

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

O processo para a conversão do gás natural em produto líquido (GTL) via síntese de Fischer-Tropsch pode ser dividido em três etapas (figura 2):

- Geração do gás de síntese,
- Conversão do gás de síntese,
- Hidroprocessamento.

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas, individualmente otimizadas, e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado, passando a ser um interessante desafio a obtenção de metodologias combinando essas três etapas de forma que se obtenha custos efetivos mais baixos. Para se fazer a tecnologia GTL mais competitiva, o desafio vai além da otimização dos aspectos conhecidos desta tecnologia, mas inclui também aspectos que ainda não são comercializados e que talvez ainda compreendam os primeiros estágios desse desenvolvimento (4).

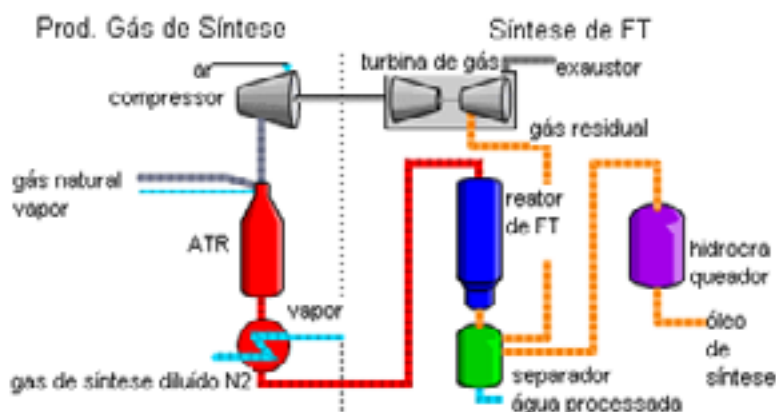


Figura 2. Esquema para a produção do gás de síntese e síntese de FT (4).

### 2.1.1. GERAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

As plantas de geração de gás de síntese correspondem a cerca de 50% dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, o que explica o grande esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (5).

Vários esforços tecnológicos têm sido dirigidos para o aperfeiçoamento dessa tecnologia. O principal problema técnico a ser solucionado é a geração de gás de síntese em uma relação  $H_2/CO$  igual a 2. Esta relação ideal permite otimizar o processo de conversão por Fischer- Tropsch.

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

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

Mencionaremos, a seguir, algumas vantagens e desvantagens de cada um desses processos separadamente:

#### **(i) Reforma a vapor**

Uma vantagem da reforma a vapor é que esta não precisa de uma planta de  $O_2$ . No entanto, a reforma a vapor é mais cara que os processos de oxidação parcial e de reforma autotérmica.

Outras desvantagens da reforma de vapor são:

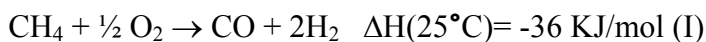
- Gás de síntese com uma razão  $H_2/CO > 4$ , que é bem mais alta do que a necessária para a seção de FT,
- Conversão mais baixa de metano devido a uma temperatura máxima de operação inferior a  $900^\circ C$ .

- Uma taxa mais alta de água utilizada, o que é desaconselhável para regiões mais áridas.

A reciclagem de CO<sub>2</sub> e remoção do excesso de H<sub>2</sub> pelo uso de membranas diminui a taxa de H<sub>2</sub>/CO a um nível aceitável para a síntese de FT. A conversão de metano varia também em função da pressão de operação, logo a diminuição da pressão de reforma pode aumentar a conversão de metano.

### **(ii) Reforma por oxidação parcial**

A combustão parcial não catalítica de metano produz gás de síntese com uma razão H<sub>2</sub>/CO >2 que é próxima ao ponto máximo necessário para a síntese de Fischer-Tropsch.



Essa baixa razão de H<sub>2</sub>/CO resulta de muito pouco ou nenhum vapor usado no processo. Devido à ausência de catalisador, o reformador opera a uma temperatura de saída de aproximadamente 1400°C. Esta alta temperatura, juntamente com a ausência de catalisador tem as seguintes desvantagens quando comparadas ao reformador autotérmico:

- Formação de fuligem e níveis muito altos de amônia e HCN, que necessita limpeza do gás;
- Um alto consumo de oxigênio;
- Devido à ausência de reação de troca água-gás (“shift”), o metano não convertido assim como o metano produzido pela reação de FT não pode ser reciclado para o reformador sem a remoção do CO<sub>2</sub>.

### **(iii) Reforma autotérmica**

Ao contrário da reforma por oxidação parcial, a reforma autotérmica utiliza um catalisador para reformar o gás natural em gás de síntese na presença de vapor e oxigênio. Devido às condições de operação mais brandas (temperatura de saída de  $\pm 1000^{\circ}\text{C}$ ) e o uso de vapor (uma razão vapor/carbono (S/C) normalmente maior que 1,3), o gás de síntese é livre de fuligem e são produzidas quantidades menores de amônia e HCN, quando comparado com reforma por oxidação parcial.

Embora a razão S/C seja de 1,3, o gás de síntese tem uma razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  de aproximadamente 2,5, que é maior que a razão necessária para a síntese de FT. A razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  pode ser controlada combinando-se a redução da razão S/C com a reciclagem do  $\text{CO}_2$  no reformador.

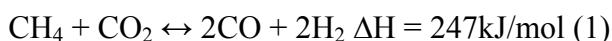
#### **(iv) Reforma Combinada**

Pela combinação da reforma a vapor com a reforma autotérmica, pode-se obter uma maior utilização de energia do que com a reforma a vapor ou autotérmica separadas. Apesar da reforma combinada ser mais barata que a reforma a vapor, a escolha entre a reforma combinada e a autotérmica vai depender do custo do gás natural.

#### **(v) Reforma a seco**

A reforma do gás natural com  $\text{CO}_2$ , processo conhecido como reforma a seco, também se mostra vantajosa para algumas aplicações, pois a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  (em torno de 1) é mais adequada para certos processos industriais, como a hidroformilação e a síntese do ácido acético e éter dimetílico, além de suas vantagens ambientais, pois reduz as emissões de  $\text{CO}_2$ , principal causador do efeito estufa.

A principal reação envolvida na reforma do metano com  $\text{CO}_2$  é:

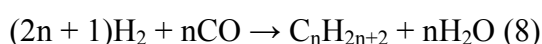


O principal inconveniente deste processo é a formação de carbono (coque) devido ao craqueamento do metano e ao desproporcionamento de CO.

### 2.1.2. CONVERSÃO DO GÁS DE SÍNTESE

A conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos se baseia no processo Fischer-Tropsch (FT). Atualmente, existem duas opções bem definidas: o processo FT a baixas temperaturas e a altas temperaturas. O primeiro é empregado na produção de ceras que, após a etapa de hidroprocessamento, são convertidas em nafta ou óleo diesel. O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de alfa-olefinas (6, 7).

A conversão catalítica do gás de síntese a hidrocarbonetos pode ser representada pela equação:



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

### 2.1.3. HIDROPROCESSAMENTO

O hidroprocessamento, terceira etapa do processo de conversão, é utilizado para o tratamento da cera produzida no processo FT a baixas temperaturas. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocrackeamento da cera, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (4).

## 2.2. MECANISMO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

O mecanismo de reação consiste de uma polimerização que leva a uma distribuição de produtos com diferentes pesos moleculares chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade desde gases até ceras.

Para otimizar a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de FT é necessária uma mudança na distribuição de ASF. Uma forma de se fazer essa modificação é pela redução de formação de hidrocarbonetos pesados, por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando o aumento da cadeia de carbono, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (9).

Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há mais de 70 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido. Alguns mecanismos são propostos na literatura, sendo o de carbeno, o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO, os mais freqüentemente citados (10).

### 2.2.1. MECANISMO DE CARBENO

No mecanismo de carbeno são formados intermediários C1 adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie CH<sub>x</sub> adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> adsorvida. O mecanismo é representado na figura 3, onde a espécie de metileno (CH<sub>2</sub> adsorvido) é o intermediário chave do mecanismo.

O mecanismo foi proposto, primeiramente, por Fischer e Tropsch, em 1926, e na sua proposta a síntese procede via hidrogenação de carbetos superficiais a

grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam a espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação.

Há um número vasto de estudos que suportam o mecanismo de carbeno e este é, freqüentemente, o mais aceito para a síntese de Fischer-Tropsch. Estes estudos incluem a análise de espécies superficiais, traçadores de carbono, a adição de moléculas sonda, e o uso de uma olefina adicionada ao metano na reação.

### **2.2.2. MECANISMO DE HIDROXICARBENO**

No mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia procede via uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas com a eliminação de água. O mecanismo é mostrado na figura 3, na qual as espécies de hidroxicarbeno são os intermediários chaves. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio.

A base para o mecanismo está na observação de que a coalimentação de álcoois durante a reação de Fischer-Tropsch conduz à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses álcoois e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície do catalisador passa por espécies contendo O. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbemos eletrofílicas não é evidente.

### **2.2.3. MECANISMO DE INSERÇÃO DE CO**

No mecanismo de inserção de CO, o crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C tenha lugar, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. Este mecanismo explica a

formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Este mecanismo é mostrado na figura 3, onde a espécie carbonil é o intermediário chave.

Este mecanismo de inserção de CO foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz em 1970. Ele é baseado em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch. Realmente, a inserção de CO em um complexo metal-alkila é frequentemente observada com complexos de Fe e complexos de Ru. Porém, a inserção de metileno de acordo com o mecanismo de carbeno, também é reportada para sistemas organometálicos. Ainda não há evidência experimental para que a inserção de CO seja considerada o mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese de Fischer-Tropsch (10).

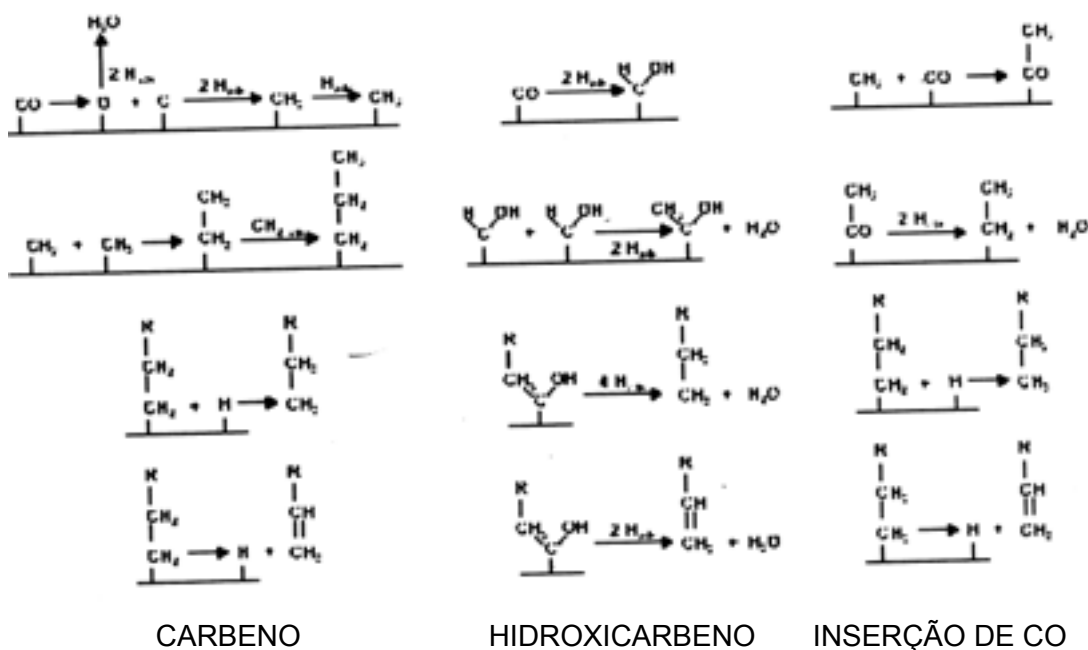


Figura 3. Representação esquemática de três mecanismos básicos de reação de Fischer-Tropsch: mecanismo de carbeno, mecanismo de hidroxycarbene e mecanismo de inserção de CO (10).

### 2.3. REATORES UTILIZADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Três tipos de reatores têm sido utilizados na síntese de Fischer-Tropsch:



- Reator de leito fixo;
- Reator de leito fluidizado;
- Reator de lama.

O reator de leito fluidizado, para a síntese de Fischer-Tropsch, é composto por um sistema com duas fases, uma sólida e uma gasosa. Neste tipo de reator não se tem a fase líquida, assim o sistema pode conduzir a uma aglomeração sólida e perda da fase fluido. Já o reator de lama será sempre um sistema de três fases para a síntese de Fischer-Tropsch (10).

Biardi e Boldi (11) publicaram, recentemente, um resumo sobre reatores catalíticos com três fases, para a síntese de Fischer-Tropsch, e concluíram que reatores de lama são os mais importantes.

Recentemente têm sido desenvolvidos reatores de leito fixo em substituição aos de leito fluidizado (12,13). A natureza exotérmica da reação de FT combinada com a alta atividade dos catalisadores de Co causa uma mudança de calor no reator de crucial importância. No caso do reator de leito fixo tubular, isto se torna sempre mais problemático devido ao perfil de temperatura dentro do tubo. Este problema pode ser controlado encontrando-se a estabilidade entre o diâmetro do tubo e o uso de um resfriamento (“quenched”), assim como a reciclagem de inertes. Devido a uma boa mistura e características de transferência de calor de um reator de lama, o controle da temperatura neste tipo de reator é um problema muito menor do que em um reator de leito fixo tubular.

Se o catalisador for exposto a uma temperatura muito alta, coque pode ser formado que bloqueia o acesso aos sítios ativos. Além disso, em altas temperaturas, pode ocorrer a sinterização da fase ativa e/ou destruição da estrutura porosa do suporte, sendo estes danos permanentes. Um aspecto crítico do modelo do reator de lama é a separação do catalisador da cera. A Sasol teve sucesso no desenvolvimento de um sistema de separação catalisador/ cera muito eficiente. Pela união das características do catalisador com as do sistema de separação, a perda do catalisador pode ser restrita a poucas partes por milhão (ppm) na produção de cera pelo processo de FT.

Manipulando as condições de operação (por exemplo temperatura, pressão e composição do gás) pode-se controlar a distribuição de produtos do processo de FT.

Já que a razão  $H_2/CO$  do gás de síntese é uma variável importante para maximizar a produção de diesel de alta qualidade, os modelos do reator e da seção de FT não podem ser feitos isoladamente. O melhor modelo custo-benefício só pode ser obtido tendo-se uma interação mútua entre essas unidades na avaliação (11).

## 2.4. CATALISADORES PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Em relação aos suportes, os mais comumente relatados na literatura são alumina, sílica, zeólita ZSM-5, zeólita L, hidrotalcita, peneiras moleculares mesoporosas do tipo HMS, MCM-41 e Al-MCM-41, entre outros como suportes. Os metais mais comumente utilizados como fase ativa na síntese de Fischer-Tropsch são : Co, Fe, Ti, Ru e Ni (10).

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

Ferro, cobalto, níquel, e rutênio exibem capacidade hidrogenante intermediária e são excelentes catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch .

Dois catalisadores, baseados em Fe e Co, têm sido largamente utilizados na síntese de Fischer-Tropsch, sendo que a principal diferença entre eles é a formação de produtos contendo oxigênio. Os catalisadores de Co não têm influência na atividade água-gás (reação de “shift”), logo, o gás de alimentação deve ter uma razão  $H_2/CO$  de aproximadamente 2,0 – 2,3. Catalisadores baseados em Fe têm uma significativa atividade no sistema água-gás, tanto que uma razão bem pequena de  $H_2/CO$  no gás de alimentação pode ser utilizada. Observa-se, então, que catalisadores de Fe são mais adequados quando o gás de síntese tem

uma baixa razão  $H_2/CO$  (0,5 – 1,3), típica daquele gás produzido a partir do álcool, e o catalisador de Co é mais indicado para razões altas de  $H_2/CO$ , típica do gás de síntese produzido a partir do gás natural (11).

#### **2.4.1. CATALISADORES DE CO SUPORTADOS EM $Al_2O_3$ E EM OUTROS TIPOS DE SUPORTES**

Devido a sua alta atividade e vida longa, os catalisadores de FT baseados em Co são normalmente os catalisadores escolhidos para a conversão do gás de síntese em combustível líquido.

Segundo alguns autores (14) o cobalto é o metal que permite obter uma distribuição mais ampla de hidrocarbonetos na síntese de F-T. Os catalisadores de Co são normalmente suportados em sílica, alumina, zircônio e cério. Um pré-requisito para a alta atividade de catalisadores de cobalto é a alta dispersão das partículas metálicas de cobalto sobre o suporte. Isto acontece pela deposição de um sal de Co na superfície do suporte, como na sílica e alumina, com subsequente redução do cobalto ao estado metálico (15-21).

Sapag *et al.* (22) estudaram catalisadores de cobalto suportados em argila pilarizada de alumínio (Al-PILES). As argilas pilarizadas se mostraram adequadas e apresentaram características interessantes para a síntese de Fischer-Tropsch. A reação catalítica foi realizada a uma pressão de 20 bar e uma relação  $H_2/CO$  de 2. A forma de preparação dos catalisadores de Co foi por impregnação do suporte de argila pilarizada com uma solução de  $Co(NO_3)_2$ . Os resultados mostram que a conversão de CO e a seletividade aos hidrocarbonetos líquidos são comparáveis às dos catalisadores convencionais de Fischer-Tropsch ( $Co/Al_2O_3$ ). Eles apresentaram baixa seletividade a  $CO_2$  e baixa produção de cera.

Liotta *et al.*(23) prepararam catalisadores de  $CoO_x$  (com 1 e 5 % de Co) por impregnação úmida dos suportes,  $Al_2O_3$  e  $Al_2O_3$  (80%)-BaO (20%) e essas amostras foram calcinadas a 500 e 800°C. As mesmas amostras foram caracterizadas pelas técnicas de DRS, BET, TPR e UV- visível. Segundo Liotta *et*

*al.* (23) a presença de espécies de  $\text{Co}^{2+}$ , tetraedricamente e octaedricamente coordenadas, parece ser fortemente influenciada pela natureza do suporte e a quantidade de cobalto. Partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram identificadas após a calcinação a  $500^\circ\text{C}$ , e um sucessivo tratamento a  $800^\circ\text{C}$  promove a dispersão das partículas (“clusters”) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na rede da alumina com formação de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

O espectro de DRS na região do UV da amostra de 3% de Co calcinada a  $500^\circ\text{C}$  é caracterizado por duas bandas largas em 380 e 700 nm, indicativo de clusters de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Depois da calcinação a  $800^\circ\text{C}$ , o espectro mudou significativamente, mostrando um tripleto a 540, 580 e 625 nm, característicos da presença de íons  $\text{Co}^{2+}$  tetraedricamente coordenados, como encontrados na estrutura spinel  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Um pequeno mas distinto ombro a 480 nm, que pode ser relacionado aos íons  $\text{Co}^{2+}$  octaédricos, também foi detectado. Esta banda de absorção é muito fraca, consistente com o baixo coeficiente de absorção na região do UV associado com essas espécies. Então, o tratamento a alta temperatura aparece para promover a dispersão de partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e a formação de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , onde os íons  $\text{Co}^{2+}$  estão tanto tetraedricamente quanto octaedricamente coordenados. O espectro da amostra 1% calcinada a  $500^\circ\text{C}$  mostrou o tripleto correspondente ao  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico, com duas bandas fracas centralizadas em aproximadamente 380 e 700 nm. Para as amostras calcinadas a  $800^\circ\text{C}$ , o tripleto se tornou mais intenso, e um pequeno pico em 480 nm também foi detectado. Como verificado na amostra com 3% de Co, os espectros do catalisador  $\text{CoO}_x$  (1 e 3%) suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -BaO são muito similares aos catalisadores correspondentes de Co suportados em alumina preparados por sol gel. No entanto, o pico a 480 nm também foi mais intensamente observado na amostra 1% depois da calcinação a  $800^\circ\text{C}$ , em comparação com os catalisadores 1%  $\text{CoO}_x$  em alumina sol gel (23).

Recentemente, tem tido um considerável número de trabalhos com a síntese e a caracterização de peneiras moleculares mesoporosas, particularmente a MCM-41 hexagonal (24,25). Os materiais denominados M41S possuem uma estrutura de mesoporos regulares na faixa de 2 a 4 nm, cujo tamanho depende da extensão da cadeia alquil do direcionador orgânico e um adequado ajuste no procedimento de preparação. Os materiais obtidos possuem propriedades físicas interessantes que

os tornam potencialmente atrativos para suportes ou catalisadores. Eles, normalmente, têm uma alta área específica de, aproximadamente,  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  e um tamanho de poro uniforme. A sílica mesoporosa hexagonal (HMS) é sintetizada por meio de uma rota via ligação de hidrogênio entre amina primária neutra e um precursor inorgânico neutro. Ela é distinguida da MCM-41 devido à parede de poro mais fina, domínios menores com canais mais curtos e mesoporosidade mais elevada. Estas características da HMS podem prover canais de transporte mais eficientes para o acesso de reagentes aos sítios ativos e mais canais de difusão para a remoção de produtos que o seu análogo MCM-41. Contudo, a aplicação destes materiais como suporte de Co para a reação de hidrogenação de CO ainda é pouco reportada na literatura (26).

Yin *et al.* (26) sintetizaram catalisadores suportados em HMS e Al-HMS, sendo o suporte HMS também promovido com  $\text{ZrO}_2$ , que foi introduzido por impregnação. O cobalto foi introduzido por impregnação seca aos suportes calcinados HMS, Al-HMS e  $\text{ZrO}_2/\text{HMS}$  com uma solução aquosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Para testar o efeito de um segundo metal no desempenho do catalisador, o catalisador bimetálico 15Co-2Mn /HMS (onde o número na frente do elemento é porcentagem massa do metal) foi preparado por impregnação ao ponto úmido do suporte HMS com uma solução aquosa da mistura de nitrato de cobalto com nitrato de manganês. A reação de hidrogenação do CO foi realizada em um sistema contínuo com um reator integral de leito fixo a  $200 - 250^\circ\text{C}$ , 2,0 MPa, velocidade espacial (GHSV) de  $500 \text{ h}^{-1}$  e relação  $\text{H}_2 / \text{CO}$  igual a 2,1. Quando o nitrato de zircônio foi impregnado na superfície do HMS e depois calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 4 h, a formação do cristal de  $\text{ZrO}_2$  não foi detectada por difração de raios-X (DRX). Isso foi atribuído a uma completa dispersão de  $\text{ZrO}_2$  na superfície do HMS .

Este mesmo comportamento foi detectado em catalisadores de Co suportados em sílica, onde o tamanho dos cristais de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  diminuía à medida que se aumentava a área específica do  $\text{SiO}_2$  (27-30). Também não foi detectada a presença de óxido de Co por DRX após a introdução de 15 % de Co nas amostras de Co/HMS, Co/Al-HMS, Co/ $\text{ZrO}_2$ /HMS e Co-2Mn/HMS. O que se pode

concluir é que o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  está presente na superfície em quantidade tão pequena que não é detectável pela análise de DRX; logo o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  estaria altamente disperso nos canais do suporte HMS mesmo sendo a massa de Co de 15 % em massa. A amostra Co/HMS apresentou valores mais altos que a Co/MCM-41 para a conversão de CO, seletividade em produtos  $\text{C}_5^+$  e em cera (tabela 1). Isto se deve ao fato de que o suporte mesoporoso HMS possui canais pequenos e uma mesoporosidade maior que o suporte MCM-41. Quando se acrescenta alumínio no material mesoporoso HMS, a conversão de CO e a seletividade em  $\text{C}_5^+$  e na cera são menores que no caso do uso da HMS para a mesma quantidade de Co no catalisador. Isto pode ser atribuído ao fato de que as espécies de Al são exclusivamente de arranjo tetraédrico e possuem uma propriedade ácida em sua superfície que faz com que as cadeias maiores de hidrocarbonetos sejam craqueadas em seus canais dando origem a hidrocarbonetos com massa molar menor (tabela 1) (26).

O efeito de promotores tais como Zr e Mn têm atraído muita atenção (31-34). Os resultados da conversão de CO e distribuição de produtos em catalisadores de Co/HMS com promotores de  $\text{ZrO}_2$  e MnO são listados na tabela 2. Para o catalisador com  $\text{ZrO}_2$  como promotor, a atividade aumentou em cerca de 20 % na temperatura de reação de  $220^\circ\text{C}$ , e a seletividade de  $\text{C}_5^+$  também foi maior que a apresentada pelo catalisador sem o promotor. O aumento da atividade de catalisadores preparados por impregnação com zircônio foi também reportado por Oukaci *et al.* (34). Com o aumento da temperatura de reação, a seletividade do metano alcança um valor mínimo e depois aumenta, enquanto que a seletividade de  $\text{C}_5^+$  alcança um valor máximo e depois diminui. O que se pode concluir é que com o aumento da temperatura, a formação de metano é termodinamicamente favorecida. Em relação às amostras com MnO, na temperatura de reação de  $220^\circ\text{C}$ , observa-se que tanto a atividade quanto a seletividade em  $\text{C}_5^+$  são menores do que os resultados encontrados para os catalisadores sem promotores.

Ernst *et al.* (35) reportaram que no caso de Co/ $\text{SiO}_2$  com diâmetro de poro menor que 4,0 nm, o tempo de residência dos produtos sobre as partículas do

catalisador pode ser alto, favorecendo o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos, obtendo maior seletividade em C<sub>5</sub><sup>+</sup> e em cera.

Khassin *et al.* (36) estudaram catalisadores de Co suportados em hidrotalcita por impregnação, funcionando esta como promotor, além de catalisadores preparados por coprecipitação de Co e Al a partir de seus respectivos nitratos. A promoção dos catalisadores de Co-Al coprecipitados com Mg<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup> aumentou o grau de redução do Co<sup>2+</sup> até 100 %. As propriedades dos catalisadores coprecipitados não promovidos são diferentes daqueles promovidos, tendo uma atividade de conversão de CO pouco menor, mas uma seletividade maior a olefinas. Os desempenhos desses catalisadores de Co-Al foram dependentes da temperatura de redução e da constituição do suporte, sendo a interação metal-suporte responsável pelas propriedades do Co metálico observadas durante os testes catalíticos. Portanto, é necessário que se investigue a natureza da interação entre os cátions de Co<sup>2+</sup> e o suporte.

Tabela 1 - Resultados da avaliação catalítica referentes a síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Co suportados em diferentes peneiras moleculares mesoporosas (26).

Catalisador	T leito cat (K)	Conversão de CO (%)	Distribuição de hidrocarbonetos (%)					Produção de C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (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						34,7			
									1,3	6,7	5,2
	503	67,1	27,2	3,0	4,7	17,6	47,5	56,6	2,5	10,8	4,3
	513	74,0	23,5	2,6	4,2	11,4	58,3	93,5	4,4	16,2	3,7
15 Co/HMS	493	72,1	11,6	1,8	3,0	8,2	75,4	85,2	1,2	17,7	14,7
	503	87,8	13,4	1,5	2,2	12,9	70,1	143,2	4,0	32,9	8,3
	513	93,0	11,8	1,3	1,7	5,8	79,4	139,0	5,8	27,3	4,7
15 Co/Al HMS	493	54,1	16,1	1,7	2,1	4,5	75,6	35,4	0,8	6,3	7,8
	503	66,8	25,9	3,1	5,0	12,9	53,1	86,9	4,7	12,9	2,7
	513	79,4	23,7	3,1	4,6	6,3	62,4	99,2	8,4	13,5	1,6
15 Co/MCM-41	503	53,1	24,7	3,1	4,2	3,9	65,1	67,8	4,2	9,6	2,3
			15,1	3,2	3,0	18,7	60,0				

Tabela 2 – Resultados da avaliação catalítica referentes a síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Co suportados em diferentes peneiras moleculares mesoporosas com ZrO<sub>2</sub> e MnO como promotores (26).

Catalisador	T leito	Conversão	Distribuição de	Distribuição	Distribuição	Cera /
-------------	---------	-----------	-----------------	--------------	--------------	--------

	cat.(K)	de Co (%)	Hidrocarbonetos					de C <sub>5+</sub>			óleo
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>		óleo	cera	
15Co/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	139,0	5,8	27,3	4,7
5Co/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-2 Mn/HMS	493	40,0	31,2	4,0	5,1	21,3	38,2	21,1	0,3	3,8	12,7
	503	84,7	10,8	1,3	1,7	3,0	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

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de lama, sob pressão próxima a atmosférica ( $P=1,2 - 1,3$  atm) e razão de  $H_2/CO$  igual a 2, tendo a temperatura variado de 190 a 230°C. Foram obtidos produtos gasosos ( $C_1-C_8$ ), condensados ( $C_8-C_{15}$ ) e frações de hidrocarbonetos  $C_{11}^+$  dissolvidas na lama (26).

Jacobs *et al.* (37) estudaram o efeito do suporte, da quantidade de metal e dos promotores na redutibilidade de catalisadores de Co na síntese de F-T. As técnicas de caracterização utilizadas foram TPR e quimissorção de  $H_2$  combinadas com medidas de reoxidação. Diferentes suportes tais como,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  e  $ZrO_2$  e uma variedade de promotores, incluindo metais nobres e catiônicos, foram estudados. Significantes interações do suporte na redução de óxidos de Co foram observadas, seguindo a ordem:  $Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2$ . A adição de Ru ou Pt como promotores mostrou o mesmo efeito catalítico, decrescendo a temperatura de redução das espécies de óxidos de Co e das espécies de Co quando uma significativa interação superficial com o suporte está presente. A adição de Re interferiu, principalmente, na redução das espécies de Co interagindo com o suporte. Para catalisadores reduzidos na mesma temperatura, um leve decréscimo no tamanho das partículas (“clusters”) foi observado, com a promoção de metais nobres, indicando que o promotor ajudou na redução de pequenas espécies de Co que interagem com o suporte. Por outro lado, a adição de óxidos de metais não-nobres, como B, La, Zr e K, alterou a temperatura de redução de espécies de Co para valores mais altos, resultando em um decréscimo na porcentagem de cobalto reduzida. Os suportes  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ , modificados com Zr, melhoraram a dispersão do Co na superfície. O aumento da quantidade de Co resultou em uma melhora na porcentagem de redução também.



Jablonski *et al.* (38) utilizaram nitrato de Co como precursor de cobalto na preparação de catalisadores Co/SiO<sub>2</sub> com a sílica porosa (390 m<sup>2</sup>/g) e não porosa (35 m<sup>2</sup>/g), denominadas Co/SiO<sub>2</sub>- 390 e Co/ SiO<sub>2</sub>- 35, respectivamente, e observaram que depois da impregnação e secagem, a temperatura ambiente, os catalisadores não continham nenhuma fase cristalina de nitrato de cobalto, conforme pode ser observado pela técnica de difração de raios- x (figura 4) e microscopia eletrônica de transmissão (figura 5) . Isto se deve, provavelmente, a uma alta dispersão e/ ou uma distribuição uniforme do cobalto sobre a superfície do suporte.

Uma distribuição uniforme de Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, e sua migração para a superfície externa da sílica, durante a calcinação, foi reportado por Castner *et al.* (39) e, recentemente, por Niemelä *et al.* (40).

Jablonski *et al.* (38) observaram que depois do aquecimento a 130°C em ar, somente a fase de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estava presente (figura 4). Ho *et al.* (41) e Jongsomjit *et al.* (42) também reportaram a formação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> durante o aquecimento dos catalisadores de Co/ SiO<sub>2</sub> e Co/  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo o Co proveniente do uso de nitrato como precursor, após tratamento a 100° C por 30 horas e 110° C por 12 horas, respectivamente. Jablonski *et al.* (38) observaram que algumas partes de pequenas partículas de Co metálico previamente reduzidos podem ser oxidadas, mas não são detectadas pela análise de raios- x (figura 4).

Haddad e Goodwin (43) reportaram a formação de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para catalisadores de Co/ SiO<sub>2</sub> com 20 % em massa de cobalto.

Castner *et al.* (39) verificaram que o tamanho das partículas de Co depende fortemente do diâmetro de poro da sílica usada como suporte. Eles observaram que o tamanho das partículas de Co se mantinha praticamente constante, na temperatura de redução acima de 700° C. Isto seria devido a uma forte interação com o suporte que mantêm as partículas de Co fixas, evitando a sua migração e posterior aglomeração.

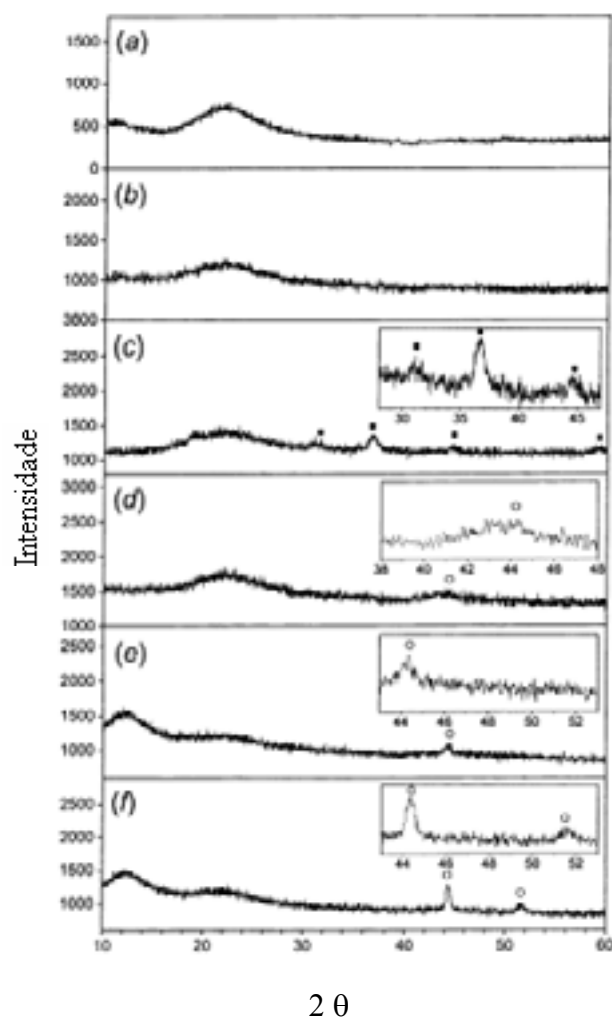


Figura 4. Difratogramas de Raios-X das amostras de Co/SiO<sub>2</sub>- 390 (sílica porosa) depois de diferentes tratamentos térmicos. (a) SiO<sub>2</sub> – 390 aquecido em H<sub>2</sub> a 900°C por 20 h, (b) impregnado, seco em temperatura ambiente com ar por 72 h, (c) seco em ar a 130°C por 20 horas, (d) catalisador reduzido a 400°C, (e) 700°C e (f) 900°C (38).

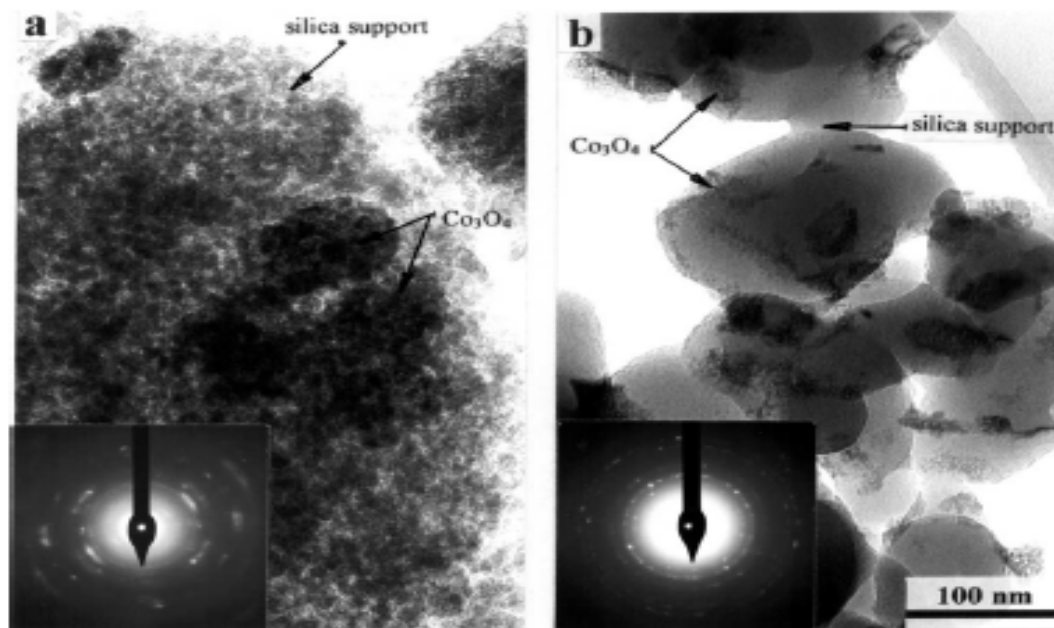


Figura 5. Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) de (a) Co/SiO<sub>2</sub>- 390 e (b) Co/SiO<sub>2</sub>- 35 depois de secagem a temperatura ambiente em ar, por 72 horas, seguida de um aquecimento a 130° C por 20 horas (38).

#### 2.4.2. CATALISADORES DE FE SUPORTADOS

Segundo O'Brien *et al.* (44), com catalisadores de Fe suportados em diferentes materiais, a taxa de produção de hidrocarbonetos diminui à medida que a conversão de CO aumenta (figura 6). Foi observado também que quanto maior a velocidade espacial maior a conversão em hidrocarbonetos. Este fato ocorre tanto para o gás de síntese que tem a composição típica de um gás de síntese derivado do metanol ( $H_2/CO = 0,7$ ) como para derivados do gás natural ( $H_2/CO = 1,7$ ) (figura 7).

Em geral, as seletividades do produto são muito similares para as duas composições do gás de síntese. Os autores mostraram que, considerando o rendimento em hidrocarbonetos (conversão x seletividade), o catalisador de Fe é igualmente ou mais produtivo que o de Co para baixas conversões de CO.

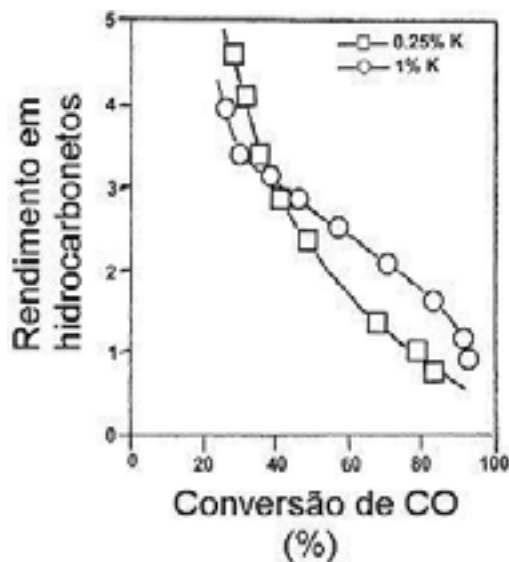


Figura 6. Taxa de produtividade de hidrocarbonetos em função do aumento da conversão de CO (44).

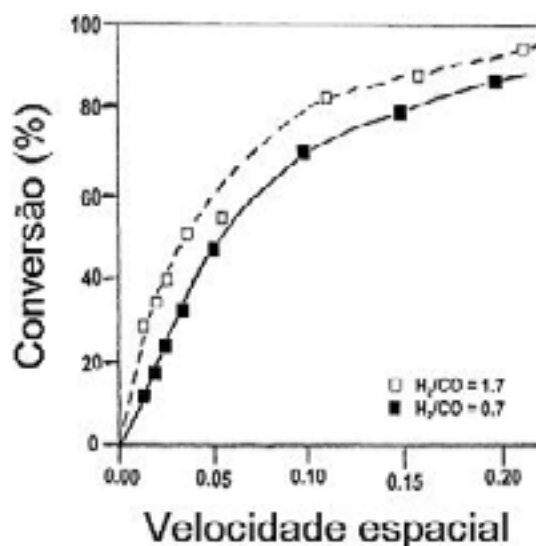


Figura 7. Conversão de CO com o aumento do tempo espacial para uma típica composição do gás de síntese derivado do álcool ou do gás natural (44).

Os catalisadores comerciais de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch, geralmente, consistem de ferro precipitado que é promovido com potássio e cobre para se obter uma alta atividade e seletividade, usando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  como estabilizadores estruturais. Tipicamente para estes catalisadores de Fe suportados, relativamente baratos, a fase ativa para Fischer-Tropsch parece ser um carbeto de Fe mas, também, são formados óxidos de Fe, que são ativos para a reação de deslocamento água-gás (“shift”). Uma alta atividade na reação de deslocamento

água-gás faz com que estes catalisadores sejam dependentes da razão  $H_2/CO$  no gás de síntese para ter uma alta conversão em hidrocarbonetos. Esta razão é dependente do tipo de matéria-prima utilizada. Como o carvão resulta em um gás de síntese com uma baixa relação de  $H_2/CO$ , esta carga só pode ser usada em combinação com um catalisador Fe-suportado. Porém, a atividade na reação de deslocamento água-gás do catalisador também resulta em uma baixa formação de coque no processo de transformação de gás em líquidos. Em temperatura elevada ( $340^\circ C$ ), os catalisadores Fe-suportados são seletivos para olefinas leves, com uma baixa seletividade para metano. A aplicação de catalisadores Fe-suportados na produção de cera pesada é limitada, principalmente devido a sua tendência para formar coque, causando a desativação do catalisador (44).

Bengoa *et al.* (45) utilizaram zeólitas do tipo L, em sua formas ácida (ZLH) e potássica (ZLK) como suportes de espécies de ferro. O catalisador de Fe suportado foi obtido por impregnação, sendo calcinado em  $N_2$  a  $425^\circ C$ , por 8h, e depois reduzido com passagem de  $H_2$ , a  $210^\circ C$ . A atividade e seletividade foram medidas em reatores de leito fixo, a  $270^\circ C$ , em pressão atmosférica, razão  $H_2/CO$  de 3 e velocidade espacial de  $0,26 s^{-1}$ .

Estes pesquisadores, usando a técnica de Mössbauer, verificaram que o Fe encontra-se na superfície da zeólita L, na forma de diferentes espécies, e o percentual de cada espécie depende do cátion presente na zeólita, conforme mostra a tabela 3.

Tabela 3 – Quantidade total de Fe e porcentagens de cada espécie (45)

Amostra	Quantidade total de Fe (% massa)	$Fe^0$ (sp) (%)	$Fe^0$ (m) (%)	$Fe_2O_4$ (%)	$Fe^{2+}$ (%)
Fe/ZKL	5,84	$15 \pm 4$	$45 \pm 3$	$13 \pm 5$	$27 \pm 6$
Fe/ZHL	4,95	$13 \pm 1$	$50 \pm 2$	$8 \pm 5$	$29 \pm 3$

OBS :  $Fe^0$  (sp) = ferro metálico super magnético  
 $Fe^0$  (m) = ferro metálico magnético

O diâmetro médio do  $\text{Fe}^0$  (m) situou-se entre 60 – 130 Å para Fe/ZKL e 30 – 60 Å para Fe/ZHL, sendo estas espécies localizadas fora dos canais da zeólita devido aos seus tamanhos. Já o  $\text{Fe}^0$  (sp) estaria na forma de pequenas partículas (“clusters”) localizadas dentro dos canais/cavidades da zeólita em ambas as formas. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  estariam localizados nos sítios do tipo D (grandes canais da zeólita L) no caso do Fe/ZLK e nos sítios do tipo A (nos primas hexagonais) no caso do Fe/ZLH.

A tabela 4 mostra a conversão de CO e a razão olefinas/parafinas (na faixa  $\text{C}_2/\text{C}_5$ ) em presença dos catalisadores de Fe suportados na zeólita L.

Tabela 4 – Medidas de atividade e seletividade para catalisadores virgens e regenerados de Fe/zeólita L(45) na reação de conversão de CO a hidrocarbonetos.

Amostra	Fe/ZKL	Fe/ZHL	Fe/ZKL regenerado	Fe/ZHL regenerado
Conversão de CO (%)	1,5	2,6	1,5	2,4
Razão $(\text{C}_2^= - \text{C}_5^=)/(\text{C}_2 - \text{C}_5)$	2,4	1,4	3,3	1,0

Conforme pode ser observado na tabela 4, a zeólita na forma HL tem uma conversão maior de CO, mas uma quantidade maior de olefinas foi produzida pelo catalisador Fe/ZKL. Como os catalisadores têm a mesma porcentagem de  $\text{Fe}^0$  (sp), a maior atividade do Fe/HL não pode ser atribuída às diferenças estruturais das amostras. A maior seletividade a olefinas do catalisador Fe/KL foi creditada a basicidade do suporte.

A presença de íons  $\text{K}^+$  na zeólita L favorece a dissociação de CO e a produção de olefinas leves. Para aumentar a atividade dos catalisadores de Fe suportados em zeólita L seria necessário aumentar a quantidade de  $\text{Fe}^0$  nos canais da zeólita e otimizar o teor de potássio (45).

Han *et al.* (46) estudaram a estabilidade de materiais mesoporosos com Fe incorporado em sua estrutura e preparados em meio fortemente ácido. Segundo esses autores, a incorporação de Fe na estrutura da sílica mesoporosa, preparada em meio altamente ácido ainda não fora reportada na literatura, enquanto Fe em zeólitas e na MCM-41 preparadas em meio básico tem sido muito investigado. No

entanto, tem sido reportado que espécies de Fe na estrutura de materiais mesoporosos como MCM-41, MCM-48 e HMS estão tetraedricamente coordenados, mas escapam facilmente da estrutura e se transformam em óxidos de Fe quando esses materiais são calcinados em altas temperaturas para remover direcionadores orgânicos. Nesse trabalho Han *et al.* (46) reportaram que o Fe pode ser eficientemente introduzido na estrutura de materiais de sílica mesoporosa ordenada. Pela análise de DRS na faixa de UV- vis, pode-se observar que uma amostra calcinada com Fe incorporado na síntese do material mesoporoso não apresentou um pico em 450 nm, relativo a transições spin d- d, mostrando, com isso, a ausência de óxidos de Fe, sugerindo, então, que as espécies de Fe nesse material são relativamente estáveis.

### 2.4.3. OUTROS METAIS SUPORTADOS

A desvantagem principal do níquel é que ele forma uma carbonila metálica que é volátil, limitando a pressão de reação e a produtividade do processo de Fischer-Tropsch. Em condições industriais, o níquel produz principalmente metano.

Para Claeys *et al.* (47), os catalisadores de rutênio seriam os mais ativos na síntese de Fischer-Tropsch. Uma cera de alto peso molecular é obtida a baixas temperaturas de reação como 150°C. O catalisador é ativo em sua forma metálica e nenhum promotor é exigido a fim de se estabilizar sua atividade. Porém, o preço alto do rutênio exclui sua aplicação em escala industrial e o uso de catalisadores Ru-suportados para a síntese de Fischer-Tropsch é limitado a estudos acadêmicos.

Estes autores utilizaram catalisadores de rutênio preparados por impregnação úmida, a partir de uma solução de  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , de um suporte de sílica gel. O catalisador assim preparado sofreu um pré-tratamento em um reator de leito fixo, consistindo de calcinação com  $\text{N}_2$ , a 200°C, e redução com  $\text{H}_2$ , a 300°C, por 4 h, antes de ser avaliado na reação de síntese de Fischer-Tropsch.

Para estes catalisadores de Ru suportados em sílica gel, o metano é o produto termodinamicamente mais estável. Em relação à seletividade em metano, eles observaram que à medida que aumentava a pressão parcial da água, esta diminuía. Observaram, ainda, um extraordinário aumento da seletividade em C5+ e na produção de olefinas, na presença de alta pressão parcial de água, em detrimento da seletividade em hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e que este efeito era reversível caso a água fosse removida do meio. Estes resultados estão de acordo com outros obtidos para catalisadores de Co e para outros catalisadores de Ru (47).

Li, S. *et al.* (48) estudaram a influência de precursores de óxidos de Fe- Zn precipitados de alta área específica e sua promoção com Cu, Ru e K. Alcançaram taxas elevadas na reação de síntese de Fischer- Tropsch e baixas seletividades a metano. A possibilidade de usar baixas temperaturas de reação em função das altas taxas de reação conduziram a níveis mais baixos de CO<sub>2</sub>. Estes catalisadores promovidos exibiram produtividades similares ou maiores do que aquelas encontradas com catalisadores de Co suportados, em baixas temperaturas, e uma seletividade menos dependente da temperatura e da razão H<sub>2</sub>/CO do que os catalisadores de Co suportados.

## 2.5. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA ATIVIDADE DO CATALISADOR

Propriedades como a natureza química, a textura do suporte e a acidez de superfície influenciam na dispersão de Co, nas propriedades de redução, assim como na interação entre metal e suporte.

- Pressão parcial da água

De acordo com a equação de taxa de reação (47)

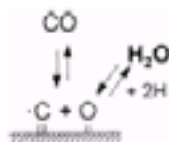
$$r_{C,org} = (ap_{CO}p_{H_2}^{1,5}/p_{H_2O}) / (1 + bp_{CO}p_{H_2}/p_{H_2O})^2$$



Baseada em hipóteses mecanísticas, usando reator de leito de lama; válida para diferentes catalisadores baseados em Fe e Co, sob uma variedade de condições experimentais, pode-se observar o efeito da água.

Um aumento na pressão parcial da água pode fazer com que ocorra uma diminuição da concentração de coque na superfície, que se esperaria estar ocupando a maior parte da superfície do catalisador (47) inibindo a reação de Fischer-Tropsch.

Além deste efeito de “limpeza”, a água é uma fonte de hidrogênio superficial, que é necessário para formar  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  e outras espécies alquiladas na superfície, conduzindo assim a um acentuado aumento no consumo de CO (49). Dessa forma, a água parece ter um papel muito importante no comportamento de catalisadores de Co e Ru suportados. A sua presença aumenta a atividade e altera a seletividade devido à supressão da formação de metano e, conseqüente, aumento do tamanho da cadeia dos produtos formados.



Krishnamoorthy *et al.* (50) mostraram que a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  na corrente de  $\text{CO} + \text{H}_2$  não influencia a densidade ou estrutura dos intermediários de CO adsorvidos ou o número de átomos de Co expostos que se ligam ao CO durante a reação de síntese de Fischer-Tropsch.

- Textura do suporte

Reuel e Bartholomew reportaram (51), para um catalisador 10 % de massa de Co suportado, um aumento na atividade específica dependendo da natureza do suporte, na seguinte ordem:  $\text{Co/MgO} < \text{Co/C} < \text{Co/SiO}_2 < \text{Co/Al}_2\text{O}_3 < \text{Co/TiO}_2$ .

Vanhove *et al.* (52) estudaram a influência do suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e observaram a importância da porosidade do suporte depois da impregnação na atividade e seletividade para a síntese de FT. O diâmetro de poro está diretamente relacionado ao comprimento da cadeia dos hidrocarbonetos e a geometria do suporte restringe a faixa de hidrocarbonetos formados. Verificaram ainda que, quanto mais reduzido estava o cobalto, maior era a seletividade para hidrocarbonetos maiores.

Já Ernst *et al.* (35) estudaram a atividade na reação de Fischer-Tropsch de catalisadores de  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  preparados pela técnica de pseudo sol-gel. Eles mostraram que a atividade para a reação  $\text{CO} + \text{H}_2$  aumentava com a área específica, e a seletividade em hidrocarbonetos de alta massa molecular era favorecida para catalisadores com diâmetro de poro do suporte menor que 4 nm.

O estudo de Iglesia *et al.* (53) sobre o mecanismo de aumento da cadeia, com catalisadores de Co suportados em diferentes materiais, indicou que as diferentes seletividades para o  $\text{C}_5^+$  surgem de um efeito da estrutura física do suporte pela extensa adsorção de olefinas  $\alpha$  (reativo intermediário da reação). Portanto, a porosidade do suporte é muito importante para o aumento da cadeia e difusão de produtos reativos. A não uniformidade na distribuição de tamanho de poros para os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  pode conduzir a uma ampla distribuição de hidrocarbonetos.

Recentemente, Iwasaki *et al.* (54) sintetizaram um novo material mesoporoso de silicato cristalino com poros uniformes (SCMM) para ser usado como suporte de catalisadores de Co em reações de FT. A conversão de CO foi mais alta usando SCMM como suporte do que a encontrada com sílica gel. O tamanho de poro e a distribuição homogênea de carga na superfície, característica da SCMM diferente de outros materiais mesoporosos (MCM-41), afetaram significativamente a seletividade dos hidrocarbonetos (maior formação de olefinas e produtos isomerizados) em relação ao uso de sílica gel como suporte.

Khodakov *et al.* (55) estudaram o efeito da estrutura do suporte mesoporoso e a quantidade de Co na dispersão e reducibilidade deste metal, utilizando catalisadores de Co suportados em sílica, na síntese de Fischer-Tropsch. A

primeira série de catalisadores foi suportada em uma sílica mesoporosa SBA- 15 (S1) com uma estreita distribuição de tamanho de poro. A segunda série foi suportada em uma sílica comercial mesoporosa (S2) com uma ampla distribuição de tamanho de poro. Eles observaram que a densidade de partículas de Co (0- 50 Co/nm<sup>2</sup>) e sua dispersão nos catalisadores suportados em sílica foram largamente influenciadas pela textura do suporte. As curvas de distribuição de tamanho de poro, usando o método de BJH, para as sílicas S1 e S2 são mostradas na figura 8. Uma maior área específica e volume total de poros foram determinadas pela análise de BET, para a sílica mesoporosa S1 em relação à sílica comercial S2 (tabela 5). A figura 8 também indica uma menor distribuição de tamanho de poros em S1 do que na sílica S2.

A tabela 5 mostra que a introdução de Co em teores de 5 a 55 % na sílica acarreta um decréscimo tanto na área específica como no volume total de poros. Este efeito foi especialmente pronunciado para catalisadores com maior quantidade de Co. A dispersão de Co foi maior em catalisadores suportados na sílica SBA-15 (S1), com um diâmetro de poro de 9,1 nm, do que na sílica mesoporosa comercial (S2) com um diâmetro de poro de 33 nm. A presença de poros estreitos levaria a maiores dispersões de Co. O efeito do diâmetro de poro do suporte na dispersão do Co foi menos significativa para catalisadores suportados na sílica comercial com ampla distribuição de tamanho de poros. Khodakov *et al.* (55) observaram que o aumento da densidade de Co na superfície do catalisador não levou a nenhuma mudança significativa na seletividade para hidrocarbonetos nem ao provável aumento de cadeia para ambas as séries de catalisadores suportados, na faixa de teores de Co estudadas.

Tabela 5 – Propriedades de adsorção dos catalisadores S1Co e S2Co (55)

Catalisadores de Co	Teor de Co (%)	Propriedades de adsorção dos catalisadores de Co			Densidade superficial de Co (Co/nm <sup>2</sup> )
		BET (m <sup>2</sup> /g)	TPV <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poros (nm)	
S1	0	887	1.91	9.1	0
5CoS1	5.39	674	1.11	7.5	0.82
10CoS1	10.5	634	1.03	7.5	1.61
20CoS1	19.0	493	0,83	7.5	3.93
25CoS1	27.3	405	0.63	7.5	6.88
35CoS1	34.2	249	0.38	7.5	14.01

50CoS1	55.9	142	0.22	7.5	40.17
S2	0	213	0.84	33.0	0
5CoS2	4.8	206	0.76	23.0	2.38
10CoS2	10.5	194	0.75	33.0	5.52
20CoS2	17.9	152	0.63	33.0	12.02
25CoS2	26.0	134	0.52	33.0	19.80
35CoS2	39.8	92	0.35	33.0	44.14
50CoS2	50.2	67	0.23	33.0	76.45
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	73.4	<2	0	-	>3745

<sup>a</sup>TPV é o volume total de poros

A figura 9 mostra a difração de raios-X para catalisadores de Co suportados em S1 e em S2. A difração de raios-X indica a presença da fase cristalina Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mas os picos característicos desta fase foram diferentes para o suporte S1 e S2. Isto indica que o tamanho dos cristais das partículas de óxido de Co suportadas depende da estrutura de poros da sílica. Os picos de XRD para os catalisadores suportados em S1 foram muito mais largos e menores, indicando um pequeno diâmetro dos cristais Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suportados. Grandes cristais de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram detectados nos catalisadores preparados sobre o suporte de poros maiores (S2).

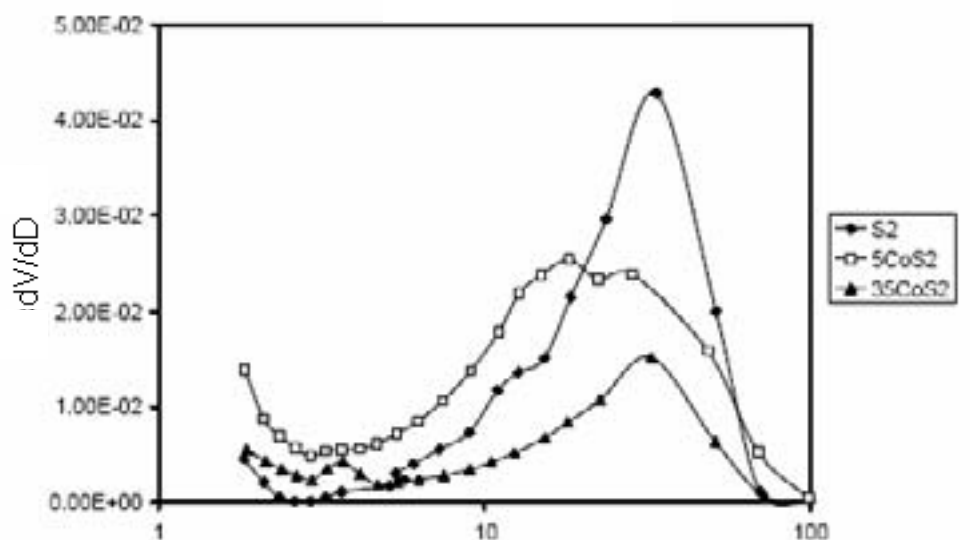
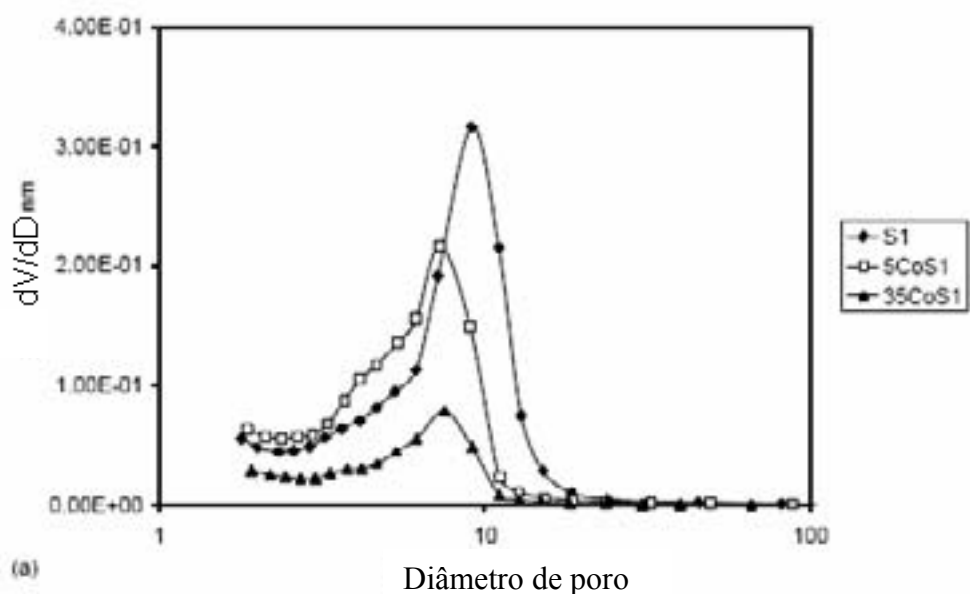
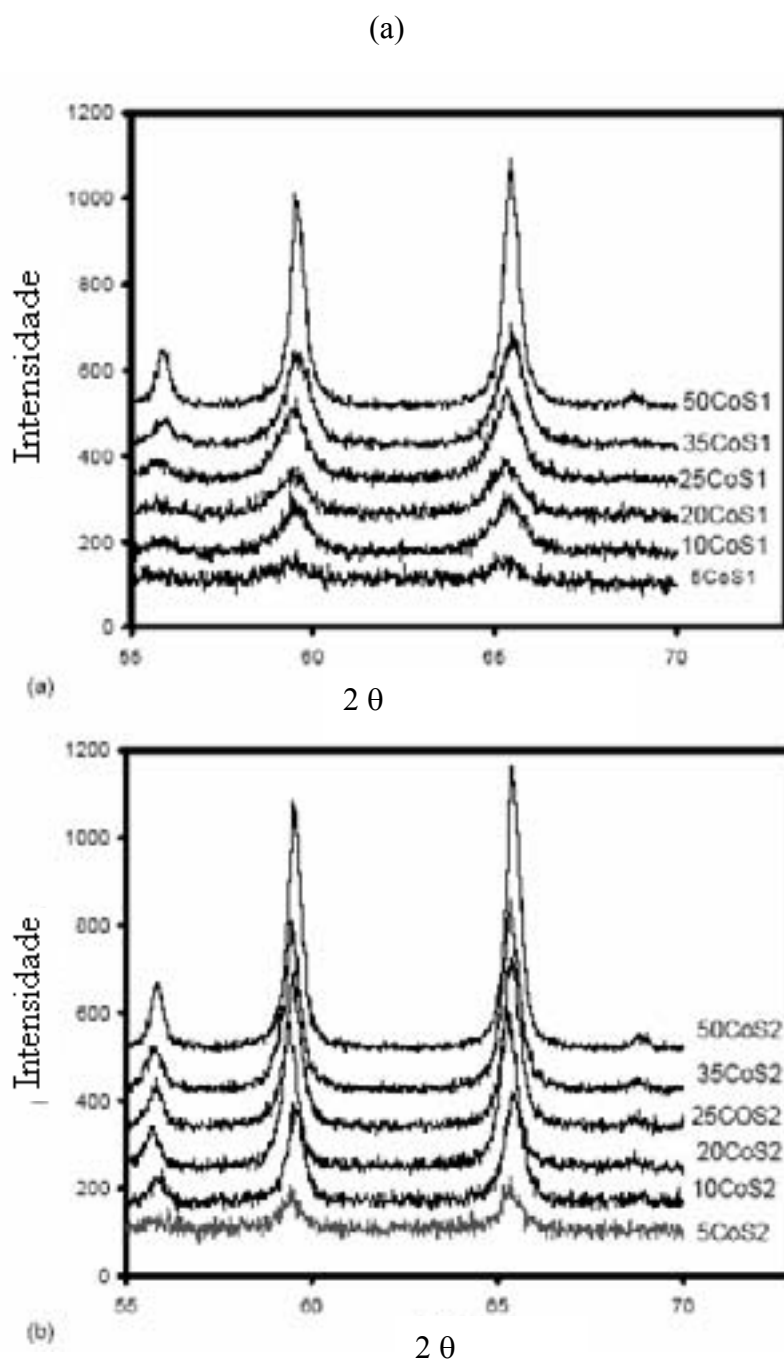


Figura 8. Curvas de distribuição do tamanho de poro pelo método BJH para catalisadores suportados de S1 (a) e S2 (b) (55).



(b)

Figura 9. Difração de raios-X dos catalisadores de cobalto suportados em S1 (a) e S2 (b) (55).

## 2.6. ZEÓLITA L

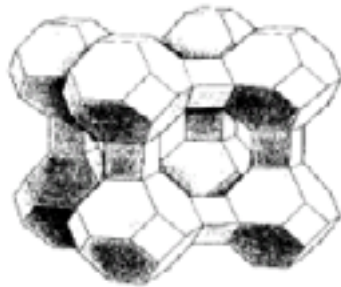


Figura 10. Estrutura globular da zeólita L (56).

Barrer *et al.* (57) caracterizaram a zeólita L como tendo uma estrutura pertencente ao sistema cristalográfico hexagonal onde as relações axiais (entre os eixos cristalográficos a, b, c) para a cela unitária são  $a=b (=18,40 \text{ \AA}) \neq c (=7,52 \text{ \AA})$  e as relações angulares são  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . Seu grupo espacial é P6/mm (n° 191). Sua composição teórica é dada pela fórmula  $(\text{Na}_3\text{K}_6)(\text{Si}_{27}\text{Al}_9\text{O}_{72}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  podendo também se encontrar a forma potássica  $(\text{K}_9)(\text{Si}_{27}\text{Al}_9\text{O}_{72}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  ou composições intermediárias entre as duas formas apresentadas. Outros materiais que possuem o mesmo tipo de topologia LTL são: gálio-silicato L; (K,Ba)- GL; LZ- 212 e perliárita. As figuras 10 e 11 mostram a estrutura da zeólita L.

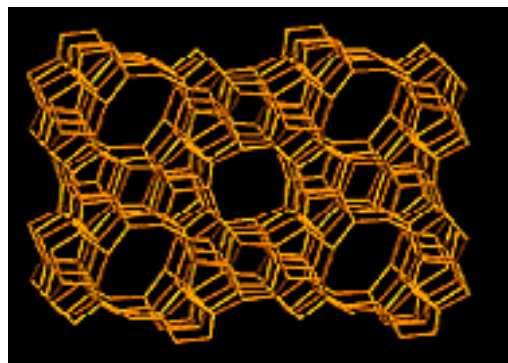


Figura 11. Estrutura da zeólita KL (56).

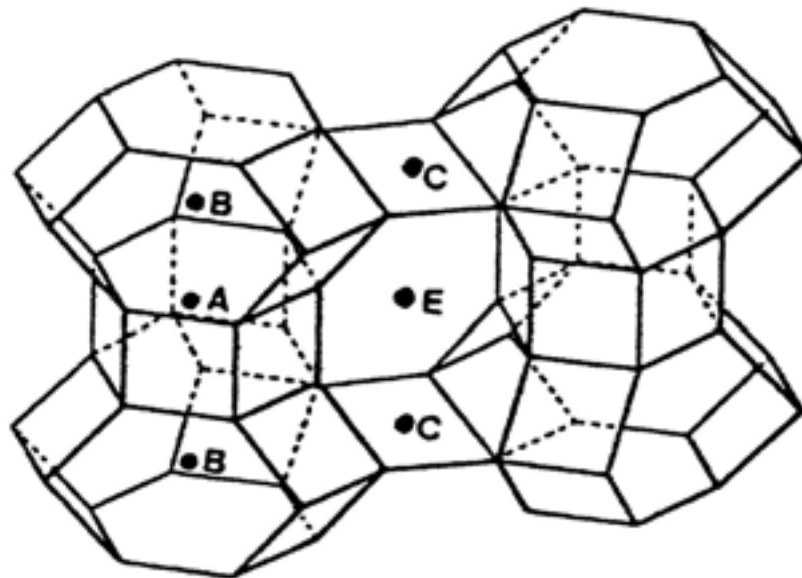


Figura 12. Estrutura da zeólita L mostrando as ligações das unidades e-D6R-e e a posição dos sítios A, B, C, D e E (56).

De acordo com a figura 12, existem 5 tipos de sítios na zeólita L. Os sítios do tipo A estão localizados no centro do prisma hexagonal, onde se coordena a 6 átomos de oxigênio da rede. Os sítios B estão no centro da cavidade cancrinita com uma coordenação de 12 átomos de oxigênio. Os sítios C estão localizados entre duas cavidades cancrinita adjacentes onde está coordenado a 12 átomos de oxigênio. Os sítios D se localizam dentro dos grandes canais onde os cátions a ele associado podem ser facilmente trocáveis. Estes cátions estão coordenados a duas moléculas de água, e a 6 átomos de oxigênio da rede. Quando ocorre a desidratação, os íons localizados na posição D, os quais são pequenos, migram para os sítios E situados entre dois prismas hexagonais (56).

## 2.7. PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41

No início dos anos 90 a MOBIL desenvolveu uma pesquisa para a preparação de silicatos porosos usando um surfactante como direcionador supramolecular. Isso levou a descoberta de uma família de materiais com diâmetro de poros uniforme na faixa de 20 – 100 Å e com arranjo espacial regular, tendo o controle da morfologia e do tamanho do poro através de simples variações

das condições de síntese. O preparo de silicatos mesoporosos requer um solvente, uma fonte de sílica e um surfactante, em quantidades apropriadas.

O grupo MOBIL identificou três espécies de fase de silicato: uma fase hexagonal que se refere a MCM-41, uma fase cúbica conhecida como MCM-48 e uma fase lamelar não estável designada por MCM-50 que pode ser estabilizada por tratamento pós- síntese na presença de tetraetil-ortossilicato (TEOS).

A peneira molecular MCM-41 que possui um arranjo hexagonal de mesoporos de diâmetros uniformes tem sido sintetizada com poros variando de aproximadamente 15 a 100 Å, e com área específica acima de 700 m<sup>2</sup>/g.

Propriedades catalíticas das peneiras moleculares dependem de sítios ativos em sua estrutura. Sítios ativos podem ser gerados pela incorporação de heteroátomos na estrutura, seja diretamente na síntese, ou seja, por impregnação depois do material sintetizado (58).