área superficial dos suportes foram enfatizados.

Entre 1975-1988, vários estudos relevantes contribuíram para melhor entendimento e aprimoramento da síntese Fischer-Tropsch. Vannice [22] realizou medidas de atividade específica para hidrogenação do CO em presença de metais suportados, incluindo cobalto, baseado na quimissorção do hidrogênio. Os autores observaram que a massa molecular média de hidrocarbonetos produzida pela síntese de Fischer-Tropsch decresceu na seguinte sequência:  $Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd$ .

Bartholomew et al [23] investigaram métodos de preparação, caracterização e testes de atividade do cobalto em diferentes suportes. A extensão da redução e dispersão do catalisador de cobalto, a avaliação dos efeitos do suporte e da estrutura da superfície, além dos efeitos da adição de Pt como promotor, foram estudados. Os autores avaliaram que o uso de catalisadores suportados a base de cobalto (teor de cobalto de 10% p/p) ocasionou um aumento na atividade dependendo da natureza do suporte utilizado. Esse incremento obedeceu à seguinte ordem:  $\text{Co}/\text{MgO} < \text{Co}/\text{C} < \text{Co}/\text{SiO}_2 < \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Co}/\text{TiO}_2$ . As condições utilizadas durante os testes catalíticos realizados na síntese de Fischer-Tropsch foram as seguintes:  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $T = 498 \text{ K}$  e  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ .

Iglesia et al [24] desenvolveram modelos quantitativos para descrever os efeitos da adição de Ru, como promotor, junto a catalisadores de  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  ou

Co/SiO<sub>2</sub> para a síntese de Fischer-Tropsch. Os resultados revelaram que a adição de pequenas quantidades de Ru favoreceu a reação, associada a maior densidade de sítios de Co presente, com maior seletividade para C<sub>5+</sub>, sem alterar a dispersão do Co. No produto, um maior percentual de parafinas foi também evidenciado.

Desde 1985, um grande número de patentes e trabalhos publicados tem ocorrido na área de GTL, com ênfase nos catalisadores à base de cobalto, promovidos com metais nobres, incluindo Pt, Pd, Re e Ru e/ou terras raras (óxidos de Zr, La, Gd, Ti, etc.), com suportes estabilizados (SiO<sub>2</sub> com ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> com SiO<sub>2</sub>).

Outros metais e seus respectivos óxidos (Cu, Mn, Zn) adicionados ao catalisador também têm sido investigados.

Goodwin et al [25] analisaram os efeitos da adição de Zr, La e Ru como promotores nas propriedades catalíticas. Eles, também, desenvolveram catalisadores de cobalto de alta atividade e seletividade, promovidos com Re, Ru, Pt ou Pd. A platina favoreceu a taxa de reação global, propiciando uma melhor dispersão do cobalto. A adição de Pt, Pd ou Ru aumentou a resistência à oxidação, sendo que o Ru aumentou a resistência à desativação por carbono. Para ambos foi imprescindível o forte contato entre Co e Ru durante a preparação do catalisador.

Holmen et al [26] estudaram os efeitos da adição de ZrO<sub>2</sub> e promotores metálicos na atividade específica do cobalto. A utilização de suportes com baixa acidez juntamente com adição de ZrO<sub>2</sub>/ThO<sub>2</sub> (básicos) favoreceram uma baixa seletividade para metano e alta taxa de redução de Co e diminuíram a possibilidade de craqueamento de olefinas intermediárias.

Os conhecimentos adquiridos ao longo dos anos em pesquisa e desenvolvimento de plantas de Fischer-Tropsch agregaram dados e conceitos que definiram no 4º período do uso do cobalto, os princípios gerais de um projeto catalítico, especificamente o conceito triangular, onde o projeto catalítico é uma combinação otimizada das *propriedades mecânicas* (resistência/atrito), *propriedades físico-químicas* tais como: área específica, porosidade, acidez,

composição e densidade, como também as *propriedades catalíticas*: atividade, seletividade e estabilidade.

Numerosos dados relevantes ao projeto de catalisadores a base de cobalto, otimizados, para plantas de Fischer-Tropsch estão disponibilizados na literatura/patentes comprovando forte correlação das características estruturais do catalisador com aspectos fundamentais das etapas de preparação e pré-tratamento.

*Em resumo, catalisadores baseados em cobalto com alta atividade para Fischer-Tropsch requerem: alta área específica, alto grau de redução, alta densidade de sítios de cobalto (normalmente > 10% em peso), moderada dispersão, tamanho apropriado de partícula, associados à utilização de suportes inertes com área específica elevada e possível adição de promotores (Pd, Pt, Re ou Ru). Essas características/propriedades conferem ao catalisador de cobalto uma alta seletividade para a fração C<sub>5+</sub>.*

Métodos e condições de preparação de suportes com alta área específica, resistência mecânica e alta densidade de sítios ativos tem sido investigados, especialmente, para SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e mais recentemente através do uso de materiais mesoporosos.

Ernst et al [27] estudaram a atividade e a seletividade na síntese de Fischer-Tropsch, de catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub>. Foi observado, um incremento na atividade com o aumento da área específica e uma maior seletividade para hidrocarbonetos de alto peso molecular, quando foram utilizados catalisadores com diâmetro de poro do suporte menores que 4 nm.

Iglesia et al [24,28] estudaram o mecanismo de crescimento da cadeia para catalisadores de cobalto suportados. Os resultados mostraram que diferenças em torno da seletividade para a fração C<sub>5+</sub> foram ocasionadas pelo efeito da estrutura física do suporte na extensão de readsorção de  $\alpha$  – olefinas. Portanto, a porosidade do suporte foi extremamente importante para o crescimento da cadeia e difusão dos produtos na síntese Fischer-Tropsch. Os autores sugeriram que o uso de suportes com distribuição de tamanho de poro não uniforme tais como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> etc, ocasionaram uma distribuição ampla de produtos.

De acordo com estudos realizados por [28] foi observado que uma alta produtividade na síntese de Fischer-Tropsch para catalisadores de cobalto suportados, requereu cristalitos de cobalto pequenos com alta densidade do metal na superfície. Entretanto, quanto menor o tamanho do cristalito de cobalto utilizado, maior foi a interação metal-suporte, acarretando menor grau de redução do catalisador e conseqüentemente menor atividade para a síntese FT. Em suma, para a preparação de catalisadores de cobalto altamente ativos, é necessário balancear precisamente a dispersão e a redutibilidade dos mesmos, segundo [28].

Song et al [29] estudaram o efeito do tamanho de poro na atividade para síntese de Fischer-Tropsch de catalisadores de cobalto suportados em sílica. Os resultados mostraram uma forte influência da porosidade do suporte na estrutura, redução e atividade na síntese de Fischer-Tropsch. Uma menor dispersão foi determinada para poros com dimensões maiores. Cristalitos menores foram formados nos poros menores e apresentaram grau de redução menor. A interação entre espécies de óxidos de cobalto com o suporte decresceu com o aumento do tamanho do poro. Os catalisadores com diferentes tamanhos de poro mostraram diferentes propriedades de adsorção de CO, sendo que apenas as partículas de cobalto, em tamanho apropriado, forneceram um número ótimo de sítios ativos e conseqüentemente favoreceram a adsorção do CO (tipo ponte).

Os catalisadores com tamanhos de poros na faixa de 6-10 nm apresentaram maior atividade em Fischer-Tropsch e maior seletividade para C<sub>5+</sub>.

Iwasaki et al [30] sintetizaram um tipo de material mesoporoso silicato cristalino (SCMM), por tratamento hidrotérmico, com poros uniformes (semelhante a argila esmectita), para uso como suporte para o cobalto (5% p/p).

Dois tipos de SCMM foram preparados: [Si<sub>3,6</sub> Al<sub>0,4</sub>] [Mg<sub>3</sub>] (O,OH)<sub>12</sub> (SCMM1) e [Si<sub>4</sub>] [Mg<sub>2,6</sub> Li<sub>0,4</sub>] (O,OH)<sub>12</sub> (SCMM2). Foi demonstrado que o tamanho da partícula variou de 5 a 25 nm, com o aumento da temperatura da síntese hidrotérmica e o diâmetro médio de poro alterou de 3 para 12 nm.

No teste catalítico, realizado em reator de leito fixo (T=506 K, P=2,1 MPa), foi observada alta conversão de CO com o suporte SCMM, gerando



n-hidrocarbonetos como produto principal, além de olefinas e hidrocarbonetos isomerizados em quantidades significativas, especialmente no Co/SCMM-1. Os principais resultados da síntese estão resumidos na tabela 5.

Tabela 5 - Hidrogenação de CO em presença de catalisadores de cobalto suportados em SCMM.

Catalisador	Suporte		Conversão CO(%)	Seletividade de Produto (%)			C <sub>2-6</sub> /	iC <sub>4-6</sub> /
	SSA (m <sup>2</sup> /g)	APD (nm)		HC	C-O	CO <sub>2</sub>	C <sub>2-6</sub>	C <sub>4-6</sub>
							%	%
Co/SCMM-1	547	3,6	31,7	94,6	4,1	1,4	49,1	11,5
Co/SCMM-2	422	3,9	14,9	92,6	4,7	2,6	29,6	5,8
SiO <sub>2</sub>	257	> 10,0	9,1	90,4	7,3	2,3	29,6	3,5

SSA = Área específica (BET) / APD = diâmetro médio de poro. Fonte [30]

Foi constatado que a distribuição de produtos para Co/SCMM1 desviou significativamente da linha reta na região de hidrocarbonetos mais pesados (equação Anderson-Schultz-Flory) em presença de alta pressão. Os hidrocarbonetos mais pesados, os quais são dependentes do tamanho do poro, foram inibidos de formar. A quantidade de produtos ramificados aumentou com o número de carbono na cadeia e a probabilidade de crescimento da cadeia no Co/SCMM2 foi maior que no Co/SCMM1.

O catalisador suportado, testado na reação de Fischer-Tropsch, apresentou resultados evidenciando uma conversão maior de CO no suporte SCMM, comparativamente o catalisador suportado em sílica comercial. O tamanho de poro e as características da carga na superfície do SCMM, significativamente, afetaram a seletividade dos produtos.

Kraum et al [31] estudaram a dependência da atividade do catalisador de cobalto, na síntese de Fischer-Tropsch, com o tipo de precursor (oxalato, acetato e acetilacetato) e suporte (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>) utilizados.

A preparação dos catalisadores suportados em titânia ocorreu pelas técnicas de impregnação úmida incipiente e precipitação. Os precursores de cobalto do tipo oxalato, acetato e acetilacetonato apresentaram maior atividade em comparação ao catalisador preparado a partir do nitrato (referência). Análise de XRD identificou a formação da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristalina.

O teste catalítico revelou que a probabilidade de crescimento da cadeia aumentou na seguinte ordem: acetilacetonato de cobalto (III) (aproximadamente 0,71) < acetato de cobalto (aproximadamente 0,74) < acetilacetonato de cobalto (II), nitrato de cobalto, oxalato de cobalto (aproximadamente 0,82).

Para os catalisadores suportados em  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , a atividade seguiu a seguinte ordem:  $\text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{CeO}_2$ . No caso da zircônia ocorreu a formação do óxido de cobalto cristalino ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), sendo que o mesmo não foi detectado para o suporte de  $\text{CeO}_2$ . Uma correlação entre atividade e dispersão do cobalto foi observada.

#### 2.5.4. Catalisador de Ferro

Publicações de Fischer-Tropsch, em 1926, ressaltavam dados relevantes para utilização mais eficiente do ferro como catalisador para síntese de hidrocarbonetos. Adição de promotores químicos, tais como cobre e potássio, aumentam a atividade global na síntese de Fischer-Tropsch e facilitam a redução do óxido de ferro para ferro metálico. O cobre também minimiza a sinterização do catalisador de ferro, pois diminui a temperatura da etapa de redução.

Em 1928, outros trabalhos publicados de Fischer-Tropsch enfatizam o uso de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,5-1%) como o melhor promotor para o ferro e a decomposição térmica de nitratos em suportes porosos como a técnica de preparação de catalisadores mais eficientes.

Em 1950, a Sasol iniciou a produção de combustíveis e produtos químicos usando carvão como carga e catalisador de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch. Essas unidades ainda hoje estão em operação.

Geralmente, catalisadores a base de ferro apresentam decréscimo na taxa de produtividade quando a conversão de CO aumenta, tanto para composição típica do carvão ( $H_2/CO = 0,7$ ) ou do gás natural ( $H_2/CO = 1,7$ ), com seletividades semelhantes nos dois casos.

Várias parafinas e olefinas, desde metano até ceras de alto peso molecular, podem ser sintetizadas via síntese de Fischer-Tropsch. Durante ativação pelo gás de síntese e subsequente reação de Fischer-Tropsch, várias fases incluindo ferro metálico, carbetos de ferro e óxidos de ferro são detectadas. A distribuição e a quantidade dessas fases dependem das condições de ativação e reação, ocasionando diferentes resultados na síntese de Fischer-Tropsch.

Niemantsverdriet et al [32] propuseram que átomos de ferro na superfície seriam as fases ativas durante a reação de Fischer Tropsch, enquanto Raupp et al [33] e Ameise et al [34] consideraram carbetos ou mistura de carbetos com ferro metálico como fase ativa. Alguns trabalhos posteriores, como Reymond et al [35] sugeriram a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) como a fase ativa.

Soled et al [36] mostraram que adições de potássio e cobre atuam como promotores em reações de Fischer-Tropsch catalisadas por óxidos de Fe-Zn. As condições utilizadas na síntese foram as seguintes: 543 K/ 1 MPa/  $H_2/CO=2/1$ . A presença simultânea de K e Cu aumentaram a atividade, entretanto, mantiveram a seletividade para produção de olefinas maiores. A fração de olefinas na faixa de  $C_5-C_{15}$  correspondeu a aproximadamente 25% da fração de hidrocarbonetos.

Davis [37] investigou os impactos da adição de metais alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs) na atividade de catalisadores a base de ferro, usados em leito de lama, na reação de Fischer-Tropsch. Um catalisador precipitado de ferro-sílica com razão atômica 100 Fe/4,6 Si foi preparado por coprecipitação contínua num reator agitado. O álcali foi adicionado por impregnação incipiente do ponto úmido através de uma solução de carbonato correspondente.

Foi observado que para baixas conversões, o Li é tão efetivo quanto o K, com relação à atividade catalítica, mas comporta-se como pior promotor para altas taxas de conversão. O decréscimo na atividade catalítica, para conversão do CO,

abaixo do catalisador de ferro não promovido foi constatado para o Li, Cs e Rb. Para baixas conversões (< 40%) as diferenças entre os metais são menos significativas do que para níveis de altas conversões.

Em termos de seletividade, o catalisador de ferro não promovido produziu mais C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> e menos gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) e diesel (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>). Entre os metais alcalinos, Na gerou as maiores frações de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> e gasolina e a menor fração de diesel. O potássio produziu as menores frações de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> e gasolina, mas obteve as maiores frações de C<sub>19+</sub>.

Os resultados também revelaram que, para baixas conversões, a síntese de Fischer-Tropsch é relativamente rápida comparada à reação de “shift”, favorecendo uma maior conversão do CO para hidrocarbonetos. O decréscimo na razão H<sub>2</sub>/CO ocasiona que WGS passe a ser etapa determinante (em torno de 50% de conversão de CO, a taxa da síntese de Fischer-Tropsch depende da produção de hidrogênio pela reação de “shift”).

A presença de água na alimentação do gás de síntese não inibiu a taxa de FTS (até ~ H<sub>2</sub>O/CO = 0,3), mas foi observado um aumento na taxa de reação WGS.

A seletividade para metano não aumentou consideravelmente na faixa de conversão de 20-90%, exceto para catalisadores de ferro não promovidos e promovidos por Li. Logo, a fração de metano nos produtos não mostrou dependência com o promotor.

Em relação aos quatro metais alcalinos do grupo II, bário, berílio, cálcio e magnésio, estes mostraram, em geral, menor atividade na síntese de Fischer-Tropsch (FTS), menor atividade em WGS e maior seletividade para metano em relação aos catalisadores promovidos com potássio.

Catalisadores de ferro operam numa faixa de temperatura mais ampla (473-623 K) em relação ao catalisador de cobalto. A velocidade espacial de operação é aproximadamente proporcional à pressão. Entretanto, pressões acima de 450 psi são usadas para tempos longos de operação, podendo ocorrer a formação da fase carbonil-ferro, deteriorando o catalisador [20]. A temperatura

afeta significativamente a distribuição de produtos. Temperaturas mais elevadas favorecem a produção de gasolina, decrescendo a formação de produtos mais pesados.

Historicamente, catalisadores a base de ferro, em reatores de leito fixo ou de lama, não são suportados. Problemas como degradação básica do catalisador com a produção de ferros que obstruem o leito fixo (gerando elevado gradiente de pressão) ou dificultam a separação da lama geralmente ocorrem. A tendência ao desgaste por atrito é uma das principais limitações de catalisadores baseados em ferro. Consequentemente, a utilização de um suporte é recomendável para melhorar a resistência ao atrito aliado a uma maior estabilidade; Um decréscimo na taxa de desativação e melhor seletividade também foram reportados por Bukin et al [38]. Entretanto, a menor atividade apresentada pelos catalisadores de ferro suportados tem sido atribuída ao efeito da interação metal-suporte que afeta a redução da fase de ferro.

Bukur et al [39] estudaram a redução e o comportamento catalítico, na síntese de Fischer-Tropsch, de catalisadores a base de ferro suportados em sílica e alumina, preparados pelo método de impregnação incipiente do ponto úmido, com quantidades apropriadas de nitrato férrico, nitrato de cobre e bicarbonato de potássio. Cu e K têm sido tradicionalmente utilizados como promotores. O percentual de ferro incorporado nos catalisadores suportados foi em torno de 33,8%. Amostras de catalisadores de ferro precipitado com composições de: 100Fe/ 3Cu/ 4K/ 16SiO<sub>2</sub> (59,7% Fe) e 100Fe/ 5Cu/ 6K/ 24SiO<sub>2</sub> (55,4% Fe) foram também preparadas e utilizadas para comparação. Segundo os autores, o alto percentual de ferro presente nos catalisadores estava correlacionado a alta produtividade no reator. As análises de redução revelaram que os catalisadores de ferro suportados em alumina apresentaram menor grau de redução em relação ao suporte de sílica e aos catalisadores precipitados, sugerindo que a alumina inibiu o processo de redução do ferro.

Os testes catalíticos realizados, em leito de lama, mostraram uma atividade de cerca de 20-40% maior do catalisador suportado em sílica comparativamente aos catalisadores precipitados, enquanto que para o suporte de alumina, a atividade foi em torno de 50% menor em relação ao catalisador suportado em

sílica e apresentou também a maior taxa de desativação em relação aos demais. Segundo os autores, a baixa atividade do catalisador suportado em alumina foi relacionada ao menor grau de redução apresentado, à natureza das fases de ferro presentes e ao tamanho de partícula. Em termos de seletividade, o catalisador de ferro suportado em sílica exibiu menor percentual de formação de olefinas, maior tendência a metanação e maior formação de hidrocarbonetos na faixa de  $C_2-C_4$ , comparativamente aos catalisadores precipitados e ao suportado em alumina. A distribuição de produtos ocorreu de forma similar para esses dois últimos. Essa diferença de comportamento em termos da seletividade foi atribuída a uma possível inibição do efeito promotor do potássio, causado por interações entre o potássio e os suportes, sendo de maior intensidade no caso do suporte de sílica.

Jin et al [40] investigaram as transformações de fase em catalisadores de ferro, tipicamente empregados na síntese de Fischer-Tropsch, durante experimentos de redução com temperatura programada (RTP). Catalisadores de ferro, suportado em sílica e não suportado, foram analisados em condições idênticas de RTP e apresentaram diferentes resultados. Para o catalisador não suportado com composição nominal de 88,95% de  $Fe_2O_3$ , 11% CuO e 0,05%  $K_2O$  (em peso), não foi observado a formação de carbeto nem a ocorrência de deposição significativa de carbono, ocorrendo apenas uma redução para ferro metálico. Este fato foi atribuído à presença de contaminantes de enxofre presentes.

A presença do cobre facilita a redução do óxido de ferro, especialmente, na transformação de hematita para magnetita. Entretanto, este efeito de promoção foi inibido devido à segregação do cobre da fase de óxido de ferro, ocasionando uma temperatura maior de redução na transformação da fase de hematita para a fase magnetita. A segregação do cobre foi atribuída ao processo de calcinação, segundo [40]. Em relação ao catalisador de ferro suportado em sílica, com composição de 20% Fe, 0,9% Cu e 1,1% K (em peso), preparado por impregnação incipiente no ponto úmido, três estágios de redução foram identificados: da fase hematita para magnetita, fase magnetita para carbeto de ferro e no terceiro estágio a ocorrência de deposição significativa de carbono seguido de carburização. O suporte de sílica diminuiu a mobilidade das fases de ferro, evitando o processo de

sinterização durante os experimentos de RTP. Não foram observadas interações do tipo ferro-suporte.

Segundo O'Brien et al [41], os catalisadores baseados em ferro tem sido preferencialmente utilizados na forma não suportada, tanto em reatores de leito fixo quanto em leito de lama. Entretanto um dos principais problemas apresentados por esses catalisadores é o processo de degradação física com conseqüente produção de finos de catalisador que obstruem, principalmente, reatores de leito fixo, gerando gradientes de pressão elevados ou dificultando a separação posterior da lama que contém o catalisador. Os autores [41] investigaram as propriedades de catalisadores a base de ferro suportados e preparados através de impregnação incipiente ao ponto úmido com  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{KNO}_3$ . Os suportes estudados foram sílica, alumina, silicato de magnésio e aluminato de magnésio. O teor de ferro incorporado foi de 21-23% p/p. Os testes catalíticos foram realizados na síntese de Fischer-Tropsch num reator CSTR a 523 K, 1,31 MPa e  $\text{H}_2/\text{CO} = 0,7$ , com o objetivo de desenvolver um catalisador de alta resistência ao atrito.

A difração de raios-X mostrou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como sendo a fase cristalina para todos os catalisadores. A área específica, pelo método BET, e o volume de poros foram maiores para o catalisador de ferro suportado em sílica conforme pode ser visto na tabela 6.

Tabela 6 - Área específica e volume de poros para catalisadores de ferro suportados.

	<b>Área Específica</b> ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	<b>Volume de Poros</b> ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
Sílica	284	1,15
Silicato – magnésio	231	0,54
Alumina	196	0,43
Aluminato de magnésio	71	0,37
100Fe/6Cu/8,1K/250 $\text{SiO}_2$	127	0,53
100Fe/6Cu/8,1K/260 $\text{MgO}_2\text{-xSiO}_2$	57	0,22
100Fe/6Cu/8,1K/250 $\text{Al}_2\text{O}_3$	78	0,19
100Fe/6Cu/8,1K/260 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	43	0,16

Fonte: [41]

Os resultados revelaram que a taxa de produção de hidrocarbonetos diminuiu com o aumento da conversão de CO, tanto para uma corrente de gás de síntese similar à proveniente do carvão ( $H_2/CO = 0,7$ ) quanto para uma corrente de composição típica oriunda do gás natural ( $H_2/CO = 1,7$ ). Além disso, os catalisadores de ferro suportados em alumina e aluminato de magnésio apresentaram maiores conversões em relação aos demais suportes. Quando comparados aos catalisadores não suportados (precipitados), os testes mostraram que o catalisador suportado mais ativo ( $100Fe/ 6,0Cu/ 8,1K/ 260MgAl_2O_4$ ) obteve uma produtividade de cerca de 75% em relação ao catalisador não suportado ( $100Fe / 6Cu/ 8K / 6SiO_2$ ). A produção de metano foi mais intensa para os catalisadores suportados. Em todos os casos, o uso de catalisadores não suportados resultou em maior seletividade para alcenos em comparação aos catalisadores suportados, sendo que em geral, o catalisador de ferro suportado em aluminato de magnésio apresentou o comportamento mais similar ao catalisador precipitado com referência à seletividade e a atividade.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que os catalisadores suportados em sílica exibiram poucos sinais de atrito, enquanto os suportados em alumina e aluminato de magnésio não mostraram uma boa resistência ao atrito, ocorrendo, inclusive, fratura dos mesmos durante os testes. Uma desintegração durante as 24 horas de operação foi também observada para os catalisadores de ferro não suportados. Logo, a resistência e a integridade de todos os catalisadores suportados foram bem superiores em relação ao tipo precipitado durante longos períodos de utilização em reatores de leito de lama na síntese de Fischer-Tropsch.

### **2.5.5. Catalisadores Bimetálicos**

A adição de um segundo metal pode alterar, sistematicamente, a estrutura eletrônica do catalisador, as dimensões, as características de adsorção da superfície, o processo de redução, e em certas circunstâncias o comportamento quanto a possíveis desativações. Além disso, mudanças substanciais podem ser observadas na atividade e distribuição de produtos, como no caso da incorporação de cobalto e ferro num suporte para síntese de Fischer-Tropsch.



Catalisadores a base de Fe-Ru tem sido investigados em função do interesse na aplicação em Fischer-Tropsch, pois a adição de Ru ocasiona uma melhor estabilidade do sistema catalítico durante esta síntese, comparado ao catalisador monometálico a base de ferro, além de uma melhor dispersão [42,43].

Bahome et al [44] estudaram a utilização de catalisadores bimetálicos a base de Fe-Ru suportados em nanotubos de carbono para teste na síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores foram preparados por co-impregnação de sais de ferro e rutênio junto ao suporte e promovidos com potássio e/ou cobre, produzindo amostras com as razões de: 5 Fe/ 0,125 Ru e 2,5 Fe/ 0,0625 Ru. Os testes catalíticos ocorreram num reator de leito fixo (548 K, 0,8 MPa,  $H_2/CO = 2/1$ ) e os resultados mostraram que os catalisadores bimetálicos mantiveram a estabilidade durante a reação, não ocorrendo sinterização apreciável durante o curso da reação.

Ma et al [45] investigaram os efeitos da adição de Mo nas propriedades de catalisadores a base de Fe-Cu-K suportados em carbono ativado, visando a produção de combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch. A incorporação dos metais ocorreu via impregnação, resultando nos seguintes teores finais (% p/p): Fe = 15,7%, Cu=0,8%, K = 0,9% e Mo = 0,12%.

A adição de Mo favoreceu a dispersão do ferro após a redução do catalisador a 673 K por 12 horas e desfavoreceu a aglomeração das partículas de ferro nas condições utilizadas nas etapas de redução e reação. Os estudos de redução com temperatura programada (RTP) indicaram um processo de redução via três estágios ( $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ ) e uma forte interação entre óxidos de Fe e Mo, provocando um decréscimo no percentual de redução. Os catalisadores de Fe – Mo – Cu – K/C foram testados a 583 – 593 K, 2,2 MPa e  $H_2/CO = 0,9$  num reator de leito fixo. Os resultados mostraram uma melhor estabilidade dos catalisadores com teores de 6 e 12% de Mo, sendo que a atividade para o catalisador com 6% de Mo foi superior ao de teor de 12%. Este resultado foi atribuído ao maior grau de redução do óxido de ferro no catalisador com 6% de Mo. Além disso, a adição de Mo provocou um aumento na produção de metano, um decréscimo na fração  $C_{5+}$  e favoreceu as reações secundárias de formação de olefinas internas (diferentes de 1-olefinas) no produto.

O'Shea et al [46] estudaram o uso de catalisadores bimetálicos a base de Co-Fe suportados em sílica. Os catalisadores com teores de 10% Co e 5% ou 1% Fe (% p/p) foram preparados por impregnação incipiente ao ponto úmido e testados num reator de hidrogenação de monóxido de carbono nas condições de:  $P = 2 \text{ MPa}$ ,  $T = 493/513 \text{ e } 533 \text{ K}$  e  $\text{H}_2/\text{CO} = 2:1$ .

A atividade e a distribuição de produtos mostraram forte correlação com a composição do sistema catalítico. Os catalisadores monometálicos de Co exibiram alta seletividade para a fração  $\text{C}_{5+}$  (67%) e baixa taxa de metanação. Entretanto, os catalisadores somente a base de ferro apresentaram menor seletividade para  $\text{C}_{5+}$  e aumento na formação de frações mais leves e alcoóis. No caso dos catalisadores bimetálicos, a amostra Co-Fe (10/1%) mostrou alta seletividade para a produção de alcoóis (29%), com a maior proporção de produção de etanol (17%). Já para a amostra Co-Fe (10/5%), a seletividade para a formação de alcoóis aumentou em relação à amostra monometálica a base de cobalto; mas uma menor taxa de produção de  $\text{C}_{5+}$  (28%) foi observada, comparada ao catalisador monometálico de cobalto (67%). A maior tendência para a produção de alcoóis verificada junto aos catalisadores bimetálicos foi atribuída, segundo os autores, à formação da fase CoFe nas condições empregadas durante a ativação do catalisador.

Duvenhage et al [47] investigaram o uso de catalisadores de Fe-Co/TiO<sub>2</sub> na síntese de Fischer-Tropsch. Uma série de catalisadores foi preparada por impregnação ao ponto úmido com diferentes razões de Fe:Co e duas outras amostras preparadas através de mistura física com as seguintes composições: 2,5:2,5 Fe:Co/TiO<sub>2</sub> (5% de carga total metálica) e 5:5 Fe:Co/TiO<sub>2</sub> (10% de carga total metálica).

O catalisador co-impregnado com razão de 5:5 Co:Fe revelou maior atividade do que os catalisadores preparados com razões de 2,5:7,5 ou 7,5:2,5 Fe:Co. As amostras fisicamente misturadas de Fe/TiO<sub>2</sub> e Co/TiO<sub>2</sub> exibiram diferentes seletividades e maior atividade em Fischer-Tropsch do que as amostras equivalentes co-impregnadas de Fe:Co. Os valores das atividades para as amostras fisicamente misturadas foram próximos aos valores encontrados para o catalisador de 10% Co, sugerindo que o cobalto agiu independentemente do Fe na referida

amostra. Um aumento na fração  $C_{5+}$  e uma menor razão parafina/olefina foram também observados em relação à amostra co-impregnada.

Seguindo os autores, a inibição da atividade catalítica para a amostra co-impregnada foi devido às ligações Co-Fe e conseqüentemente relacionadas com interações com o suporte, afetando a redução do ferro. O comportamento na etapa de redução e a análise de Mössbauer das amostras de Fe:Co sugeriram alterações na atividade catalítica e seletividade relacionadas a fase de Co, à formação da liga FeCo e a habilidade do Co em favorecer a redução do Fe.

### **2.5.6. Reatores FT-GTL**

O controle da temperatura e a remoção/recuperação de calor são parâmetros importantes no projeto de reatores FT comerciais, visando maior seletividade de produto e vida útil do catalisador. As companhias envolvidas em projetos GTL estão buscando reduzir custos nos diversos estágios do processo, para tornar a tecnologia GTL viável comercialmente.

Os principais tipos de reatores que, em parte, dependem do tipo de sistema catalítico usado incluem: leito fixo multitubular (TFB), leito fluidizado com circulação (CFB), leito fluidizado fixo (FFB) e reator de coluna de bolha-lama (SBCR) [48].

O reator de leito multitubular fixo é o mais simples em termos de projeto mas com custo de construção elevado em função da grande quantidade de tubos que são preenchidos com catalisador. A refrigeração é realizada externamente aos tubos, sendo o diâmetro do tubo restrito a 25-50 mm devido a limitações de transferência de calor. Alguns problemas, como queda de pressão e sinterização, causadas pelo gradiente de temperatura nos tubos podem ocorrer. Catalisadores a base de ferro devem ser substituídos periodicamente, enquanto catalisadores de cobalto são regenerados in-situ. O modelo TFB foi utilizado pela Sasol (reator ARGE) e pela Shell (SMDS).

Reator de leito fluidizado com circulação (CFB) é baseado no comportamento fluido do catalisador. Apresenta melhor remoção de calor e controle da temperatura e menos problemas de queda de pressão. Opera, normalmente, em temperaturas maiores e a remoção/adção de catalisador é feita em linha. Depósitos de carbono podem ocorrer, ocasionando decréscimo da área específica do catalisador. Os processos Sasol I e II (Reator Synthol) utilizam esta tecnologia.

Reator de leito fluidizado fixo (FFB) consiste basicamente de um vaso com um distribuidor de gás no fundo e tubos de trocadores de calor suspensos. Este sistema apresenta maior estabilidade, menor consumo de catalisador e menor erosão comparado ao reator CFB. Usado nos processos Sasol II e III (reator SAS).

Reator de lama (SBCR) é largamente utilizado para altas capacidades (10.000-20.000 bpd). O gás de síntese é borbulhado numa lama de compostos parafínicos de alto ponto de ebulição e partículas de catalisador. As várias vantagens que o sistema apresenta são: facilidade de adção ou remoção do catalisador; eficiente troca térmica e controle de temperatura; menor queda de pressão; melhor controle da seletividade e custo de construção em torno de 45% menor em relação ao TFB. Foi desenvolvido pela Sasol e também pela Exxon-Mobil. Na figura 6 estão esquematizados os diversos tipos de reatores usados para síntese de Fischer-Tropsch.

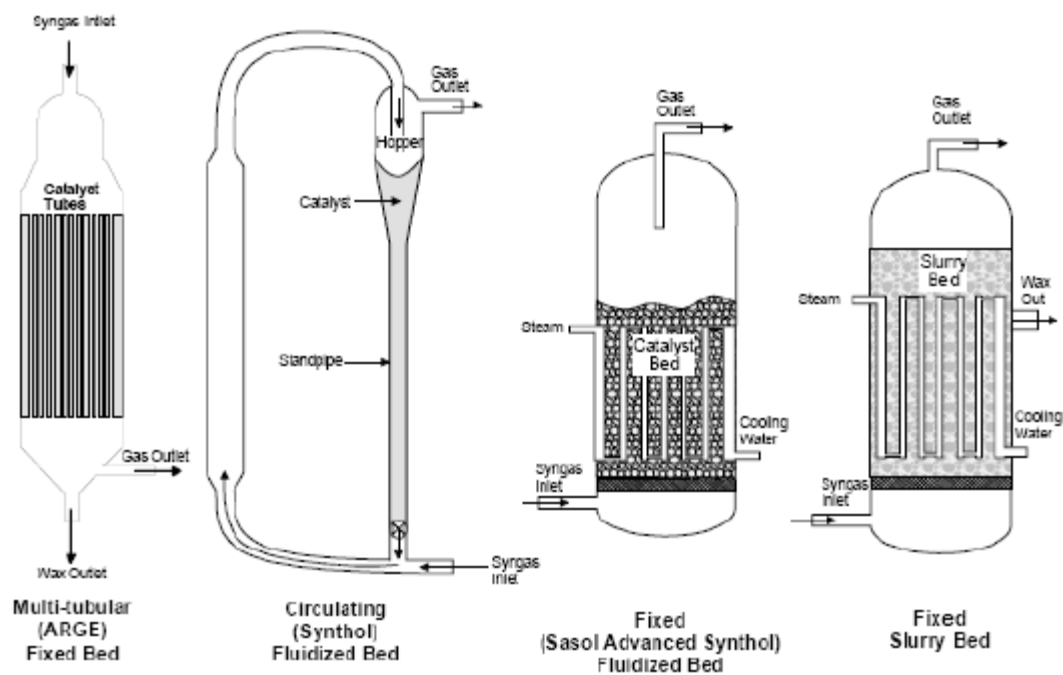


Figura 6 – Esquemas de Reactores Típicos para a Síntese de FT [49].

Na tabela 7 estão listados catalisadores típicos utilizados pelas principais companhias de plantas GTL.

Tabela 7 - Catalisadores típicos de plantas GTL.

Companhia	Constituintes Típicos			
	Primário	Promotor da Redução	Promotor para Atividade/Seletividade	Suporte
Connoco	Co	Re	N/A	Alumina
Gulf (Shell)	Co	Ru	Óxidos Promotores	Alumina
Exxon	Co	Re/Ru	Óxidos Promotores	Titânia ou TiO <sub>2</sub> /Sílica
IFP	Co	-	-	-
Intevp	Co	-	Óxidos Promotores	Sílica
Rentech	Fe	N/A	N/A	-
Shell	Co	Com ou sem metal nobre	ZrO <sub>2</sub>	Sílica
Statoil	Co	Re	Óxidos Promotores	Alumina
Sasol	Fe/Co	Pt	-	Alumina
Williams	Co	Com ou sem metal nobre	com ou sem óxidos promotores	Alumina

Fonte: Bulletin of the Catalysis Society of Índia [48].

## 2.6. Peneiras Moleculares

### 2.6.1. Introdução

Genericamente, as peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida e capacidade de distinção de moléculas devido as suas respectivas dimensões e geometria. Sólidos inorgânicos microporosos (diâmetros de poro  $\leq 2$  nm), materiais mesoporosos (aproximadamente 2-50 nm) e macroporosos ( $> 50$  nm) têm sido usados mais frequentemente em catálise heterogênea e adsorção [50].

As propriedades de textura dos suportes mesoporosos representam uma importante ferramenta para controlar a estrutura, dispersão e redução das partículas do catalisador. Partículas maiores de cobalto e maiores taxas de Fischer-Tropsch têm sido encontradas para catalisadores preparados a partir de sílicas de poro maior. Uma maior redução tem sido reportada para partículas de cobalto maiores, localizadas em suportes de poro maior. Maior dispersão do cobalto foi encontrada em sílicas mesoporosas em relação aos suportes de sílicas convencionais, especialmente para teores elevados de cobalto. A distribuição mais estreita de tamanho de poro nos materiais mesoporosos pode ser relacionada à menor sinterização das partículas de cobalto [51].

A partir da década de 90 peneiras moleculares com diâmetros de poros maiores começaram a ser sintetizadas, constituindo a família de mesoporosos conhecida como M41S (Mobil 41: Synthesis), sendo composta pelo MCM-41 (Mobil Composition of Matter) de arranjo hexagonal de tubos paralelos; o MCM-48 com organização de arranjo cúbico; e o sólido lamelar designado por MCM-50.

Na figura 7, estão representadas as estruturas das peneiras moleculares mesoporosas citadas acima.

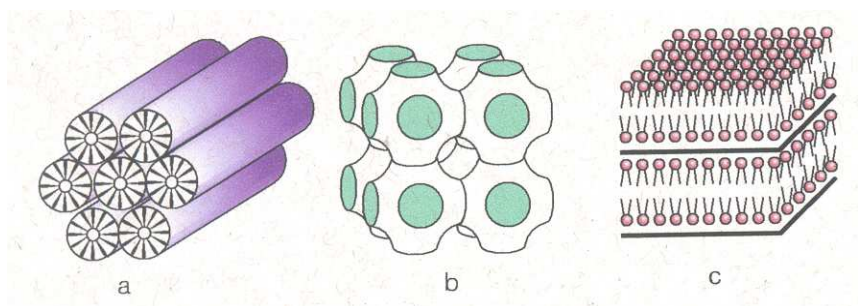


Figura 7- Estruturas mesoporosas do tipo M41S: (a) hexagonal, (b) cúbica e (c) lamelar [50].

No caso das sílicas MCM-41, MCM-48 e MCM-50, moléculas orgânicas (surfactantes) atuam como moldes na formação desses materiais.

Os materiais mesoporosos não têm uma organização igual à dos microporosos. Enquanto é possível definir uma célula unitária nos últimos, nos mesoporosos é possível apenas visualizar a geometria tetraédrica dos átomos T (basicamente Si).

Na figura 8 é possível visualizar em destaque, os poros em arranjo hexagonal de uma partícula de Si-MCM-41.

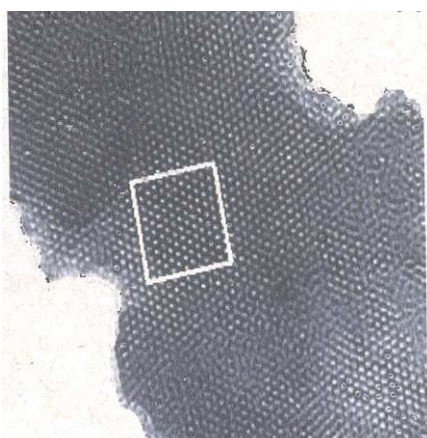


Figura 8 - Partícula de Si-MCM-41 - arranjo hexagonal [50].

Estruturas mesoporosas são tipicamente amorfas ou sólidas paracristalinas tais como sílicas, aluminas de transição ou materiais modificados, como silicatos. Os poros nesses materiais são irregularmente espaçados e o tamanho dos poros largamente distribuídos. A MCM 41 tem sido sintetizada com poros variando geralmente de 1,5 a 10 nm, dependendo das condições de síntese e do direcionador de estrutura utilizado. Uma característica importante desses materiais é a área específica extremamente elevada, podendo atingir valores próximos a 1000 m<sup>2</sup>/g. As vantagens da utilização dessas estruturas de mesoporos de dimensão regular e uniforme estão relacionadas a processos que envolvam reações de moléculas de grandes dimensões ou como suportes para espécies volumosas quimicamente ativas [52,53].

Mecanismos para formação destas peneiras moleculares mesoporosas têm sido propostos baseados em estruturas inorgânicas de morfologia variável, que são depositadas na presença de estruturas pré-formadas [52], como pode ser observado na figura 9.

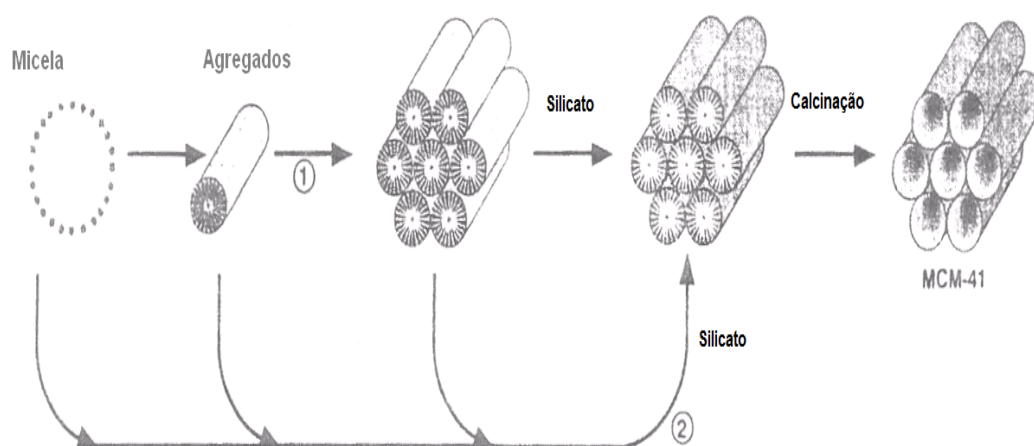


Figura 9 - Mecanismos possíveis para formação de *MCM-41* [52].



A formação de um aglomerado de micelas (moldes) ocorre através da ação de um surfactante, que posteriormente é retirado da mesoestrutura através de tratamento por calcinação, ou quando possível, através de um processo de extração por solvente. A preparação desses materiais da família M41S envolve um surfactante como o brometo de cetiltrimetilamonio [  $C_{16}H_{33} (CH_3) N^+ Br^-$  ] como agente direcionador de estrutura e uma fonte de silício/alumínio. O tipo de interação que ocorre entre o tensoativo e o precursor inorgânico determinará o tipo de estrutura primordialmente formada.

Beck et al [52] estudaram a síntese, a caracterização e propuseram um mecanismo de formação dessa família de peneiras moleculares mesoporosas, designadas por M41S. Um mecanismo (LCT) baseado na estrutura cristalina de um surfactante líquido que atua como direcionador orgânico foi proposto.

Foi demonstrado que a estrutura e a dimensão do poro da MCM-41 estão relacionadas às propriedades do surfactante, incluindo comprimento da cadeia do mesmo e a solução química. Os autores concluíram que o material M41S pode ser sintetizado a partir de fonte variada de sílica e surfactantes, e pode ser preparado na forma de silicato ou aluminosilicato. Os dados obtidos através da técnica de difração de raios-X, para uma amostra MCM-41 preparada com o precursor  $C_{16}H_{33} (CH_3)_3 NOH/Cl$ , são mostrados na figura 10. Os picos em  $2\theta$  na faixa de 3-5 são indexados a uma estrutura hexagonal, típica do material MCM-41.

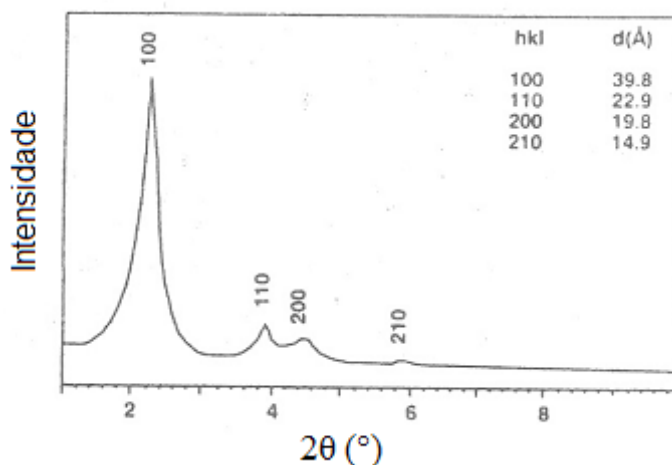


Figura 10 - Difração de raios-X da sílica mesoporosa, *MCM-41*, calcinada [52].

O efeito da variação do comprimento da cadeia do surfactante ( $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ) no produto MCM-41 é mostrado na tabela 8. É observado que o diâmetro de poro aumenta com o incremento de n.

Tabela 8 - Efeito do comprimento da cadeia do surfactante no tamanho do poro da MCM-41

Comprimento da Cadeia do Surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ n =	XRD $d_{100}$ (nm)	$ao=2d_{100}/\sqrt{3}$ (nm)	Tamanho de Poro (nm)
8	2,7	3,1	1,8
9	2,8	3,2	2,1
10	2,9	3,3	2,2
12	2,9	3,3	2,2
14	3,3	3,8	3
16	3,5	4	3,7

Fonte: [52]

A adição de auxiliares orgânicos como mesitileno (MES) à mistura reacional também foi estudada na síntese desses materiais. Resultados mostraram que diâmetros de poro, geralmente, aumentam na proporção da quantidade de mesitileno adicionado, mas apenas se isto ocorrer no estágio inicial da formação do gel.

A formação da peneira molecular MCM-41 é baseada em interações eletrostáticas que possibilitam a síntese de materiais MCM-41 com estrutura de parede de carga negativa. Vários estudos têm sido realizados visando modificar a sílica mesoporosa MCM-41 com íons metálicos, que são introduzidos durante a síntese hidrotérmica do MCM-41, com o objetivo de incorporá-los na estrutura para conferir ao material uma acidez de Bronsted, Lewis ou propriedade redox.

Panpranot et al [54] estudaram o efeito da utilização de nitrato de cobalto, cloreto de cobalto, acetato de cobalto e acetilacetato de cobalto como precursores para síntese de catalisadores de Co/MCM-41 via procedimento de impregnação incipiente ao ponto úmido. Os resultados mostraram que os catalisadores preparados a partir de nitrato de Co apresentaram maior atividade na síntese de Fischer-Tropsch, em relação aos demais precursores.

Panpranot et al [55] investigaram o uso de catalisadores de Co-Ru/MCM-41 (0,5% Ru) com diferentes teores de Co (5,8 e 14%) para teste catalítico na síntese de Fischer-Tropsch. Comparativamente ao catalisador de Co-Ru/SiO<sub>2</sub>, ocorreu aumento na atividade para hidrogenação do CO, atribuída ao aumento da concentração de sítios ativos. A extensão da desativação, durante o período inicial da reação, ocorreu de forma similar para os catalisadores de Co-Ru suportados em MCM-41 e SiO<sub>2</sub>. Entretanto, resultados de fisissorção com N<sub>2</sub> e difração de raios-X revelaram que a estrutura do MCM-41 pode ser parcialmente comprometida devido a sua instabilidade em torno do vapor d'água durante a redução do catalisador e hidrogenação de CO.

Szegadi et al [56] investigaram a síntese e caracterização de materiais mesoporosos MCM-41 tipo esféricos com incorporação de alumínio, ferro, cobalto e cobre nas paredes dos poros. Estudos anteriores mostraram que a adição de álcool a mistura reacional ocasionou um processo de cristalização homogêneo e favoreceu a formação do MCM-41 de forma esférica [57]. Na preparação experimental do MCM esférico, brometo de n-hexadeciltrimetilamônio (C<sub>16</sub>TMABr), água deionizada, etanol, solução aquosa de amônia e tetraetilortosilicato (TEOS) foram utilizados. Para incorporação do alumínio, cobre, cobalto e ferro foram usados: NaAlO<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, respectivamente.

Resultados de DRX sugeriram que as amostras de Si-MCM-41 esféricas possuem estrutura menos ordenada comparada ao Si-MCM-41 hexagonal; a introdução de íons de metais de transição também decresceu a ordenação estrutural.

As áreas específicas BET para amostras sem metais de transição foram superiores a 1000 m<sup>2</sup>/g. Imagens obtidas por TEM revelaram forma arredondada para amostras Si-MCM-41 e Cu-MCM-41. Para o ferro, apenas uma quantidade limitada pode ser incorporada na estrutura do silicato para obter partículas esféricas. A espessura da parede aumentou e a ordenação estrutural dos poros diminuiu ambos, com o aumento do teor de ferro na amostra.

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada na investigação da acidez dos materiais. Não foram encontrados sítios ácidos de Lewis nem Bronsted no Si-MCM-41. Para Al-MCM-41, ambos foram encontrados (1548 e 1455-1445  $\text{cm}^{-1}$ ). Para as amostras de Co e Cu-MCM-41 foram revelados apenas sítios ácidos de Lewis; no caso do ferro, uma fraca indicação de sítios de Lewis foi observada para amostras com Si/Fe-20 ou 10.

A introdução de um elemento na estrutura do silicato ocasiona tensão devido aos comprimentos de ligação e ângulos diferentes entre Si-O-Si e Si-O-Me e, de forma similar, à diferença dos raios iônicos de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Me}^{3+}$  ou  $\text{Me}^{2+}$ . As amostras com Cu e Co mostraram parâmetros estruturais mais regulares.

Park et al [58] investigaram a síntese da MCM-41 com o uso de microondas, que provocou a diminuição do tempo da síntese. Uma preparação típica do MCM-41 em condição hidrotérmica tem a duração de aproximadamente dois dias a 373 K, enquanto a preparação no aparelho de microondas ocorre em aproximadamente 40 minutos a 373-393 K. Os resultados mostraram que os agregados de micelas tornaram-se mais hidrofóbicos devido à condensação do silicato em torno da superfície das micelas. A irradiação acelerou a taxa de cristalização com mecanismo similar ao procedimento hidrotérmico.

Áreas específicas BET e volumes de poros das amostras obtidos foram na faixa de 700-1150  $\text{m}^2/\text{g}$  e 0,60-0,78  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivamente.

Li et al [59] estudaram o uso de catalisadores a base de cobalto com teores respectivamente de 5, 10 e 15% (% p/p) suportados em MCM-48. A incorporação do metal ocorreu pelo método de impregnação incipiente ao ponto úmido utilizando solução aquosa de nitrato de cobalto. A influência do tamanho de poro do MCM-48 e do teor de cobalto foi investigada na reação de Fischer-Tropsch. Os resultados mostraram que a redução e o comportamento catalítico foram afetados pelo teor de cobalto. Uma menor atividade para FTS e maior seletividade para metano foram observadas para os catalisadores com menor teor de cobalto (5%). Esse comportamento foi atribuído ao menor percentual de redução das partículas menores de cobalto presentes. Com o aumento do teor de Co (10%) ocorreu um favorecimento do tamanho do cristalito de cobalto, ocasionou maior extensão da

redução e uma formação mais acentuada da fração  $C_{5+}$ . Entretanto, para teores superiores (15%), a conversão e a seletividade, praticamente não variaram, evidenciando uma influência não significativa na reação.

### 2.6.2. Sílicas Mesoporosas: SBA-15 e HMS

Pesquisadores da Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara, anunciaram a produção de nanopartículas de sílica com poros variando de 4,6 a 30 nm. O material denominado de SBA-15 (Santa Barbara Amorfous) apresentou arranjo hexagonal de poros. Esse grupo de pesquisa contribuiu enormemente para o desenvolvimento de materiais mesoordenados formados a partir de polímeros como agentes direcionados de estrutura. Além do SBA-15, várias outras estruturas foram sintetizadas, como por exemplo, a forma cúbica, SBA-16.

Zhao et al [60,61] sintetizaram a sílica mesoporosa SBA-15 com estrutura hexagonal altamente ordenada, utilizando o copolímero orgânico tribloco ( $EO_x PO_y EO_x$ ) como agente direcionador de estrutura. A interação ocorre através de uma possível ligação de hidrogênio [ $(S^{\circ}H^+) (X^- I^+)$ ], em meio ácido.

O P123 ( $EO_{20} PO_{70} EO_{20}$ ) é um copolímero tribloco constituído de um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos laterais de polioxietileno (PEO). As unidades de PEO interagem com as espécies catiônicas formando as mesoestruturas. A remoção do polímero pode ser realizada por calcinação em temperaturas elevadas ou por extração com etanol e ácido.

Segundo os autores, a razão EO:PO afeta a formação do SBA-15; uma baixa razão (0,5 – 1% p/p) favorece a formação da estrutura hexagonal (p6 mm) do SBA-15, enquanto que uma maior concentração (2-5% p/p) produz uma mesoestrutura lamelar instável. Razões mais elevadas, como as encontradas em  $EO_{106} PO_{70} EO_{106}$ ,  $EO_{100} PO_{39} EO_{100}$  ou  $EO_{80} PO_{30} EO_{80}$  ocasionam a formação da sílica mesoporosa cúbica. Usualmente, copolímeros com uma fração maior do bloco PPO, hidrófobo, são usados como agentes direcionadores de estrutura.

O SBA-15 possui alta área específica ( $600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), com diâmetro de poro variando de *5 até 30 nm*, significativamente, maiores em relação ao MCM-41. Além disso, uma maior espessura de parede de poro (*3-6 nm*) e melhor estabilidade hidrotérmica são conferidas também ao SBA-15 comparativamente ao MCM-41.

Estudos realizados por Zhao et al [60,61] revelaram que o diâmetro de poro pode ser ajustado numa ampla faixa de tamanho através da variação de temperatura (413 a 623 K) ou tempo do tratamento hidrotérmico (11 a 72 h). Outras estratégias têm sido empregadas, alternativamente às anteriores, como o uso de soluções concentradas de copolímero tribloco, EO<sub>106</sub> PO<sub>70</sub> EO<sub>106</sub> (F127), com uma quantidade maior de blocos hidrofílicos em combinação com co-solventes apropriados (butanol, pentanol, hexanol) [62,63].

Zhao et al [64] reportaram vários procedimentos para sintetizar sílica mesoporosa SBA-15 com estrutura hexagonal bem ordenada tipo filme, esfera, esfera oca e fibra. SBA-15 tipo fibra foi preparada com tetrametilortosilicato (TMOS), como fonte de sílica, e o copolímero triblock (EO<sub>20</sub> PO<sub>70</sub> EO<sub>20</sub>, P123) como agente direcionador de estrutura. Em outro método, a SBA-15 foi sintetizada com N,N,dimetilformamida (DMF), utilizada como cosolvente, tetraetilortosilicato (TEOS, como fonte de sílica, P123 como direcionador de estrutura e HCl 4M. A esfera micrométrica de SBA-15 foi preparada com um surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), como cosurfactante, além de P123, TEOS e HCl (2M). No último procedimento, SBA-15 foi sintetizada pré-hidrolizando TEOS em solução de etanol, através de um processo catalisado por um ácido, para obter sílica oligomérica, que foi adicionada ao copolímero P123, sais inorgânicos, etanol e água.

Na figura 11 estão mostradas imagens SEM (a), (b), (d) e (e) e TEM (c) e (f); (a) e (b) representam SBA-15 preparada com TMOS e não calcinada; (c) SBA-15 preparada com TMOS e calcinada; (d) e (e) SBA-15 sintetizadas com DMF e não calcinadas; (f) SBA-15 preparada com DMF e calcinada.

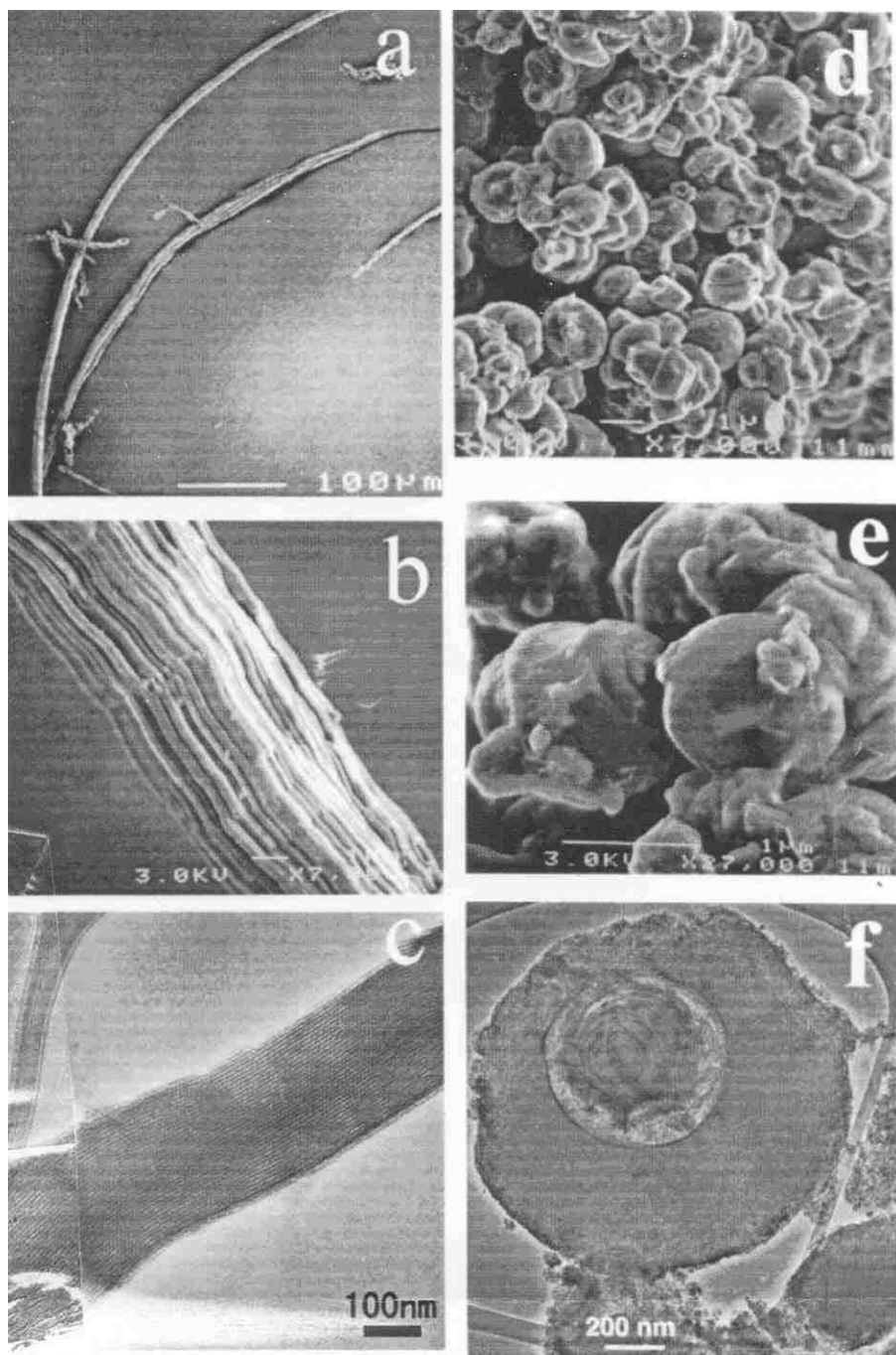


Figura 11 - Imagens SEM e TEM de sílica mesoporosa SBA-15 preparada com TMOS como fonte de sílica [64].

A morfologia do material mesoporoso SBA-15 pode ser controlada pela fonte de sílica. A figura 12 mostra imagens SEM de SBA-15 preparada com TEOS. (a) SBA-15 sintetizada e não calcinada (b) e (c) representam SBA-15 não calcinadas preparadas com DMF e THF (tetrahydrofurano), respectivamente, (d) e (e) representam SBA-15 não calcinadas e preparadas com P123 em solução de

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  e solução de  $\text{MgSO}_4$ , respectivamente (f) SBA-15 esférico sintetizado com CTAB.

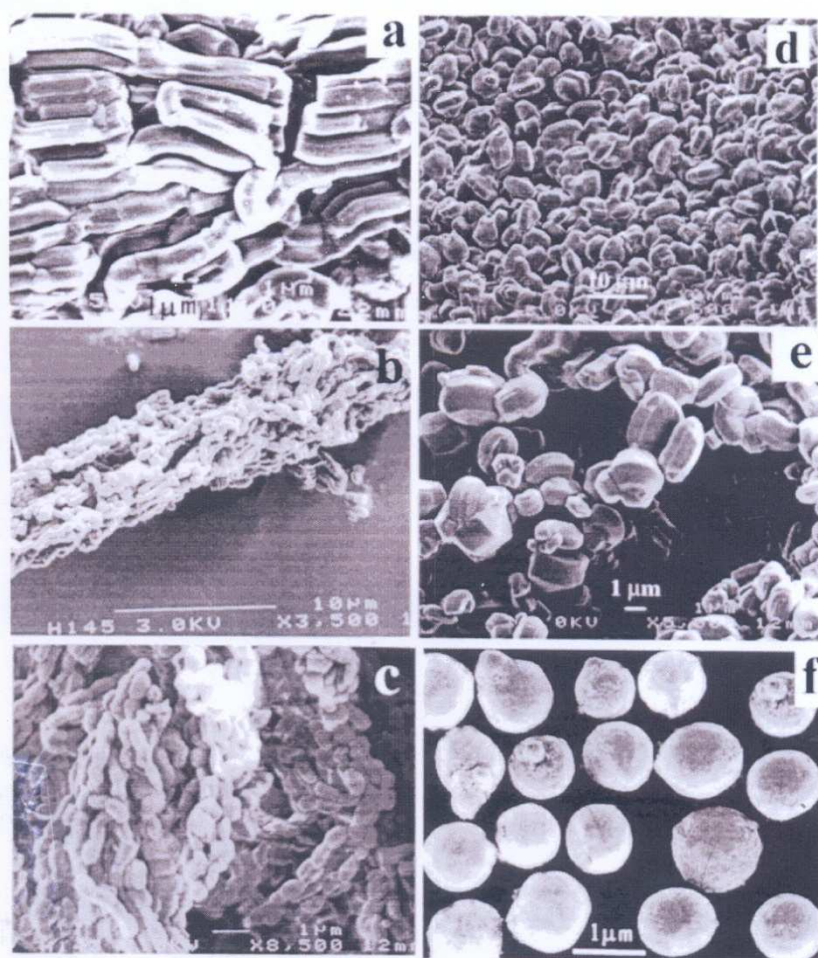


Figura 12 - Imagens SEM da SBA-15 preparada com TEOS, como fonte de sílica [64].

A SBA-15 tipo fibra preparado com TMOS, em condições ácidas, demonstrou ser longa, com diâmetro de aproximadamente 1 nm, e canais retos.

A SBA-15 tipo fibra preparada com cosolvente DMF apresentou mesocanais circulares bem ordenados com tamanho de mesoporo de aproximadamente 9,9 nm e volume de poros de 1,45 mL/g.

Esferas de sílica mesoporosa altamente ordenadas com diâmetro aproximadamente de 1 nm foram sintetizadas com CTAB, como cosurfactante.



Estudos revelaram que as estruturas mesoporosas ordenadas do material SBA-15 são conectadas através de poros complementares (microporos e pequenos mesoporos) nas paredes de poro de silício. Vários trabalhos direcionados à incorporação de heteroátomos como Al, Ti, V e outros na estrutura do SBA-15, vem sendo publicados [65].

Khodakov et al [66-68] investigaram o efeito do tamanho do poro para catalisadores de cobalto suportados em SBA-15, MCM-41 e sílica mesoporosa comercial na síntese de Fischer-Tropsch. Três amostras (Si1, Si2 e Si3) de MCM-41 foram preparadas por reagentes e condições diferenciadas. O mesmo ocorreu para as amostras de SBA-15 (Si4 e Si5). Cobalto foi introduzido nas sílicas por impregnação úmida incipiente usando soluções de nitrato de cobalto para obter 5% em peso de Co. As propriedades texturais das sílicas mesoporosas e dos catalisadores suportados nas sílicas mesoporosas estão listadas na tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades texturais de sílicas mesoporosas e catalisadores de cobalto em diferentes suportes.

Propriedades Texturais das Sílicas Mesoporosas				Propriedade Texturais do Catalisador de Cobalto			
Sílica	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	VTP (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de Poro (nm)	Cat	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	VTP (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de Poro (nm)
Si1	1481	0,75	≈ 2	CoSi1	738	0,41	2
Si2	742	0,59	≈ 2	CoSi2	462	0,46	≈ 2
Si3	1285	1,04	2,5	CoSi3	397	0,26	2
Si4	679	0,78	4,2	CoSi4	586	0,62	4,3
Si5	887	1,91	9,1	CoSi5	674	1,11	7,5
Si6	311	1,38	28	CoSi6	275	1,22	26
Si7	213	0,84	33	CoSi7	206	0,76	23

Si6 e Si7 são referentes às sílicas comerciais (padrão). Fonte [66]

A caracterização por DRX mostrou que os tamanhos dos cristalitos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dependem do diâmetro médio de poro das sílicas mesoporosas; cristalitos maiores foram encontrados nas sílicas com poros mais largos. Valores variando de 5,7 nm para CoSi1 até 23 nm para CoSi7 foram encontrados. Uma menor redução das partículas pequenas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nos suportes de poros mais estreitos foi observada por análise térmica gravimétrica (ATG). A extensão da redução variou

de 20-60% para as sílicas Si1, Si2, e Si3 (poros estreitos) até 90-100% para as de poros largos. Logo, a redução das espécies de cobalto foi menor nos suportes de poros estreitos. A taxa de reação e a seletividade para a fração  $C_{5+}$  aumentaram com o incremento do diâmetro de poro do catalisador. Além disso, os catalisadores de Co/SBA-15 apresentaram maior atividade e seletividade para a faixa de  $C_{5+}$  em relação aos catalisadores de Co/MCM-41. Este fato foi atribuído à maior redução de partículas de  $Co_3O_4$  formadas no suporte de maior poro, o SBA-15.

Wang et al [69] observaram em estudos realizados na reação de Fischer-Tropsch, uma baixa atividade e alta seletividade para a formação de metano, com a utilização de catalisadores de Co/SBA-15 preparados a partir de precursores como acetato de cobalto e acetilacetato de cobalto. Segundo os autores, esse comportamento foi devido à baixa redutibilidade das espécies de cobalto altamente dispersas no suporte.

Martinez et al [70] estudaram a influência do teor de cobalto (10-40% em peso), do precursor e de promotores (Re, Mn) nas propriedades físico-químicas e catalíticas dos catalisadores de Co/SBA-15 para FTS, realizada na temperatura de 493 K, pressão de 2 MPa e  $H_2/CO=2$ . Na preparação do SBA-15 foram utilizados: o copolímero triblock pluronic (Aldrich,  $EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}$ , P123), como agente direcionador de estrutura e tetraetilortosilicato (TEOS, Merck), como fonte de sílica. Amostras de Co/SBA-15 (teor de Co variando de 10-40% em peso) foram preparadas por impregnação usando nitrato de cobalto II (n). As amostras de Co/SBA-15 (aproximadamente 20% em peso de Co) preparadas, por impregnação, usando acetato de cobalto II (ac) e acetilacetato de cobalto II (aa) como precursores, foram também testadas. Catalisadores promovidos com Re (1% em peso) foram obtidos por coimpregnação do SBA-15 (n), assim como para o promotor Mn (2% em peso); uma amostra contendo 20% em peso de Co e os dois promotores, Re e Mn, foi também preparada.

Na tabela 10 estão apresentados resultados obtidos através de isotermas de adsorção com  $N_2$ , referentes às propriedades de textura de catalisadores Co/SBA-15, preparados a partir de diferentes precursores. Foi observada para a amostra preparada com acetato de cobalto, uma área específica (BET) inferior a preparada

com nitrato de cobalto (20% p/p de Co). A amostra obtida com o precursor acetilacetato apresentou a menor área (aproximadamente 355 m<sup>2</sup>/g), sugerindo um colapso da estrutura mesoporosa do suporte SBA-15.

Tabela 10 - Composição química e propriedades texturais de Co/SBA-15 preparado com diversos precursores.

Catalisador	Co (% em peso)	Promotores (% em peso)		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume Total de Poros (cm <sup>3</sup> /g)
		Re	Mn		
SBA-15	-	-	-	842	1,18
10 CoSBA-n	9,2	-	-	607	0,83
20 CoSBA-n	18	-	-	508	0,62
30 CoSBA-n	28,7	-	-	421	0,60
40 CoSBA-n	40,8	-	-	350	0,49
20 CoSBA-ac	17,5	-	-	467	0,62
20 CoSBA-aa	16,4	-	-	355	0,55
1Re20CoSBA-n	17,9	0,9	-	498	0,74
2Mn20CoSBA-n	17,8	-	1,8	476	0,76
1Re2Mn20CoSBA-n	17,9	1,3	2,0	443	0,63
20CoSiO <sub>2</sub>	20,5	-	-	262	0,60

Fonte [70].

Os tamanhos médios dos cristalitos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram calculados pela equação de Scherrer. Para amostra com 10% de Co em peso, o diâmetro médio do cristalito de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi 6,2 nm e aumentou até 17,6 nm para a amostra com 40% em peso de Co. Para as amostras promovidas com Re, Mn e Re-Mn, os valores dos diâmetros médios foram de 9,5 nm, 5,9 nm e 6,8 nm, respectivamente.

Análise de DRX revelou sinais de baixa intensidade para os catalisadores preparados a partir de acetato e acetilacetato como precursores, sugerindo uma alta dispersão do cobalto nessas amostras.

O teste catalítico (FT) foi realizado num reator de leito fixo (di=10 mm, L=40 cm). Os resultados estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Resultados da síntese de FT para catalisadores de Co/SBA-15.

Catalisador	Conversão de CO (%)	Seletividade			Distribuição de HC's (%)			$\alpha$
		C0 <sub>2</sub> (%)	ROH	RH	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	
10 CoSBA-n	13,2	6,3	10,9	82,8	28,4	25,3	46,3	0,86
20 CoSBA-n	23,1	1,2	5,0	93,8	19,5	15,8	64,7	0,87
30 CoSBA-n	33,1	1,1	3,3	95,6	21,3	15,5	63,2	0,86
40 CoSBA-n	30,1	0,7	3,9	95,4	18,5	14,8	66,7	0,87
20 CoSBA-ac	5,5	6,2	10,6	83,2	33,5	30,9	35,6	0,85
20 CoSBA-aa	5,0	9,6	19,1	71,3	56,2	42,1	1,7	0,3
1Re20CoSBA-n	43	1,3	3,7	95,0	14,1	11,7	74,2	0,87
2Mn20CoSBA-n	13,2	3,4	16,3	80,3	19,2	36,6	44,2	0,78
1Re2Mn-20CoSBA-n	11,5	4,6	17,1	78,3	20,4	35,4	44,2	0,77
20CoSiO <sub>2</sub>	17,7	6,0	7,2	86,8	17,9	19,1	63	0,83

Fonte [70].

Para catalisadores não promovidos, a conversão máxima de CO foi obtida para carga de Co com 30% em peso, preparado a partir da solução de nitrato. Foi observado que o Co preparado a partir do acetato e acetilacetonato foi menos ativo (conversão de CO de 5,5 e 5,0%, respectivamente), sendo a baixa atividade relacionada a baixa redução das espécies de cobalto, provavelmente presentes na forma de silicatos de cobalto.

A adição de Re favoreceu a conversão, associada a maior redução e melhor dispersão do cobalto, em comparação ao catalisador não promovido. Ao contrário, o catalisador impregnado com Mn apresentou resultado inferior ao catalisador não promovido.

A seletividade do produto foi também influenciada pela carga de cobalto. A formação de C<sub>5+</sub> (principalmente n-parafinas) foi favorecida para Co/SBA-15 com alto grau de redução, especialmente na faixa de 20 a 40% de Co para amostras preparadas com nitrato de cobalto. O rênio como promotor também favoreceu a formação de n-parafinas de larga cadeia (C<sub>10+</sub>) e desfavoreceu a seletividade para metano. Já o manganês, aumentou a seletividade para formação de álcoois e olefinas e foi menos seletivo para produtos na faixa de C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

Khodakov et al [68] reportaram que a estrutura do SBA-15 permaneceu, praticamente, inalterada após a introdução de teores elevados de cobalto (20% p/p). Tal comportamento não foi constatado após a impregnação do MCM-41, utilizando o mesmo precursor nos dois tipos de suportes (nitrato de cobalto), ocorrendo forte impacto na ordenação da estrutura do suporte MCM-41. Esta diferença pode ser explicada, principalmente, pela espessura de parede de poro menor presente no material MCM-41 em relação ao material SBA-15.

Khodakov et al [51] investigaram os efeitos da estrutura mesoporosa do suporte e do teor de cobalto na dispersão e redução de catalisadores de cobalto utilizando como suportes a sílica mesoporosa periódica SBA-15 (S1). Para comparação de resultados, amostras de sílica comercial (Cab-osil/M5) também foram utilizadas (S2).

Segundo os autores [51], o tamanho dos cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suportados e a redução dependem fortemente do diâmetro do poro das sílicas mesoporosas periódicas. A introdução do Co nos suportes foi feita por impregnação úmida incipiente. Na tabela 12 estão listadas as propriedades texturais do CoS1 e CoS2.

Maiores áreas específicas BET e volume total de poros foram obtidos para o SBA-15. Com a introdução de Co nas sílicas, ocorreram decréscimos na área superficial específica e no volume total de poros (queda mais pronunciada para altos teores metálicos de Co).

Dados de análise por DRX revelaram tamanhos de cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na faixa de 10-35 nm nas amostras CoS1 e de 25-42 nm nas amostras CoS2 (variação em função do teor de Co nas amostras).

Tabela 12 – Comparação das propriedades texturais dos catalisadores CoS1 e CoS2.

Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de Poro (nm)	Densidade Superficial de Cobalto (Co/nm <sup>2</sup> )
S1	887	1,91	9,1	-
5CoS1	674	1,11	7,5	0,82
10CoS1	634	1,03	7,5	1,61
20CoS1	493	0,83	7,5	3,93
25CoS1	405	0,63	7,5	6,88
35 CoS1	249	0,38	7,5	14,07
50CoS1	142	0,22	7,5	40,17
S2	213	0,84	33	-
5CoS2	206	0,76	23	2,38
10CoS2	194	0,75	33	5,52
20CoS2	152	0,63	33	12,02
25CoS2	134	0,52	33	19,8
35CoS2	92	0,35	33	44,14
50CoS2	67	0,23	33	76,45
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	< 2	-	-	> 3745

Fonte: [51]

Foi identificado, através dos espectros de XPS, espécies Co<sup>2+</sup> na superfície, além da fase predominante Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para CoS1, especialmente para baixo teor de Co (aproximadamente 5 %). A forma do espectro XPS para as amostras CoS2 foi idêntica ao da espécie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, independente da carga de Co. Publicações anteriores [42] sugerem que os íons Co<sup>2+</sup>, no caso das amostras CoS1 poderiam estar localizados em fases amorfas de cobalto silicato/hidrosilicato. Essas espécies são menos redutíveis e inativas para a síntese de Fischer-Tropsch.

A síntese de Fischer-Tropsch foi realizada num reator de leito fixo à pressão atmosférica, para baixas conversões (2,5-4%), com H<sub>2</sub>/CO=2. Hidrocarbonetos (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) e água foram detectados.

A tabela 13 mostra produtividade, seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ) para CoS1 e CoS2.

Tabela 13 - Desempenho catalítico de CoS1 e CoS2 na síntese de FT.

Catalisador	Frequência de reação (*)	Sel <sub>CH4</sub>	Sel <sub>C5+</sub>	$\alpha$
	(10 <sup>-4</sup> s)	(%)	(%)	
5CoS1	1,38	15,3	68,4	0,77
10CoS1	1,73	15,2	67,1	0,77
20CoS1	2,45	12,8	70,5	0,78
25CoS1	2,56	15,2	68	0,77
35 CoS1	2,32	13,3	71,8	0,79
50CoS1	0,09	32	43,1	0,68
5CoS2	2,68	16,9	60,7	0,70
10CoS2	1,75	16	63	0,74
20CoS2	1,60	15,8	63,4	0,72
25CoS2	1,87	16,5	62,4	0,70
35CoS2	1,24	17	62,5	0,73
50CoS2	0,53	15,8	63,3	0,75

(\*) A frequência de reação (taxa de reação FT normalizada pelo número de átomos de Cointroduzido no reator);Produtividade Co-tempo (taxa de reação FT normalizada pelo número de átomos de cobalto introduzidos no reator).Fonte [51].

Seletividades maiores para C<sub>5+</sub> e menores para metano foram observadas para CoS1, assim como maiores valores de  $\alpha$ . Na faixa de 5-15 Co/nm<sup>2</sup>, taxas de reação maiores de FT foram obtidas para catalisadores de Co/SBA-15, atribuído a maior dispersão do cobalto nestes materiais, com diâmetro de poro de aproximadamente 9,1 nm, do que na sílica mesoporosa comercial com diâmetro de poro de aproximadamente 33 nm. O incremento na densidade de cobalto na superfície não alterou o tamanho das partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no CoS1, entretanto, no CoS2 (distribuição de tamanho de poro mais ampla) pode ser constatado sinterização de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, especialmente para alta densidade de cobalto na superfície. Logo a dispersão do cobalto nos catalisadores suportados em sílica foi significativamente influenciada pela textura do suporte.

Cai et al [71] recentemente, investigaram a adição de diferentes teores de Ru no catalisador de Co/SBA-15 (Co = 5% p/p) para a síntese de FT. Os catalisadores de Co/SBA-15 promovidos com Ru foram preparados através do método de impregnação incipiente ao ponto úmido, com quantidades apropriadas de soluções aquosas de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Os teores de Ru empregados foram: 0,05 / 0,1 e 0,5% p/p. Os resultados revelaram que o Ru

ocasionou um efeito promotor considerável na eficiência catalítica do Co/SBA-15. O aumento do teor de Ru favoreceu a atividade para a síntese de FT. Além disso, foi obtida uma maior seletividade para C<sub>5+</sub> e menor para a formação de metano com o incremento do teor de Ru, conforme pode ser observado na tabela 14. Esses resultados foram atribuídos à maior redução do catalisador promovido com Ru.

Tabela 14 – Resultados dos testes catalíticos na síntese FT para catalisadores de Co/SBA-15 promovidos com Ru.

Catalisadores	Conversão de CO (%)	TOF <sup>b</sup> (x10 <sup>3</sup> S <sup>-1</sup> )	Seletividade (mol %) <sup>a</sup>					$\alpha$
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	
O Ru CS	6,51	17,9	49,39	1,35	3,32	3,51	42,43	0,81
0,05 Ru CS	11,28	27,1	27,01	0,7	1,72	2,6	67,97	0,79
0,1 Ru CS	14,14	28,7	24,14	0,68	1,67	2,33	71,18	0,79
0,5 Ru CS	20,51	30,8	19,17	0,54	1,32	1,83	77,14	0,79

<sup>a</sup> condições: H<sub>2</sub>/CO = 2:1, P= 1 MPa, T= 503 K e GHSV = 3000 h<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> TOF: mol de CO convertido por mol total de sítios de Co<sup>0</sup> por segundo.

Fonte [71].

Xiong et al [72] investigaram, recentemente, o efeito do tamanho de poro de catalisadores a base de cobalto (30% p/p) suportados em SBA-15 (de diferentes tamanhos de poro) na atividade e seletividade durante a síntese de FT. A preparação dos diversos catalisadores ocorreu através do método de impregnação incipiente do ponto úmido com a utilização de solução de nitrato de cobalto. O diâmetro de poro para uma série de catalisadores seguiu a seguinte ordem: Co/SBA-1 < Co/SBA-2 < Co/SBA-3 < Co/SBA-4. Os resultados mostraram que os catalisadores suportados no SBA-15 de maior poro, formaram aglomerados de cobalto de maior tamanho, ocasionando menor dispersão e maior redução em relação aos demais suportes. O efeito de uma maior conversão de monóxido de carbono foi observado na seguinte ordem: Co/SBA-1 < Co/SBA-2 < Co/SBA-3. A amostra Co/SBA-4 apresentou uma conversão inferior às amostras Co/SBA-2 e Co/SBA-3.

Na tabela 15 estão mostrados os resultados dos testes catalíticos realizados com as diversas amostras de Co/SBA-15.



Tabela 15 – Resultados dos testes catalíticos para catalisadores de Co/SBA-15 com diferentes tamanhos de poro.

Catalisador	X <sub>co</sub> (%)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>
30% Co/SBA-1	19,32	10,76	1,62	6,55	5,69	75,38
30% Co/SBA-2	41,78	7,11	1,55	5,64	5,08	80,62
30% Co/SBA-3	30,88	7,05	0,53	2,38	2,58	87,46
30% Co/SBA-4	24,21	7,36	0,33	2,05	2,78	87,48

Condições de reação: 2 MPa, 483 K, CO/H= ½, GSHV = 8 SLh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>

Fonte [72].

Hong et al [73] recentemente reportaram os efeitos da adição de rutênio na estrutura de catalisadores à base de cobalto suportados em MCM-41 e SBA-15, e sua respectiva influência na atividade durante a síntese de FT. A preparação dos catalisadores ocorreu via o procedimento de impregnação ao ponto úmido, usando soluções à base de nitrato de cobalto e nitrato nitrosil de rutênio. Os teores de cobalto e rutênio incorporados foram de 10% p/p e 0,3%, respectivamente. Os estudos mostraram que os catalisadores suportados em sílicas mesoporosas com menor tamanho de poro (dp = 3-4 nm) apresentaram menor atividade em FT do que os suportados em sílicas mesoporosas com tamanho de poro maior (dp = 5-6 nm). O efeito promotor do Ru foi mais evidenciado pelos catalisadores suportados em sílicas com poros menores, com um aumento significativo da taxa de reação e maior seletividade para a fração C<sub>5+</sub> atribuídos a menor formação de espécies do tipo silicato de cobalto, de difícil redução, e favorecimento de uma maior redução.

Na tabela 16 estão apresentados os resultados obtidos para os catalisadores de cobalto suportados em MCM-41 (Si1) e SBA-15 (Si2 e Si3) na síntese FT [73].

Tabela 16 - Efeito da adição de Ru na atividade catalítica de catalisadores a base de cobalto suportado em MCM-41 e SBA-15.

Catalisadores	Conversão CO (%)	Seletividade CH <sub>4</sub> (%)	C <sub>5+</sub>	$\alpha$
CoSi1	1,0	21,9	45,7	0.58
CoRuSi1	4,7	11,9	60,0	0.74
CoSi2	3,3	9,8	76,0	0.80
CoRuSi2	8,9	10,1	73,2	0.79
CoSi3	9,3	9,9	75,1	0.80
CoRuSi3	7,8	9,3	76,3	0.81

Condições: T =463 K, H<sub>2</sub>/CO = 2, P= 0,1 MPa, GSHV = 1800 mL / (g h),  $\alpha$  = probabilidade de crescimento da cadeia. Fonte [73].

Wang et al [69] sintetizaram e analisaram várias amostras de SBA-15, com diâmetro de poro variando de 3,6 – 12 nm, em diferentes condições reacionais. Essas amostras foram utilizadas como suportes para catalisadores de cobalto preparados por impregnação do ponto úmido com teores de Co variando de 5 a 20% p/p. Os resultados indicaram que o tratamento térmico pós-síntese (PHT) foi mais eficiente para aumentar o diâmetro de poro e volume do SBA-15 do que a adição de trimetilbenzeno (TMB). Com a combinação dos dois fatores, o diâmetro de poro aumentou da faixa de 3,6 – 5,5 para 8,4 – 12 nm, mas com uma estrutura de poro menos organizada. Independentemente do tipo de solvente utilizado com  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (acetona, etanol ou água) na etapa de impregnação do cobalto no SBA-15 (Co-10% p/p), com diâmetro de poro de 3,6 nm, ocorreu a formação de cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de acordo com análise DRX, com diâmetro maior que o diâmetro de poro. Segundo os autores, isto estava relacionado à presença de uma fração de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  localizada na superfície externa do suporte.

Os catalisadores de Co/SBA-15 (20% p/p) foram testados na síntese de Fischer – Tropsch (503-523 K, 2 MPa) e apresentaram atividade menor em comparação a outros tipos de suportes convencionais, tais como,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  nas mesmas condições de síntese. Segundo os pesquisadores, isto foi ocasionado em função de uma baixa redutibilidade e na decorrência de fortes interações com a estrutura do SBA-15. A tabela 17 mostra os resultados de propriedades de textura e conversão de CO na síntese de Fischer-Tropsch obtidos para os catalisadores de cobalto preparados com solução de etanol- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Tabela 17 - Propriedades de textura e atividade em FT para Co/SBA-15 preparado com solução de etanol- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Suporte	Teor de Co (%)	Volume de Poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$(V_b - V_a)$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Diâmetro do catalisador (nm) <sup>b</sup>	Conversão de CO (mol %) <sup>c</sup>
SBA (3,6)	10	0,35	0,082	0,54	–
SBA (3,6)	20	0,27	0,17	0,54	15
SBA (3,6)	20	0,29	0,14	0,51	6,7
SBA (5,5)	20	0,68	0,43	0,74	–
SBA (8,4)	20	1,3	0,54	0,80	23
SBA (12)	20	1,8	0,94	0,96	–

<sup>a</sup> – Diferença no volume de poro antes e após a introdução de cobalto.

<sup>b</sup> – Calculado através de  $(V_b - V_a)$ , considerando as partículas esféricas.

<sup>c</sup> – Após 2 h de reação a 523 K e 2 MPa. Fonte [69].

Ohtsuka et al [74] estudaram a utilização dos suportes mesoporosos MCM-41 e SBA-15 para catalisadores de cobalto, com teores variando de 10-20 % ( p/p), na produção de hidrocarbonetos na faixa de C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> (óleo diesel) durante a síntese de Fischer-Tropsch. Dois procedimentos foram utilizados para introdução do cobalto no suporte MCM-41: troca iônica do template (TIE) e impregnação incipiente do ponto úmido (IMP). Amostras com 10 % p/p de Co e 1% p/p de Ru suportadas em MCM-41 foram, também, preparadas via os dois procedimentos anteriormente citados, enquanto que para os catalisadores de Co/SBA-15 somente foi empregado o método IMP, através do uso de vários precursores. Os resultados mostraram que o método TIE com a utilização da solução aquosa de acetato ou nitrato foi eficiente para alcançar os teores desejados de cobalto (10-20% p/p) dentro dos mesoporos do MCM-41, mantendo com alguma regularidade a estrutura do suporte. O aumento do teor de cobalto de 10 para 20% p/p para esses catalisadores ( $d_p = 2,7 - 2,9$  nm) favoreceu a conversão de CO e a seletividade para a fração de C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> em 523 K, independentemente do precursor de CO utilizado. Entretanto, o catalisador de Co/SBA-15 (20% p/p) preparado via solução de acetato de cobalto-etanol como precursor e com diâmetro de poro de 8,3 nm apresentou a maior conversão de CO a 523 K, em relação às outras amostras testadas com diferentes diâmetros de poro, como também maior atividade em comparação aos catalisadores de cobalto suportados em MCM-41. Um catalisador de ferro preparado a partir de uma solução etanol-Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e suportado em SBA-15 for incluído como referência. Na tabela 18 estão listados os resultados de atividade e seletividade para a fração C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> de catalisadores de Co/SBA-15 e Fe/SBA-15 na síntese de Fischer-Tropsch.

Tabela 18 - Conversão de CO, seletividade para C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> e probabilidade de crescimento da cadeia para Co/SBA-15 e Fe/SBA-15, com diferentes diâmetros de poro.

Catalisador <sup>a</sup>	Temperatura (K)	Conversão de CO <sup>b</sup> (%)	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> <sup>c</sup> (mol%)	$\alpha$ <sup>d</sup>
Co(20 <sup>a</sup> ) (3,5)	523	14	13	0,69
Co(20 <sup>a</sup> ) (5,4)	523	5,6	-	-
Co(20 <sup>a</sup> ) (8,2)	523	72	8	0,72
Co(20 <sup>a</sup> ) (13)	523	6,8	-	-
Co(20 <sup>a</sup> ) (8,3)	503	1,0	-	-
Co(10A+10N) (8,2)	503	84	32	0,93
Co(10N) (8,6)	503	20	30	0,87
Co(20N) (8,5)	503	89	30	0,92
Fe(20N) (8,3)	503	14	7	0,84

<sup>a</sup> - Valores em ( ) são referentes aos diâmetros de poro(nm) / Co (N), Co nitrato, Co (A), Co acetato e Fe (N), Fe nitrato, em nm.

<sup>b</sup> - Conversão de CO após 6 h de reação.

<sup>c</sup> - Seletividade média durante 6 h de reação.

<sup>d</sup> - Probabilidade de crescimento da cadeia

Fonte [74].

Li et al [59] sintetizaram catalisadores a base de cobalto, suportados em MCM-48, SBA-15 e SiO<sub>2</sub>, com diferentes diâmetros de poro (2,6 – 10,4 nm). A incorporação do metal ocorreu via método de impregnação incipiente do ponto úmido com a utilização de solução aquosa de nitrato de cobalto. Todos os catalisadores foram preparados com teor de 15% p/p de cobalto. Os diâmetros dos cristalitos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostraram uma forte correlação com o diâmetro de poro do suporte, obedecendo a seguinte ordem: Co/SBA-15 > Co/SiO<sub>2</sub> > Co/MCM-48, conforme mostrado na tabela 19.

Tabela 19 - Tamanho médio do cristalito de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para diferentes suportes.

Catalisador	Diâmetro médio do cristalito de cobalto (nm)			Tamanho de cristalito mais frequente (nm)
	DRX	DTP	MET	MET
Co/MCM-48	14	9,6	6,8	2~5
Co/SBA-15	14,8	11,7	8	4~6, 9~14
Co/SiO <sub>2</sub>	14,3	6,7	7	6~10

Fonte [59].

Os resultados dos testes catalíticos realizados na síntese de FT (leito fixo, 503 K / 1 MPa / H<sub>2</sub>:CO = 2:1) revelaram forte dependência com as espécies de cobalto presentes, tamanho da partícula de cobalto e da estrutura mesoporosa do suporte utilizado. O comportamento da seletividade de hidrocarbonetos para a fração C<sub>5+</sub> seguiu a mesma ordem anterior, sugerindo, segundo os autores, a formação de partículas menores com baixo percentual de redução e presença de silicatos de cobalto nas amostras de Co/MCM-48, conforme tabela 20.

Tabela 20 - Resultados dos testes catalíticos em FT para diferentes suportes.

Catalisador	X(CO) % <sup>a</sup>		Seletividade para hidrocarbonetos (mol %)					
	inicial	estacionário	(CO <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>
Co/MCM-48	27,2	25,8	1,44	17,79	1,13	2,79	2,07	74,78
Co/SBA-15	61,8	59,4	1,32	10,97	0,56	1,13	0,84	85,18
Co/SiO <sub>2</sub>	64,9	63,2	1,7	14,1	1,25	1,18	0,8	80,97

<sup>a</sup> conversão de CO

<sup>b</sup> seletividade para CO<sub>2</sub>

- catalisadores reduzidos em fluxo de H<sub>2</sub> a 723 K por 12 h antes do teste catalítico

- condições de reação: H<sub>2</sub>/CO = 2, T= 503 K, P=1 MPa, velocidade espacial de gás de síntese: 2 SLg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (273 K e 0,1 MPa).

Fonte [59].

A atividade do catalisador de Co/SiO<sub>2</sub> foi maior em relação ao Co/SBA-15. Isto foi atribuído, principalmente, ao tamanho moderado da partícula de cobalto e maior dispersão apresentada.

Kim et al [75] investigaram a atividade catalítica para catalisadores baseados em ferro e suportados em SBA-15. A influencia da incorporação de alumínio na estrutura do SBA-15 e consequentes efeitos nas propriedades catalíticas na síntese de FT foram estudados. A introdução do ferro ocorreu via método de impregnação ao ponto úmido, através da utilização de quantidades apropriadas de solução de nitrato de ferro em etanol para obtenção de amostras com teor de 20% p/p de ferro. Para a incorporação do alumínio no SBA-15 foi empregado o procedimento de pós-síntese, através de uma solução de etanol contendo AlCl<sub>3</sub> dissolvido. A razão mássica de Al:Si variou de 0 a 0,033. Os resultados apontaram um decréscimo no período de indução (~5 h) para a amostra catalítica com razão mássica de Al:Si de 0,010 em relação à amostra catalítica sem alumínio (~25 h). A atividade catalítica e a distribuição de produtos

mostraram uma forte dependência com o teor de Al presente. O catalisador preparado com a razão de 0,010 apresentou maior percentual de formação de  $C_{11+}$  (faixa do óleo diesel) e uma conversão de CO de 37%. Segundo os pesquisadores, a adição de Al na razão mássica de 0,010 aumentou a taxa de formação da fase ativa do carbeto de ferro durante a reação de FT, entretanto, um acréscimo posterior de Al inibiu essa mesma taxa.

Outro tipo de material introduzido por Tanev et al [76,77] foi obtido na presença de aminas neutras (hexadecilamina) ou de surfactantes neutros a base de óxidos de polietileno resultando nas estruturas *HMS* e *MSU*, respectivamente, com canais cilíndricos, porém estes não são paralelos como na MCM-41 e sim na forma de “caminhos de minhoca” (*wormhole like pore*).

A sílica mesoporosa hexagonal (*HMS*) é preparada por um mecanismo neutro ( $S^0I^0$ ) que envolve interações de ligação de hidrogênio, geralmente, entre uma amina primária ( $S^0$ ) e um precursor inorgânico, tetraetilortosilicato ( $I^0$ ). O *HMS* apresenta estrutura neutra e paredes mais espessas do que as que são formadas pelo mecanismo eletrostático. Além disso, exibe tipicamente, estrutura 3D, com mesoporos menores com canais mais curtos, permitindo um acesso mais rápido dos reagentes aos centros ativos e melhor difusão dos produtos.

Além de diferir fundamentalmente na estrutura e na carga, as sílicas mesoporosas hexagonais apresentam diferenças importantes em ordenação, estabilidade térmica em torno da calcinação com ar e propriedades de fisissorção, em comparação com materiais do tipo MCM-41, além de uma mesoporosidade textural adicional [76,77]. Tanev e colaboradores estudaram o efeito das condições de preparação nas características da sílica *HMS* em sistemas água-álcool, usando dodecilamina ( $S^0$ ) e tetraetilortosilicato ( $I^0$ ). Os resultados indicaram que o grau de mesoporosidade textural é influenciado pela polaridade do solvente e a natureza do surfactante ( $S^0$ ).

Imagens obtidas por MET, na figura 13, mostram a sílica mesoporosa *HMS* preparada a partir de dodecilamina.

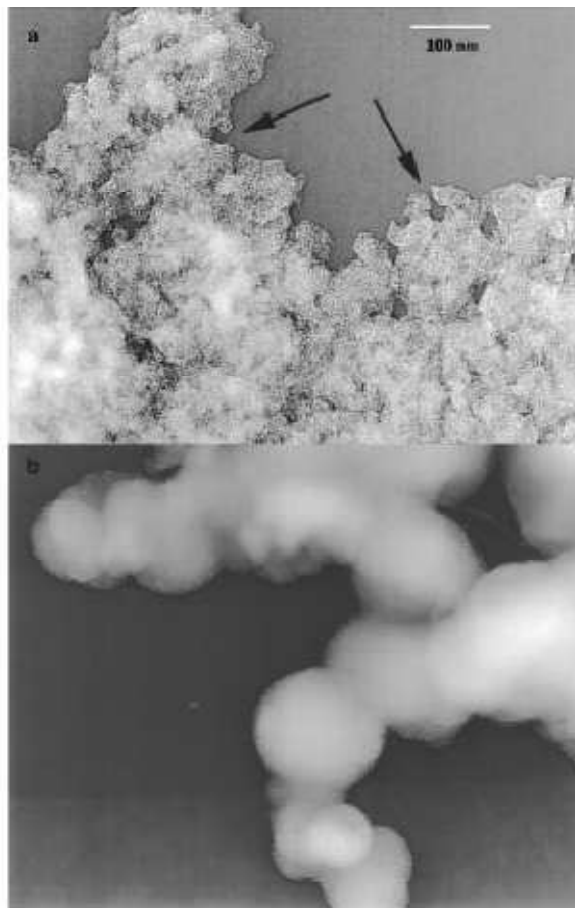


Figura 13- Imagens MET da sílica mesoporosa, HMS [77]

Foi observado que o incremento na temperatura de 298 para 338 K aumentou o tamanho de poro (Horvath-Kawazoe) de 2,9 para 4,1 nm, mantendo praticamente a mesma espessura de parede.

Yin et al [78] estudaram a utilização de HMS como suporte para catalisadores a base de cobalto na síntese de Fischer-Tropsch.

Amostras de HMS, Al-HMS, ZrO<sub>2</sub>/HMS, após calcinação, foram impregnadas com nitrato de cobalto na preparação dos seguintes catalisadores: 7,5 Co/HMS, 15 Co/HMS, 15 Co/Al-HMS e 15 Co/ZrO<sub>2</sub>/HMS, além do 15 Co-2Mn/HMS (catalisador bimetálico com 2% em peso de Mn). Na tabela 21 estão listadas as propriedades de textura e resultados DRX para os diversos catalisadores de Co suportados. A peneira MCM-41 foi também preparada para comparação com os demais.

Tabela 21 – Propriedades de textura e resultados DRX para os suportes HMS, Al-HMS, ZrO<sub>2</sub>/HMS e catalisadores de Co suportados.

Amostras	d <sub>100</sub> (nm)	Célula Unitária (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho de Poro (nm)	Espessura de Parede (nm)
HMS	3,79	4,37	997	0,89	2,95	1,42
Al-HMS	3,34	3,88	1097	0,90	2,48	1,40
MCM-41	3,34	3,86	1249	0,62	2,66	1,19
ZrO <sub>2</sub> /HMS	3,80	4,39	535	0,51	2,88	1,51
15 Co/HMS	3,89	4,49	623	0,39	2,83	1,65
15 Co-2Mn/HMS	3,99	4,60	548	0,45	2,80	1,81
15 Co/ZrO <sub>2</sub> /HMS	4,20	4,85	420	0,37	2,74	2,11
15 Co/Al-HMS	3,88	4,48	616	0,34	2,21	1,04

Fonte: [78].

Após a dispersão dos óxidos de cobalto nos canais dos diversos suportes HMS, a área específica BET, o volume de poros e o tamanho médio do poro decresceram, entretanto, a espessura da parede aumentou, mantendo-se as características das peneiras moleculares mesoporosas.

De acordo com os perfis RTP, o aumento na carga de cobalto provocou elevação da densidade dos óxidos de cobalto dispersos e aglomeração das partículas maiores localizadas nos canais ou na superfície externa, ocasionando valores maiores das temperaturas correspondentes aos picos de redução (T<sub>1m</sub> e T<sub>2m</sub>). Para 15 Co/Al-HMS, T<sub>1m</sub> e T<sub>2m</sub> foram maiores em relação ao catalisador 15 Co/HMS, basicamente devido ao diâmetro de poro menor do suporte Al-HMS, tornando a taxa de difusão da água, formada pela redução, mais difícil, inibindo



assim o processo redutor. Espécies de Al incorporadas à rede do HMS, devido a sua acidez, aumentaram a interação entre óxidos de cobalto e suporte Al-HMS, dificultando a redução. A amostra com promotor 15 Co/ZrO<sub>2</sub>/HMS apresentou T<sub>1m</sub> menor, indicando o favorecimento da redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para CoO atribuído a fraca interação entre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e zircônia. O aumento em T<sub>2m</sub> (redução de CoO para Co metálico) foi devido ao diâmetro menor de poro da amostra ZrO<sub>2</sub>/HMS. A amostra com Mn mostrou T<sub>1m</sub> e T<sub>2m</sub> maiores em função da forte interação entre MnO e óxidos de cobalto, dificultando a redução.

Um reator de leito fixo foi usado para os testes catalíticos (T=473-523 K, P=2 MPa, H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=500h<sup>-1</sup>). Para o catalisador 15 Co/HMS foi obtida maior conversão de CO e seletividade para C<sub>5+</sub> e maior produção de ceras em relação ao catalisador 15 Co/MCM-41, atribuído aos canais mais curtos e maior textura mesoporosa do suporte HMS.

Segundo Yin et al [78], o suporte HMS facilita o acesso dos reagentes aos sítios ativos e o transporte de hidrocarbonetos de maior peso molecular, além da ocorrência menor de reações secundárias, tais como craqueamento e isomerização de hidrocarbonetos de longa cadeia. Os resultados da síntese de Fischer-Tropsch podem ser observados na tabela 22.

Tabela 22 - Resultados da síntese de FT para catalisadores de Co/HMS.

Catalisador	T (K)	Conversão de CO (%)	Distribuição de Hidrocarbonetos (%)					Produção de C <sub>5+</sub> (g/Nm <sup>3</sup> de gás de síntese)	Produção (%)		Cera/Óleo
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>		Óleo	Cera	
7,5 Co/HMS	493	54,2	27,2	3	4,7	17,6	47,5	34,7	1,3	6,7	5,2
	503	67,1	23,5	2,6	4,2	11,4	58,3	56,6	2,5	10,8	4,3
	513	74,0	11,6	1,8	3,0	8,2	75,4	93,5	4,4	16,2	3,7
15 Co/HMS	493	72,1	13,4	1,5	2,2	12,9	70,1	85,2	1,2	17,7	14,7
	503	87,8	11,8	1,3	1,7	5,8	79,4	143,4	4,0	32,9	8,3
	513	93,0	16,1	1,7	2,1	4,5	75,6	139	5,8	27,3	4,7
15 Co/Al-HMS	493	54,1	25,9	3,1	5,0	12,9	53,1	35,4	0,8	6,3	7,8
	503	66,8	23,7	3,1	4,6	6,3	62,4	86,9	4,7	12,9	2,7
	513	79,4	24,7	3,1	4,2	3,9	65,1	99,2	8,4	13,5	1,6
15 Co/MCM41	503	53,1	15,1	3,2	3,0	18,7	60	67,8	4,2	9,6	2,3
15 Co/ZrO <sub>2</sub> /HMS	493	90,3	12,8	1,5	2,4	4,5	78,7	130,1	2,3	25,2	10,9
	503	90,8	8,8	1,0	1,4	2,6	86,1	161,4	4,2	32,5	7,7
	513	93,4	13,3	1,3	1,7	2,3	81,4	154,2	4,9	28,2	5,8
15Co-2Mn/HMS	493	40,0	31,2	4	5,1	21,3	38,2	21,1	0,3	3,8	12,7
	503	84,7	10,8	1,3	1,7	3	83,1	145,3	3,6	28,5	8,0
	513	92,5	9,2	1,2	1,4	1,9	86,3	160,9	4,5	36,2	8,1

Fonte [78].

Para Co/Al-HMS, menor conversão, seletividade para C<sub>5+</sub> e menores percentuais de ceras foram obtidos em função das características ácidas da superfície do suporte, ocasionando quebra dos hidrocarbonetos de longa cadeia, além do decréscimo dos sítios ativos disponíveis e conseqüentemente acarretando diminuição na conversão do CO. Resultados superiores de atividade e seletividade para C<sub>5+</sub> foram alcançados pelo catalisador promovido com zircônia.

Yang et al [79] investigaram a aplicação de catalisadores de Co/HMS na síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente do ponto úmido com solução de nitrato de cobalto. O teor de cobalto incorporado foi de 15% p/p. Em relação a outros catalisadores suportados como Co/SBA-12 e Co/MSU-1, a amostra de Co/HMS apresentou a maior atividade

para a reação de FT, a menor seletividade para metano e indicou um grande potencial para a produção de combustíveis líquidos.

Lira et al [80] investigaram, recentemente, o uso de materiais mesoestruturados do tipo HMS como suporte para catalisadores a base de cobalto para a síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação do ponto úmido, usando solução aquosa de nitrato de cobalto como precursor (teor de cobalto de 10 e 20% p/p). Adicionalmente, uma série de catalisadores de Co/HMS foi preparada através de solução de etilenodiamina. Os resultados obtidos sugeriram várias diferenças na distribuição de produtos em função do método de preparação, teor de cobalto, tamanho de partícula e suporte utilizados.

Os catalisadores preparados através de solução de nitrato de cobalto (N) foram menos seletivos para a metanação, enquanto a seletividade para  $C_{5+}$  foi elevada. Esse comportamento foi relacionado ao tamanho maior de partícula presente nesta série. Entretanto, o aumento do teor de cobalto de 10 para 20% p/p influenciou apenas ligeiramente a distribuição de produtos. Em relação aos catalisadores preparados com solução de etilenodiamina (EM), estes mostraram menor atividade comparativamente aos da série de nitrato. Os autores atribuíram este resultado à presença de tamanhos menores de partículas, embora mais dispersas, apresentaram menores graus de redução.

Para catalisadores de Co/HMS ocorreu uma forte tendência para a produção da fração do diesel independente do precursor utilizado. Entretanto, o suporte de  $SiO_2$  tradicional mostrou maior favorecimento em torno da fração  $C_{19+}$ , sugerindo que a estrutura de poro do HMS limitou o crescimento da cadeia na fração do diesel. Os resultados dos testes catalíticos estão listados na tabela 23 para temperaturas de calcinação de 473 e 673 K.

Tabela 23 - Atividade catalítica e seletividade na síntese de Fischer-Tropsch para catalisadores de cobalto suportados em HMS.

<b>Catalisadores</b>	<b>X<sub>co</sub> (%)</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>5+</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>
10Co(N)400/HMS	16	0	17,5	27,3	54,3	0,74
20Co(N)400/HMS	23	2,4	19,0	11,4	65,9	0,77
20Co(N)200/HMS	21	3,0	28,1	17,1	50,6	0,80
10Co(N)400/SiO <sub>2</sub>	25	0	8,2	12,6	78,6	0,86
10Co(en)400/HMS	10	1,0	38,4	20,4	39,0	0,74
20Co(en)400/HMS	12	0	35,4	22,1	41,7	0,82
20Co(en)400/SiO <sub>2</sub>	13	1,4	22,2	30,7	44,8	0,86

Fonte: [80].