

## **3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **3.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES**

Foram preparados catalisadores de Fe e Co suportados na zeólita KL e HL e na peneira molecular MCM-41. A peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi sintetizada no laboratório de catálise, e a zeólita KL comercial foi cedida pela Toyo Soda. A zeólita KL foi transformada na forma ácida HL através de troca iônica.

Para a introdução dos metais no suporte foram usados os métodos de troca iônica e impregnação ao ponto úmido.

#### **3.1.1. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41**

Para esta síntese foi utilizada uma metodologia desenvolvida no laboratório de catálise da PUC-Rio anteriormente (58).

Uma mistura de 19,2 gramas de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTMACl) (Aldrich 98% de pureza), 6,4 gramas de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (Aldrich 93% de pureza) e 9,8 gramas de água foram agitadas por uma hora;

Acrescentou-se, a seguir, 7,5 gramas de Aerosil 50 (Degussa), como fonte de silício, e 30 gramas de água e a nova mistura foi deixada em agitação por 24 horas, à temperatura ambiente;

O gel obtido foi transferido para uma autoclave e aquecido em uma mufla a 150°C, por 72 horas;

O produto sólido foi lavado com água destilada até atingir pH próximo a 8,0 sendo depois seco na estufa, a 60°C, durante 24 horas;

A calcinação do material sintetizado foi realizada a 550°C (rampa de subida de temperatura 0,7 °C/min) em fluxo de nitrogênio (30 mL/min), durante 1 hora e depois sob fluxo de ar sintético (30mL/min) por mais 5 horas e 30 minutos.

A seguinte proporção molar foi usada na síntese:

1 SiO<sub>2</sub>; 0,14 TMAOH; 0,12 CTMACl; 26,2 H<sub>2</sub>O

Impregnação das Amostras MCM-41 com Fe e Co com 1% e 5 % massa

Dissolve-se 0,73 gramas de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (VETEC com 91% de pureza) ou 0,49 gramas de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VETEC com 94 % de pureza) (para se obter um teor de metal de 1%) em 13,2 mL de água;

Mistura-se a peneira molecular MCM-41 com a solução de Fe e Co por 30 minutos manualmente e depois seca-se por 24 horas a 80°C.

Observação: O volume da solução é de duas vezes o volume de poros da peneira molecular MCM-41, determinado pela análise de BET, para compensar qualquer imprecisão da medida.

### **3.1.2. OBTENÇÃO DOS SUPORTES ZEOLÍTICOS**

Obtenção das zeólitas HL

A etapa do preparação dos catalisadores que teve por finalidade levar os suportes à forma ácida foi feita por troca iônica com uma solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (VETEC com 86 % de pureza). Os íons potássio foram trocados pelos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Foram preparadas duas amostras com a intenção de se obter zeólitas com diferentes níveis de acidez: HL 0,1 Mol/L e HL 1,0 Mol/L, sendo os valores de concentrações referentes à concentração da solução de nitrato de amônio utilizada para a troca iônica.

Para cada nível de troca foram utilizados 10 gramas da zeólita KL e um volume de 150 mL de água. As condições de troca iônica são apresentadas na tabela 6.

Após a troca, as amostras foram centrifugadas, lavadas aproximadamente quatro vezes com água destilada e, em seguida, secas em estufa a uma temperatura de 120°C, por aproximadamente uma hora e meia.

Tabela 6 - Condições de troca iônica para obtenção dos suportes HL.

Zeólita	Temperatura (K)	Tempo (horas)	Concentração do $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (M)	Número de trocas
KL	-	-	-	-
HL 0,1 M	Ambiente	4	0,1	3
HL 1,0 M	353	4	1,0	3

A calcinação dessas amostras foi feita nas seguintes condições:

Taxa de aquecimento: 5 °C/min

Temperatura: 450°C

Tempo: 4 horas

Fluxo de ar sintético: 100 mL/min

Incorporação dos metais Fe e Co, com 1% e 5 % de massa nas zeólitas KL e HL:

Foram utilizados os métodos de troca iônica e impregnação para se obter as amostras com os metais Fe e Co.

Foram preparados catalisadores de Fe e Co com teores de 1% e 5 % do metal.

#### Procedimento de Troca Iônica

Pesa-se 10 gramas da amostra e acrescenta-se 100 mL de água;

Sob agitação, aquece-se a amostra a 80°C;

Adiciona-se a solução com o metal;

Mantém-se a agitação e temperatura por 3 horas;

Finalmente desliga-se o aquecimento e deixa-se agitando por 24 horas.

#### Impregnação

Dissolve-se 0,73 gramas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ou 0,49 gramas de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  em 2,6 mL de água para se obter um teor de metal de 1%;

Mistura-se a zeólita KL ou HL com essa solução do metal por 30 minutos manualmente; seca-se a amostra por 24 horas a 80°C.

Observação: O volume da solução é de duas vezes o volume de poros da zeólita em gramas.

Após a secagem as amostras foram calcinadas a 450°C (rampa de 10°C/min), sob fluxo de ar de 30 mL/min durante quatro horas.

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 3.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Para a determinação dos teores de ferro e cobalto dos catalisadores preparados, foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA). As análises foram feitas num espectrofotômetro SpectraA200 da Varian.

As amostras foram solubilizadas por fusão, onde 0,1 gramas de catalisador foram pesados numa cápsula de platina, adicionando-se 0,6 gramas de fundente (metatetraborato de lítio). A mistura foi, então, aquecida na mufla a 1000°C, por 15 minutos ou até que toda a amostra fosse totalmente fundida. Depois de esfriada, a amostra fundida foi dissolvida com água deionizada bem quente e 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado dentro da mesma cápsula. Esta operação deve ser feita com aquecimento e agitação até obter dissolução total. A seguir, a solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, e depois de fria, avolumada com água deionizada. Foi feito um branco dos reagentes para os cálculos dos teores.

### 3.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-x é uma ferramenta que serve para identificar as diferentes fases cristalinas presentes num catalisador. A difração de raios-x foi feita nas amostras do suporte e dos catalisadores de Fe e Co preparados com a finalidade de verificar se a introdução dos metais alterou a cristalinidade dos suportes.

Os difratogramas foram obtidos usando o método de pó. O equipamento utilizado foi um difratômetro X'PERT PHILIPS, com radiação CuK- $\alpha$  na tensão de 40 KV e corrente de 30mA, sendo o ângulo percorrido de  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .

### 3.2.3. PROPRIEDADES TEXTURAIS

A caracterização da textura de um catalisador consiste na determinação da superfície específica e da distribuição e volume de poros.

Assim a caracterização da textura visou determinar como a área específica e o volume de microporos das zeólitas KL e HL e o volume de mesoporos da peneira molecular MCM-41 foram alterados pela adição do componente metálico.

A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). O volume e a área de micro e mesoporos foram determinados pelo método t-plot e as-plot, respectivamente. A distribuição do volume de poros foi determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, pelo método BJH. Empregou-se um equipamento da Micromeritics, ASAP 2010, usando o nitrogênio como adsorvato. As amostras foram tratadas a 300°C, sob vácuo, antes de serem analisadas.

### 3.2.4. REDUÇÃO COM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

As análises de RTP dos catalisadores calcinados tiveram a finalidade de identificar a redutibilidade das espécies de Fe e Co presentes nos catalisadores. Foram, também, calculados os graus de redução de cada catalisador.

Estas análises foram feitas num aparelho convencional de RTP/DTP com espectrômetro de massas acoplado, Baltzer Mass Quadrupole. As amostras continham entre 10-15 mg de fase ativa (entenda-se Fe ou Co metálico). O gás empregado foi uma mistura de H<sub>2</sub>/Ar com 1,63% em hidrogênio. A redução foi conduzida usando uma vazão de mistura de 30 mL.min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 900°C.

A calibração do aparelho foi feita com H<sub>2</sub>/Ar usando Ar como gás de arraste numa vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>, onde amostras de 500 mL da mistura gasosa, liberadas em determinados intervalos de tempo, foram registradas e tiveram suas

áreas calculadas. Estes valores foram tomados como referência para cálculo dos consumos de H<sub>2</sub>. Esta calibração foi feita antes de cada análise.

### **3.2.5. QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO**

A quimissorção de hidrogênio foi utilizada para a determinação da área metálica de ferro nas amostras suportadas nas zeólitas KL e HL e na peneira molecular mesoporosa MCM-41. O equipamento utilizado foi um ASAP 2010C, da Micromeritics Instrument Corporation.

A secagem foi feita com fluxo de hélio, nas seguintes temperaturas: 100°C por 30 minutos, 350°C por 30 minutos e, finalmente, a 100°C por 15 minutos. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

Em seguida seguiu-se a redução das amostras a 100°C por 10 minutos, 450°C por 420 minutos.

Depois foi feito vácuo a 360°C por 90 minutos e à 35°C por 30 minutos. Finalmente foi realizada a análise, sendo o H<sub>2</sub> adsorvido a 35°C.

### **3.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que fornece informação da estrutura de um material.

As amostras foram analisadas num Microscópio Eletrônico de Transmissão, marca JEOL, modelo JEM-2010. As imagens obtidas permitiram identificar a distribuição das partículas de Co ou Fe na superfície dos catalisadores.

Para obter as micrografias, as amostras foram antes dispersas em álcool isobutílico, em ultra-som, e depois algumas gotas desta suspensão foram derramadas em um suporte de cobre que foi levado ao microscópio.

### 3.2.7 ADSORÇÃO DE PIRIDINA ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO

Para analisar a acidez das amostras preparadas foram realizadas análises no infravermelho antes e após a adsorção de piridina.

As análises de infravermelho de piridina adsorvida foram feitas empregando os materiais sintetizados na forma de pastilhas autosuportadas. Antes da análise, as amostras foram secas a 150°C, por 30 minutos, sob fluxo de ar sintético de 30 mL min<sup>-1</sup>, sendo depois resfriadas até a temperatura ambiente. Após foi feita a redução da amostra com hidrogênio, com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>, a 450°C durante 4 horas, seguida de vácuo até que se alcançasse a temperatura ambiente quando era feita uma leitura. Depois a piridina era adsorvida a 150°C, por uma hora, fazendo-se vácuo novamente até atingir a temperatura ambiente, quando era então feita uma nova leitura. A seguir a temperatura era elevada até 250°C, por 30 minutos, sob vácuo com uma rampa de subida de 5°C/ min, resfriando-se então até a temperatura ambiente, para fazer uma última leitura.

O espectrômetro de infravermelho usado foi um aparelho NEXUS 470 FT-IR da Nicolet, sob as seguintes condições: 120 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.8 TESTE CATALÍTICO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A partir dos testes de avaliação dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch, a partir do gás de síntese, foram determinadas a conversão de CO e a seletividade dos catalisadores nas diversas frações de hidrocarbonetos. Para essa avaliação foi utilizado um sistema catalítico de bancada, constituído de reator de leito fixo com análise em linha dos produtos em corrente de gás, conforme o esquema da figura 13.

As condições usadas nos testes catalíticos são apresentadas nas tabelas 7, 8, 9 e 10. Foram realizados os testes catalíticos para as amostras 25 (1%Fe/KL), 14 (5%Fe/KL), 16 (5%Co/KL) e 21 (1% Fe/MCM-41).



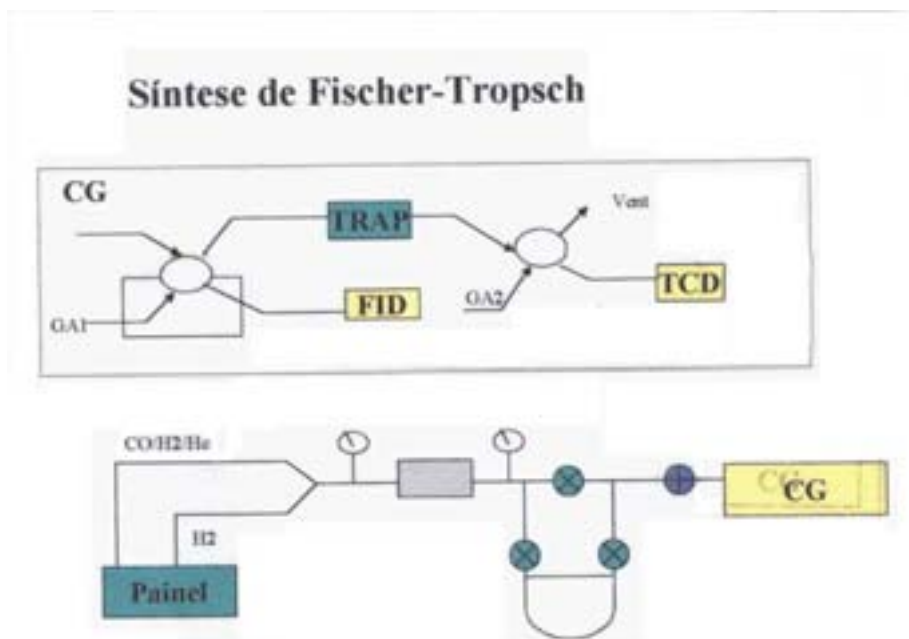


Figura 13. Esquema da unidade catalítica.

A figura 13 mostra o esquema da unidade catalítica, onde inicialmente os gases  $H_2$  puro e a mistura  $CO/H_2/He$ , com suas vazões controladas, são enviados ao reator. O reator possui um sistema de válvulas que permite que os gases passem diretamente sem entrar em contato com o catalisador. Assim, primeiramente, os gases são passados diretamente, sem entrar no reator, para ajuste das vazões e estabilização da unidade. Logo após, os reagentes são admitidos no reator para que a reação tenha início, sendo o efluente do reator alimentado a um cromatógrafo a cada 30 minutos para análise de sua composição. O sistema analítico do cromatógrafo é constituído por dois detetores, sendo que inicialmente a amostra é enviada ao detetor de ionização de chama (FID) e depois, após passar por uma armadilha (*trap*) para recolher os condensáveis, é injetada no detetor de condutividade térmica (TCD).

Tabela 7 - Condições de teste para a amostra 25 (1%Fe/KL) para a síntese de Fischer-Tropsch

Temperatura (K)		Massa do catalisador (g)	1,5
Reação	543	Pressão (bar)	20
Redução	773	Vazão (mL/min)	30
Linha	433		

Tabela 8 - Condições de teste para a amostra 14 (5%Fe/KL) para a síntese de Fischer-Tropsch

Temperatura (K)		Massa do catalisador (g)	0,3
Reação	543	Pressão (bar)	20
Redução	723	Vazão (mL/min)	50
Linha	433		

Tabela 9 - Condições de teste para a amostra 16 (5%Co/KL) para a síntese de Fischer-Tropsch.

Temperatura (°C)		Massa do catalisador (g)	0,3
Reação	543	Pressão (bar)	20
Redução	773	Vazão (mL/min)	60
Linha	433		

Tabela 10 - Condições de análise para a amostra 21 (1%Fe/MCM-41) para a síntese de Fischer-Tropsch

Temperatura (K)		Massa do catalisador (g)	1,5
Reação	543	Pressão (bar)	20
Redução	773	Vazão (mL/min)	10
Linha	433		

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu Gc0 17A, com um detetor de ionização de chama (FID) e um de condutividade térmica (TCD), sob as seguintes condições:

Temperatura TCD: 105°C

Temperatura FID: 190°C

Gás de arraste (H<sub>2</sub>); 10 mL/min

Corrente TCD: 90 mA

Detetor FID: Coluna cp-sil 5 CB 50m X 0,32mm,df =1,2 mm com a programação: 20°C por 5min, depois foi aquecido até 260°C sob uma taxa de 5°C/min permanecendo nesta temperatura por 120 min. A vazão na coluna foi de 2mL/min e o split 1:20.

Detetor TCD: Coluna cp-poraBOND Q 50m X0,32 df = 5mm com a programação: 30°C por 5 min, depois foi aquecido até 120°C sob uma taxa de 5°C/min permanecendo nesta temperatura por 60 min com split 1:20.