

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados correspondentes às amostras suportadas na zeólita L e aquelas suportadas nos materiais sintetizados que revelaram difratogramas típicos da estrutura da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

### 4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados das análises químicas para determinar os teores de Fe e Co nas amostras encontram-se listados na tabela 11.

Tabela 11 - Composições de Fe e Co nas amostras obtidas em %.

Amostras	Fe	Co
1% Fe/KL	1,1	-
5% Fe/KL	4,1	-
1% Co/KL	-	1,0
5% Co/KL	-	4,9
1% Fe/MCM-41	1,4	-
1% Co/MCM-41	-	1,0
1% Fe/HL0,1	0,85	-
1% Fe/HL1,0	0,90	-

Tabela 12 - Teor de K e porcentagem de troca das amostras suportadas na zeólita L.

Amostras	Teor de K (%)	% Troca
1% Fe/KL	14,8	-
5% Fe/KL	14,7	-
1% Co/KL	14,7	-
5% Co/KL	14,7	-
1% Fe/HL 0,1	7,6	49
1% Fe/HL 1,0	4,8	68

Pode-se observar pela tabela 11 que os resultados foram muito próximos dos valores pretendidos (1% e 5%), provando que a impregnação apresenta uma boa reprodutibilidade.

A tabela 12 mostra que a troca do cátion  $K^+$  da estrutura da zeólita com o íon amônio ( $NH_4^+$ ), para obter a forma ácida, não foi total, apesar de se ter conseguido atingir dois níveis diferentes de acidez, como desejado.

## 4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

### 4.2.1. AMOSTRAS SUPOSTADAS NA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41

Nas figuras 14, 15 e 16 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras avaliadas. Conforme se pode observar todos os espectros apresentam três picos com diferentes intensidades, característicos da peneira molecular mesoporosa MCM-41 ordenada conforme descrito por Kresge *et al.* (59). Com a introdução do metal, por impregnação, tanto no caso do Fe quanto do Co, houve alguma redução da intensidade dos picos que foi mais evidente após se incorporar Co na MCM-41. Este comportamento pode ter sido causado por algum tipo de interferência na estrutura dessa peneira, causado pelo procedimento de impregnação com uma solução aquosa seguido dos processos de secagem e calcinação.

Szegedi *et al.* (60) também observaram uma diminuição na intensidade dos picos após a introdução de Fe e Co por precipitação na peneira MCM-41, o que pode ter acontecido em consequência de uma diminuição de sua ordenação estrutural.

O mesmo foi observado por Karthik *et al.* (61) que após a incorporação de Co na MCM-41 observaram uma diminuição na intensidade dos picos, o que, segundo esses autores, poderia ser devido a formação de espécies de óxido de Co fora da rede, dentro dos mesoporos, após a calcinação. No entanto, eles observaram que os picos tornaram-se mais largos com o aumento da quantidade

de Co, sugerindo uma diminuição da integridade da estrutura da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

Neste trabalho não há incorporação do metal à estrutura da peneira.

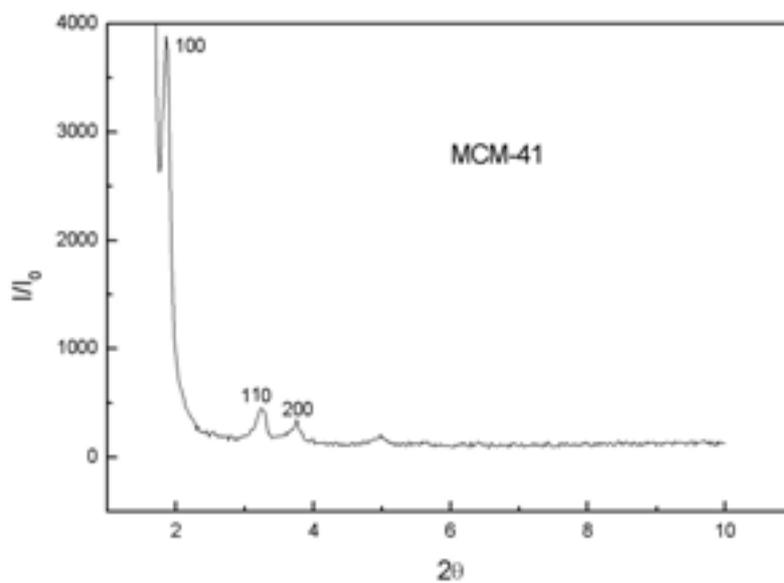


Figura 14. Difratoograma de raios- X da MCM- 41 sem o metal.

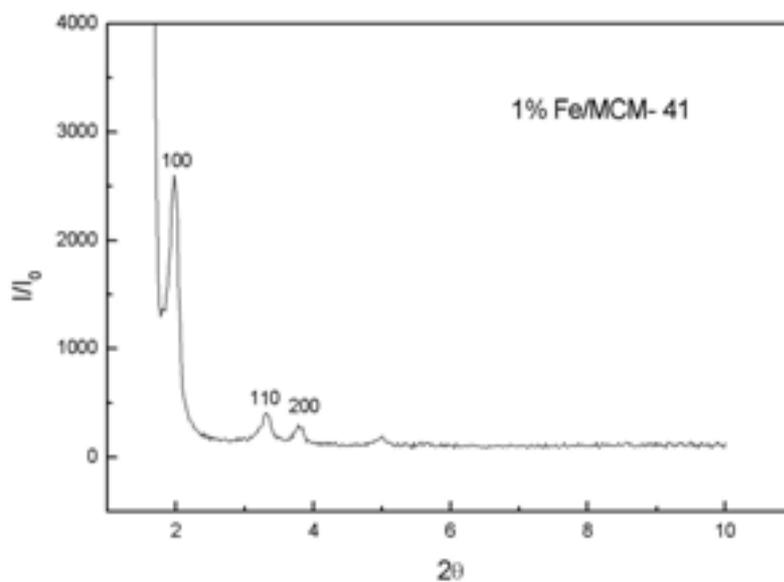


Figura 15. Difratoograma de raios-X das amostras MCM-41 com 1% de ferro.

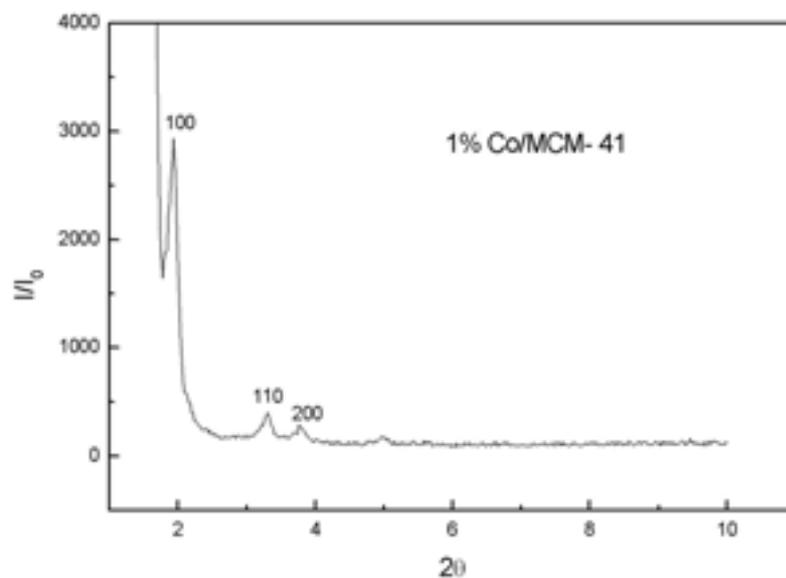


Figura 16. Difratoograma de raios-X das amostras MCM-41 com 1% de cobalto.

#### 4.2.2 AMOSTRAS SUPORTADAS NA ZEÓLITA L

Nas figuras 17, 18 e 19 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras suportadas na zeólita L estudadas. O espectro é característico da zeólita L, conforme pode-se confirmar na literatura (56,62). Após a introdução do metal pode-se observar pequenas alterações de intensidade dos picos dos difratogramas, mostrando que o teor de metal incorporado na amostra por impregnação, até 5% pelo menos, não chega a alterar significativamente a estrutura da zeólita L. Este fato é verificado para as amostras suportadas na zeólita L tanto na forma potássica como na ácida.

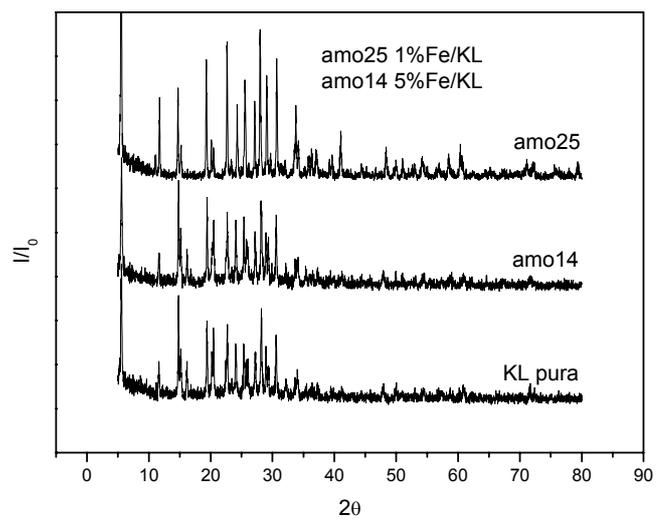


Figura 17 Difração de raios-X das amostras KL pura, 1% Fe/KL e 5% FeKL.

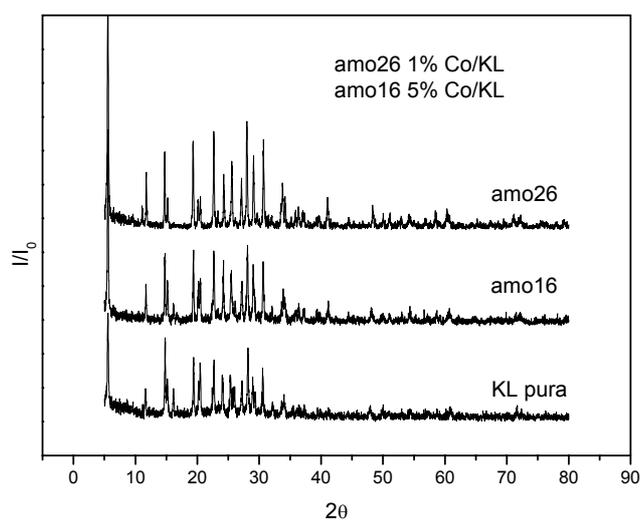


Figura 18 Difração de raios-X das amostras KL pura, 1% Co/KL e 5% Co/KL.

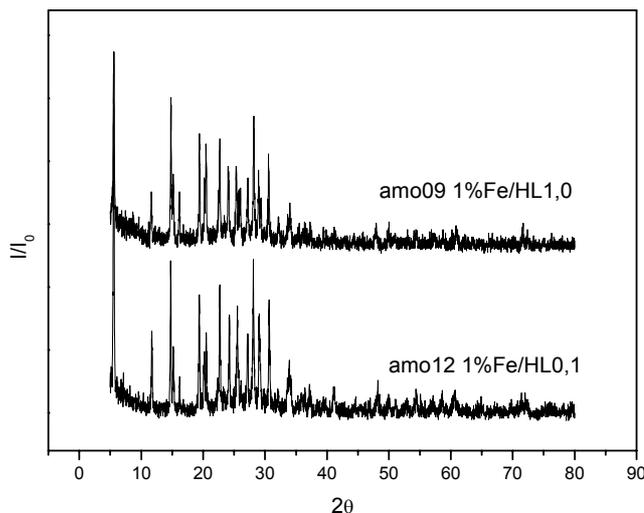


Figura 19 Difração de raios-X das amostras 1% Fe/HL 0,1 e 1% Fe/HL 1,0.

### 4.3. PROPRIEDADES TEXTURAIS

#### 4.3.1. AMOSTRAS SUPORTADAS NA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41

A tabela 13 apresenta os dados texturais das amostras MCM-41 usadas como suporte: a área específica foi determinada pelo método BET e volume e diâmetro de poros através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (método BJH).

Tabela 13 - Propriedades texturais das amostras MCM-41 pura e impregnadas com Fe e Co.

Amostras	Área específica total (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
MCM-41 pura	923	0,78	36
1%Fe/MCM-41	743	0,66	35
1%Co/MCM-41	637	0,60	37

A amostra MCM-41 pura mostrou resultados próximos aos apresentados em diversos trabalhos na literatura (39, 40, 41), assim como as amostras 1% Fe/MCM-41 e 1% Co/MCM-41, que apresentaram áreas específicas e volume de poros de acordo com os resultados muito próximos aos encontrados na literatura

(39,40 e 41), sendo que nesses trabalhos não se incorporou os metais de interesse, Fe e Co, mas sim o Al. O que se pode observar pelos resultados é que após a incorporação dos metais houve uma diminuição na área específica e no volume de poros das amostras, porém, o diâmetro médio de poros se manteve, podendo caracterizar um tipo de interferência na estrutura causada pela introdução do metal.

A introdução do metal pode ter desordenado a estrutura da peneira molecular mesoporosa MCM-41, o que pode ser confirmado pelos resultados obtidos nas difratogramas de raios-X, onde ocorreu uma diminuição da intensidade dos picos depois de impregnação do metal.

Karthik *et al.* (61) observaram que após a introdução de 20 % de Co na MCM- 41 a área específica e o volume de poros sofreram uma significativa variação. Segundo esses autores com o aumento da quantidade do metal, o volume de poros é reduzido e a área específica também, o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho. Eles atribuíram essa variação a uma leve redução da integridade estrutural das amostras com o aumento da quantidade do metal.

#### **4.3.2. AMOSTRAS SUPORTADAS NA ZEÓLITA L**

As amostras suportadas tanto na zeólita KL quanto na HL 0,1 e 1,0 M (tabela 14) apresentaram alguma redução (inferior a 20%) da área específica, sendo que o volume de poros sofreu variações abaixo de 30% após a introdução do metal, o que pode caracterizar algum tipo de interferência na estrutura desse material. A redução ocorrida na área específica independe do teor de metal impregnado na faixa entre 1 e 5 % de massa. No caso do volume de poros pode-se observar que o suporte mais ácido (HL 1,0) apresentou a maior redução no volume de poros após a introdução do ferro. Nas amostras suportadas na KL, aquela com maior teor (5%) de ferro apresentou uma redução do volume de poros maior que a de 1% de ferro.

Tabela 14 - Propriedades texturais das amostras KL pura, e impregnadas com Co e Fe.

Amostra	Área de microporos m <sup>2</sup> /g	BET m <sup>2</sup> /g	Volume de microporos cm <sup>3</sup> /g	Volume de mesoporos cm <sup>3</sup> /g	Volume total cm <sup>3</sup> /g
KL	346	346	0,14	0,08	0,22
1%Fe/HL1,0	287	287	0,10	0,06	0,16
1%Fe/HL 0,1	286	286	0,12	0,07	0,19
5%Fe/KL	293	293	0,10	0,08	0,18
1%Fe/KL	292	292	0,12	0,10	0,22
1%Co/KL	288	280	0,12	0,08	0,20

#### 4.4 REDUÇÃO COM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

##### 4.4.1 AMOSTRAS IMPREGNADAS COM Fe

Na figura 20 pode-se observar o perfil de TPR da amostra padrão de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde aparecem dois picos de redução em 280 e 445<sup>0</sup>C.

Nas figuras 21, 22 e 23 são apresentados os perfis de TPR das amostras impregnadas com Fe e suportadas na zeólita L, em sua forma potássica e ácida, e na peneira molecular mesoporosa MCM-41.

A amostra 1%Fe/HL 1,0, apresentou uma banda muito larga entre 200°C – 500°C, e a amostra 1%Fe/HL 0,1 também apresentou somente um pico intenso em 410°C. Já a amostra 1% Fe/KL, apresentou dois picos, um em 478°C e outro menos intenso em 577°C (figura 21). Na Figura 22, pode-se observar que para a amostra 1%Fe/MCM-41, aparece somente um pico em 408°C. Já na Figura 23, o TPR da amostra 14, 5% Fe/KL, apresentou três picos, em 423, 529 e 811°C, respectivamente.

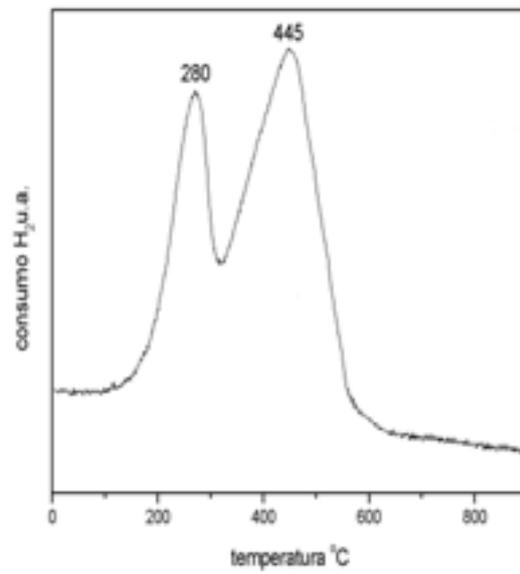


Figura 20 Perfil de TPR da amostra padrão de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

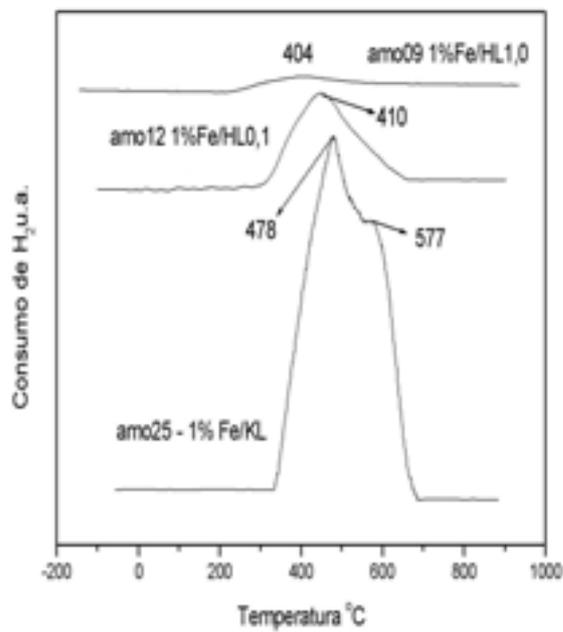


Figura 21 Perfil de TPR das amostras 1% Fe/HL 1,0, 1% Fe/HL0,1 e 1% Fe/KL com o mesmo metal e teor, 1% Fe, suportadas na HL com diferentes níveis de acidez e na zeólita KL.

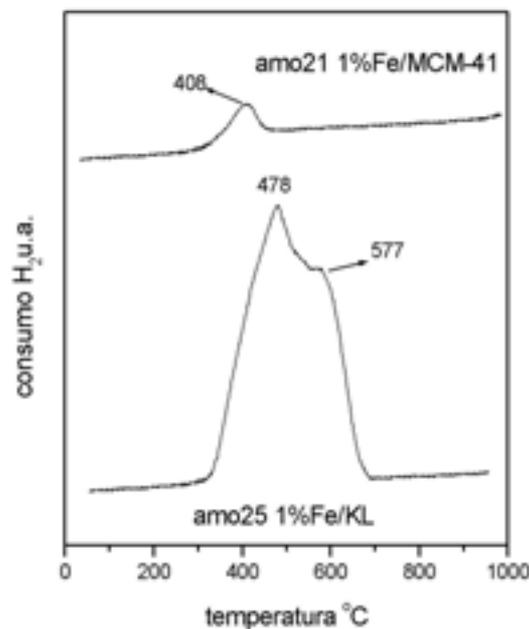


Figura 22 Perfil de TPR das amostras 1% Fe/MCM-41 e 1%Fe/KL com o mesmo metal e teor, 1% Fe, suportadas na peneira molecular mesoporosa MCM-41 e na zeólita L.

Cagnoli *et al.* (63) analisaram amostras de 5% de Fe suportadas na zeólita LTL em sua forma potássica (K- LTL) e preparadas por impregnação e identificaram 3 picos característicos da redução de espécies Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 360, 442 e 618<sup>o</sup>C. Os dois primeiros seriam correspondentes à redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sup>0</sup>, passando por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como intermediário. O último pico seria devido à redução dos íons Fe<sup>3+</sup> da rede a Fe<sup>0</sup>.

Já Li *et al.* (48) identificaram a presença de dois picos nos perfis de TPR de amostras de óxidos de Fe-Zn promovidos com K, Cu e Ru, sendo um em aproximadamente 130<sup>o</sup>C e outro em torno de 420<sup>o</sup>C. Segundo estes pesquisadores, a redução dos óxidos de Fe nessas amostras segue, então, a mesma seqüência de redução observada para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme mostrado em um outro trabalho reportado por Lin *et al.* (64), onde o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduz para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e então para Fe<sup>0</sup> em dois passos com cinéticas distintas. O abaixamento das temperaturas de redução do ferro seria devido ao efeito do promotor de K, Cu e Ru.

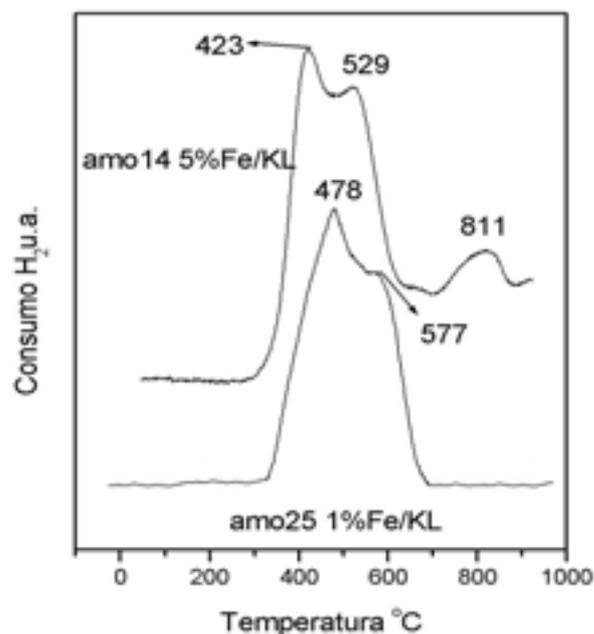


Figura 23 Perfil de TPR das amostras 5% Fe/KL e 1% Fe/KL com o mesmo metal e diferentes teores, 1% e 5% Fe, suportadas na zeólita KL.

Os perfis de TPR das amostras Fe/KL são muito semelhantes aos obtidos por Lin *et al.* (64) em seu outro trabalho, para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não promovido que apresenta dois picos em aproximadamente 450 e 550°C, diferentemente dos valores verificados para o padrão  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  usado neste trabalho (figura 20).

Szegedi *et al.* (60) prepararam amostras de Fe suportadas na peneira molecular mesoporosa MCM-41 e identificaram somente um pico em aproximadamente 397°C que atribuíram à redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}^0$ .

No caso deste trabalho, a amostra padrão de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou dois picos de redução que podem ser apontados como sendo referentes às duas etapas de redução deste óxido, onde, em um primeiro momento, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se reduz a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e em seguida o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se reduz a  $\text{Fe}^0$ .

As amostras 1% Fe/KL e 5% Fe/KL também apresentaram esse perfil, porém as temperaturas se deslocaram para valores mais altos, o que pode estar

relacionado a uma interação dos óxidos com o suporte, o que poderia dificultar a redução dessas espécies.

As amostras 1% Fe/HL 1,0 e 1% Fe/HL 0,1 (figura 21), onde o ferro está suportado na zeólita L com diferentes níveis de acidez, apresentam perfis um pouco diferentes comparativamente da amostra 1% Fe/KL que apresentou dois picos de redução, enquanto elas apenas um. Como o teor de metal é o mesmo para as três amostras, essa diferença de perfil pode estar relacionada à acidez das amostras, sendo que, a amostra 1% Fe/HL 1,0 (maior acidez) foi a que apresentou o pico menos intenso, o que pode sugerir que, conforme a acidez aumenta, o processo de redução vai se tornando mais difícil. Os óxidos podem estar menos acessíveis e pode ser também que o processo de redução não seja completo. De acordo com os cálculos (tabela 15), estas amostras suportadas na zeólita HL têm graus de redução inferiores à suportada em KL.

Tabela 15 - Consumo de Hidrogênio das amostras impregnadas com Fe.

catalisador	área reduzida	consumo de H <sub>2</sub>			grau de redução (%)
		H <sub>2</sub> (micromoles)	micromoles por gcat	micromoles por gFe	
1% Fe/HL 1,0	7,38E-10	77,96	7,22E+01	7,22E+03	46
1% Fe/HL 0,1	8,49E-10	89,69	8,71E+01	8,71E+03	55
5% Fe/KL	1,93E-09	204,31	1,02E+03	2,04E+04	129
1% Fe/MCM-41	3,90E-10	41,20	3,89E+01	3,89E+03	25
1% Fe/KL	9,40E-10	99,30	9,93E+01	9,93E+03	63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8E-10	103,47	1,03E+02	1,03E+04	66

As amostras 1% Fe/MCM-41 e 1% Fe/KL possuem o mesmo teor de metal, porém suportes diferentes. Conforme pode-se observar na figura 22, enquanto a amostra 1% Fe/KL apresentou dois picos, a amostra 1% Fe/MCM-41, apresentou somente um pouco intenso. A amostra 1% Fe/MCM-41 é suportada na peneira molecular mesoporosa MCM-41, que tem área 2,5 vezes maior que a zeólita L; logo o ferro estaria bem melhor disperso, gerando partículas de óxidos bem pequenas, com alto grau de interação com o suporte e, conseqüentemente, mais difíceis de reduzir. Dependendo de como se traça a linha base depois da banda larga a 408 °C na figura 22, poder-se-ia observar uma certa redução em

temperaturas elevadas. Já na KL, os óxidos estariam localizados mais próximos à superfície, facilitando sua redução.

Szegedi *et al.* (60) indicam que há um efeito estabilizador da MCM-41 sobre o ferro. Assim, a redução pararia na forma divalente, sendo apenas uma pequena parte das espécies reduzida a  $Fe^0$ , o que explicaria o baixo consumo de hidrogênio.

Os perfis de TPR das amostras 5% Fe/KL e 1% Fe/KL apresentados na figura 23 evidenciam uma diferença de comportamento quando ocorre uma variação no teor do metal. As duas amostras apresentam dois picos característicos, conforme pode-se comprovar pelo perfil da amostra padrão de  $Fe_2O_3$ , da redução do  $Fe_2O_3$  em duas etapas distintas. A diferença desses perfis é, além da intensidade dos picos, a temperatura de redução. Para a amostra 5% Fe/KL, com maior quantidade de fase ativa, o segundo pico é mais intenso, já a amostra 1% Fe/KL, apesar de também apresentar os dois picos, tem uma menor intensidade no segundo pico e suas temperaturas de redução se deslocam para valores mais altos, o que poderia sugerir que com uma maior quantidade de fase ativa, a redução seria mais fácil. Também pode-se dizer que quanto maior a quantidade de espécies metálicas na superfície, mais fácil seria o acesso a elas, o que acarretaria um aumento de ferro na forma reduzida. A amostra 5% Fe/KL apresentou um pico em 811 °C, o que poderia estar associado à espécies que migraram para posições mais internas do suporte zeolítico ou que interagiram mais fortemente com o mesmo.

Observando-se os resultados do grau de redução apresentados na tabela 15, pode-se dizer que estes estão compatíveis com a variação dos perfis de TPR das amostras 1% Fe/HL 1,0, 1% Fe/HL 0,1, 5% Fe/KL, 1% Fe/MCM-41 e 1% Fe/KL. A amostra 5% Fe/KL foi a que apresentou o maior grau de redução, com um perfil mais semelhante ao da amostra padrão de  $Fe_2O_3$ , seguida da amostra 1% Fe/KL.

O grau de redução da amostra 5% Fe/KL que foi acima de 100% pode estar relacionado a fatores tais como: a adsorção de  $H_2$  pelo suporte e não pelo metal, a migração de  $H_2$  para dentro do suporte ou ainda a formação de hidretos.

#### 4.4.2 AMOSTRAS IMPREGNADAS COM Co

Nas figuras 24 e 25 são apresentados os perfis de TPR das amostras padrão de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ . A amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentou dois picos de redução, um em  $411^\circ\text{C}$  e outro em  $538^\circ\text{C}$ . Já a amostra padrão  $\text{CoO}$  apresentou apenas um pico em  $570^\circ\text{C}$  referente a sua redução para  $\text{Co}^0$ , assim o pico em  $411^\circ\text{C}$  deve ser atribuído à redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ .

Nas figuras 26 e 27 são apresentados os perfis de TPR das amostras impregnadas com Co suportadas na zeólita KL e na peneira molecular mesoporosa MCM-41. A amostra 1%Co/KL apresentou pico em  $349^\circ\text{C}$  e a amostra 5% Co/KL, apresentou dois picos, um em  $407^\circ\text{C}$  e outro em  $478^\circ\text{C}$ . A amostra 1% Co/MCM-41 apresentou um pico muito fraco em torno de  $600^\circ\text{C}$ .

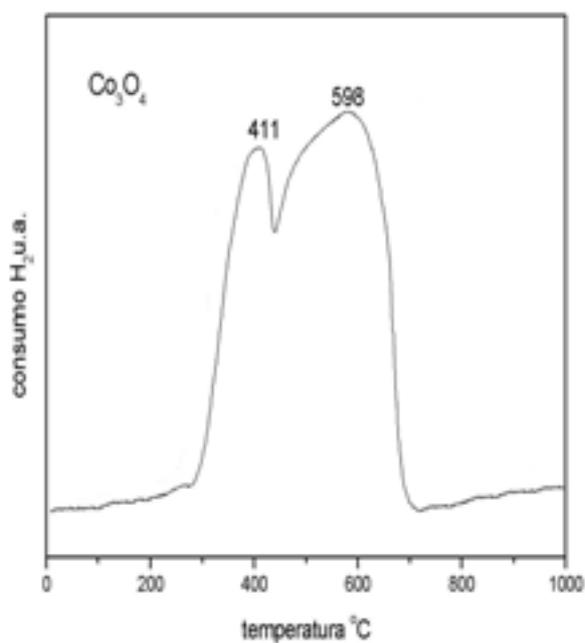


Figura 24 Perfil de TPR da amostra padrão  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

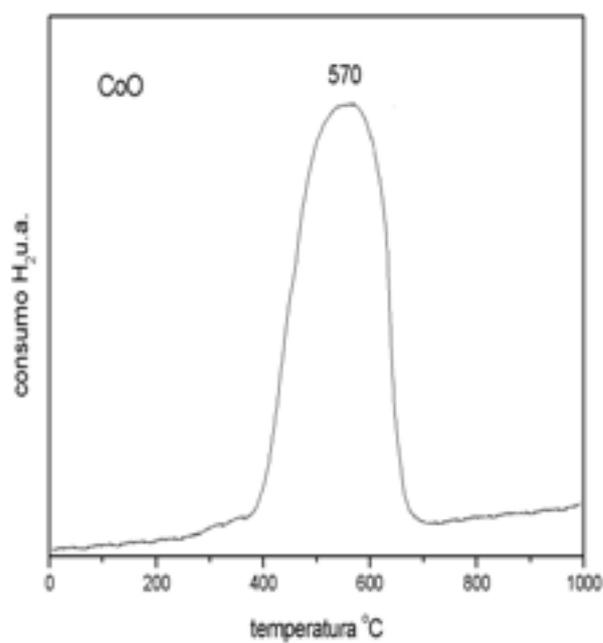


Figura 25 Perfil de TPR da amostra padrão CoO.

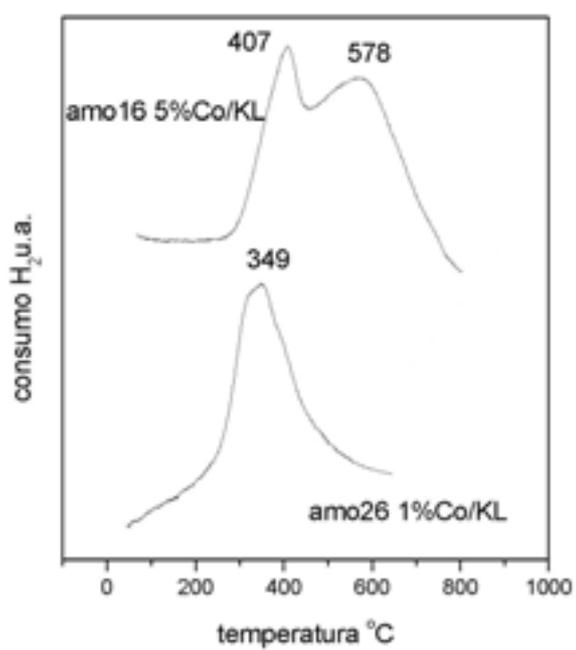


Figura 26 - Perfil de TPR das amostras 1% Co/KL e 5% Co/KL suportadas na zeólita KL.

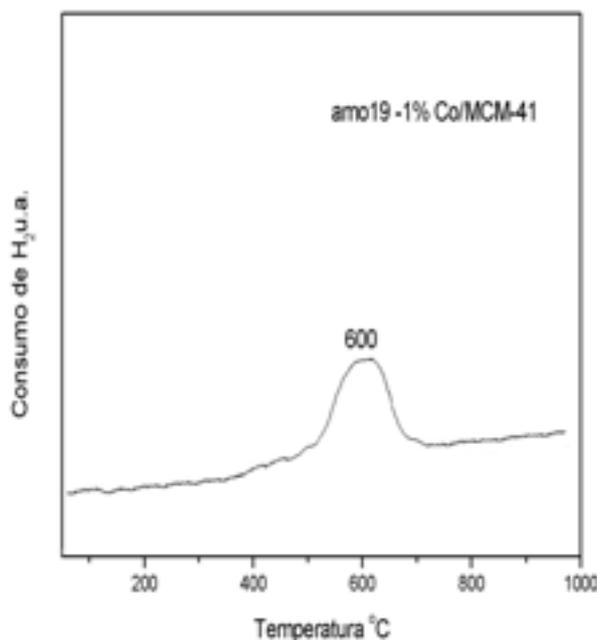
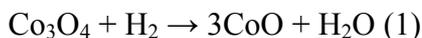


Figura 27 Perfil de TPR da amostra 1%Co/MCM-41.

Jacobs *et al.* (65) identificaram dois picos de redução do Co, um em 350°C e outro em 577°C, isto com 25% de teor de Co na  $Al_2O_3$ , onde o  $Co_3O_4$  é reduzido para  $Co^0$ . A amostra 5% Co/KL apresentou um perfil bem parecido com o encontrado por esses autores, já a amostra 1% Co/KL apresentou somente o primeiro pico. Segundo esses autores o não aparecimento do segundo pico sugere que nem todo o  $Co_3O_4$  foi totalmente reduzido.

Martinez *et al.* (66) estudaram a influência da quantidade e dos precursores de Co suportados em materiais mesoporosos SBA-15. Para as amostras preparadas com nitrato de Co com 20 – 40 % desse metal eles identificaram dois picos de redução, com temperatura máxima variando entre 287 – 307°C e 217 – 337°C, sendo o primeiro pico referente à redução de  $Co_3O_4$  para  $CoO$ , e o segundo da redução subsequente de  $CoO$  para  $Co^0$ . A amostra de Co suportada (1% Co/KL) apresentou um pico bem intenso em 349°C que pode ser na verdade um representativo desses dois picos identificados por esses pesquisadores, visto que estes realizaram uma deconvolução do perfil para observar os dois picos além do que, foi usado neste trabalho somente 1% de Co.

Kraum e Baerns (14) identificaram um pico e um ombro no perfil de TPR da amostra com Co e Al suportados na peneira molecular mesoporosa MCM-41 preparada com nitrato de Co, em 328°C e 395°C, respectivamente, o que segundo esses autores poderia ser também devido aos passos de redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Saib *et al.* (17) estudaram o efeito do diâmetro de poro nos catalisadores com Co suportado em sílica, utilizando a técnica de TPR. Eles identificaram dois picos referentes à redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sendo o primeiro relativo à redução de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO e o segundo de CoO para Co<sup>0</sup>, conforme já citado por outros autores (67,68). Segundo esses autores, o aparecimento de picos em temperaturas mais altas que 450°C pode ser devido à redução de Co que sofreu algum tipo de interação com o suporte, já que o óxido de Co na estrutura foi completamente reduzido em 450°C.

Jacobs *et al.* (37) em um outro trabalho estudaram o efeito de promotores, do suporte e da quantidade de metal na redução de catalisadores de Co. Segundo esses autores, que identificaram dois picos de TPR para as duas amostras de Co-SiO<sub>2</sub>, o aparecimento de picos na faixa de 527°C a 827°C também deve ser atribuído a espécies de Co localizados na superfície que interagiram com o suporte. E, essa grande variação seria devido a diferentes graus de interação do metal com o suporte, em função do tamanho dos “clusters” do metal.

Analisando os perfis das amostras 5% Co/KL e 1% Co/KL pode-se observar que para o mesmo suporte, porém com teores diferentes do Co, o comportamento de redução das amostras é diferente. Para a amostra 5% Co/KL, onde o teor de Co é de 5% , aparecem dois picos de redução, que estão de acordo com os encontrados para a amostra padrão Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, referente à redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para CoO e desse para Co<sup>0</sup> enquanto que para 1 % de Co aparece um pico em temperaturas mais baixas. Essa diferença nos perfis poderia estar relacionada com a presença de mais fase ativa na superfície da zeólita no caso da amostra 5% Co/KL. Ou ainda

pode-se dizer, como Jacobs *et al.* (37), que nem todo o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi reduzido, no caso da amostra com 1% de Co, fato verificado pelos cálculos do grau de redução apresentados na tabela 16.

A faixa de temperatura dos picos de redução da amostra de 5% Co/KL está de acordo com as obtidas para as amostras padrões  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e CoO sem a presença de qualquer suporte, o que significaria que a interação do Co com o suporte neste caso é fraca.

Comparando os perfis das amostras 1% Co/KL e 1% Co/MCM-41, com o mesmo teor de Co em suportes diferentes, pode-se observar que a temperatura de redução da amostra 1% Co/MCM-41 é mais alta que a da amostra 1% Co/KL, o que poderia ser, segundo Saib *et al.* (17), devido à presença de grandes cristais de óxido de Co, dentro da MCM-41, que possui um diâmetro de poro muito maior que da zeólita KL, depois da calcinação.

O resultado obtido para a amostra de cobalto suportado na MCM-41, que apresentou somente um pico pouco intenso, está de acordo com os resultados obtidos por Szegedi *et al.* (60) que também identificaram um pico muito fraco em  $647^\circ\text{C}$  para a amostra Co-MCM-41, relativo à redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Os resultados obtidos mostram claramente que o pico em temperatura mais baixa pode ser creditado à redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a CoO e o outro pico a do CoO a  $\text{Co}^0$ . Para baixos teores de Co, a redução acontece em temperaturas mais baixas, mas em menor grau. Isto pode ser explicado pelo fato de ocorrer apenas a redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a CoO, no caso da amostra com 1% de Co.

Tabela16 - Consumo de Hidrogênio das amostras impregnadas com Co.

catalisador	área reduzida	consumo de H <sub>2</sub>			grau de redução (%)
		H <sub>2</sub> (micromoles)	micromoles por gcat	micromoles por gCo	
1% Co/KL	9,37E-10	98,98	9,52E+01	9,52E+03	60
5% Co/KL	1,78E-09	187,50	8,93E+02	1,79E+04	113
1% Co/MCM-41	3,69E-10	38,94	3,78E+01	3,78E+03	24
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,99E-08	4211,08	8,42E+03	1,15E+04	73
CoO	4,77E-08	5041,90	1,01E+04	1,38E+04	88

Os valores obtidos de grau de redução para as amostras 1% Co/KL, 5% Co/KL, 1% Co/MCM-41, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CoO estão de acordo com os perfis de TPR das mesmas, sendo que a amostra 5% Co/KL apresentou o maior grau de redução. E a amostra 1 % Co/MCM-41 foi a que apresentou o menor grau de redução (tabela 16).

O grau de redução da amostra 5% Co/KL, superior a 100%, pode estar relacionado a fatores tais como: a adsorção de H<sub>2</sub> pelo suporte e não pelo metal, a migração de H<sub>2</sub> para dentro do suporte ou ainda a formação de hidretos assim como aconteceu com a amostra 5% Fe/KL (tabela 15).

#### 4.5. QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os resultados de quimissorção de hidrogênio são listados na tabela 17.

Tabela 17 Dispersão das amostras 1% Fe/KL e 5% Fe/KL.

Amostras	Grau de dispersão (%)
1% Fe/KL	43
5% Fe/KL	65

Não foi realizada a análise de quimissorção de hidrogênio para nenhuma amostra com Co, visto que ainda não existe uma metodologia ideal para tal.

Verificou-se que um aumento no teor do ferro acarretou uma maior área e conseqüente dispersão das partículas metálicas.

Segundo Bengoa *et al.* (45), que prepararam catalisadores de Fe suportados na zeólita L a capacidade desse material de quimissorver hidrogênio e CO podem indicar que essas partículas (“clusters”) localizadas dentro dos canais e/ou nas cavidades da zeólita são ativos para a síntese de Fischer-Tropsch.

Jablonski *et al.* (38) estudaram a redução a altas temperaturas de catalisadores de Co suportados em sílica e acharam valores muito baixos para a dispersão desse metal, variando de 1,4 a 6,8 para diferentes temperaturas de redução. Segundo esses autores, os valores encontrados para a dispersão desse material diferem consideravelmente dos resultados obtidos com as análises de TEM e Difração de raios-X, comprovando a ineficácia da técnica para catalisadores de Co.

Zhang *et al.* (69) estudaram a influência de  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas propriedades de catalisadores baseados em Co na síntese de Fischer- Tropsch. Eles acharam valores baixos para a dispersão do metal (em torno de 10 %) e observaram que a redução dos catalisadores não tem uma influência considerável na dispersão do Co metálico.

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

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada para as amostras 1%Fe/KL e 5%Co/KL reduzidas.

A amostra 1%Fe/KL apresentou partículas de ferro definidas com diâmetro em torno de 6 nm (figuras 29, 30 e 31). Não é possível ver uma grande quantidade de partículas de Fe, indicando que parte delas estariam dentro dos canais da zeólita (partículas de tamanho inferior a 12 nm) ou não teria ocorrido à redução de todo o Fe introduzido na amostra. Dessa forma foram feitas análises de EDS e se verificou a presença de Fe junto com Si e Al (provenientes da zeólita) em locais com dimensões na faixa de 25 nm que não estão nitidamente identificados nas micrografias apresentadas nas figuras 29, 30 e 31.

Não se pode concluir se esse Fe está reduzido ou não, mas o grau de redução calculado a partir da análise de TPR mostrou que cerca de 37 % do Fe não estaria reduzido.

Estas observações poderiam levar à suposição de que a dispersão das partículas de Fe não é muito elevada, o que foi confirmado pelos resultados de quimissorção. A análise de adsorção química de H<sub>2</sub> forneceu um resultado de 43 % de dispersão. Considerando-se as partículas metálicas esféricas, pode-se calcular o tamanho médio das partículas a partir deste dado de quimissorção, encontrando-se um valor em torno de 2 nm. Este valor estaria razoável considerando a existência de parte de partículas muito pequenas dentro dos canais de zeólitas e uma outra parte de partículas grandes na superfície como as que são mostradas nas figuras 29, 30 e 31.

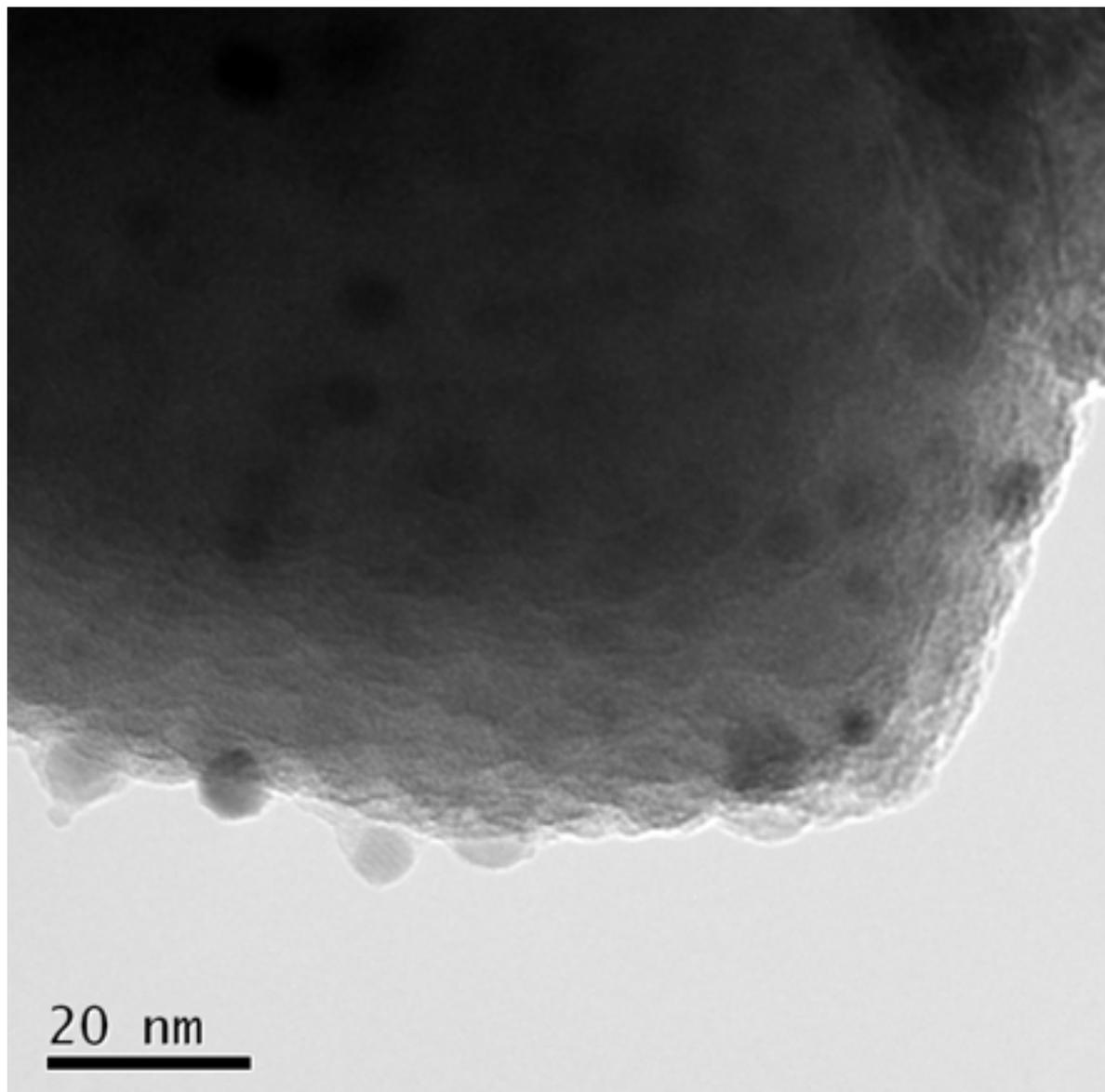


Figura 29 Micrografia da amostra 1%Fe/KL.

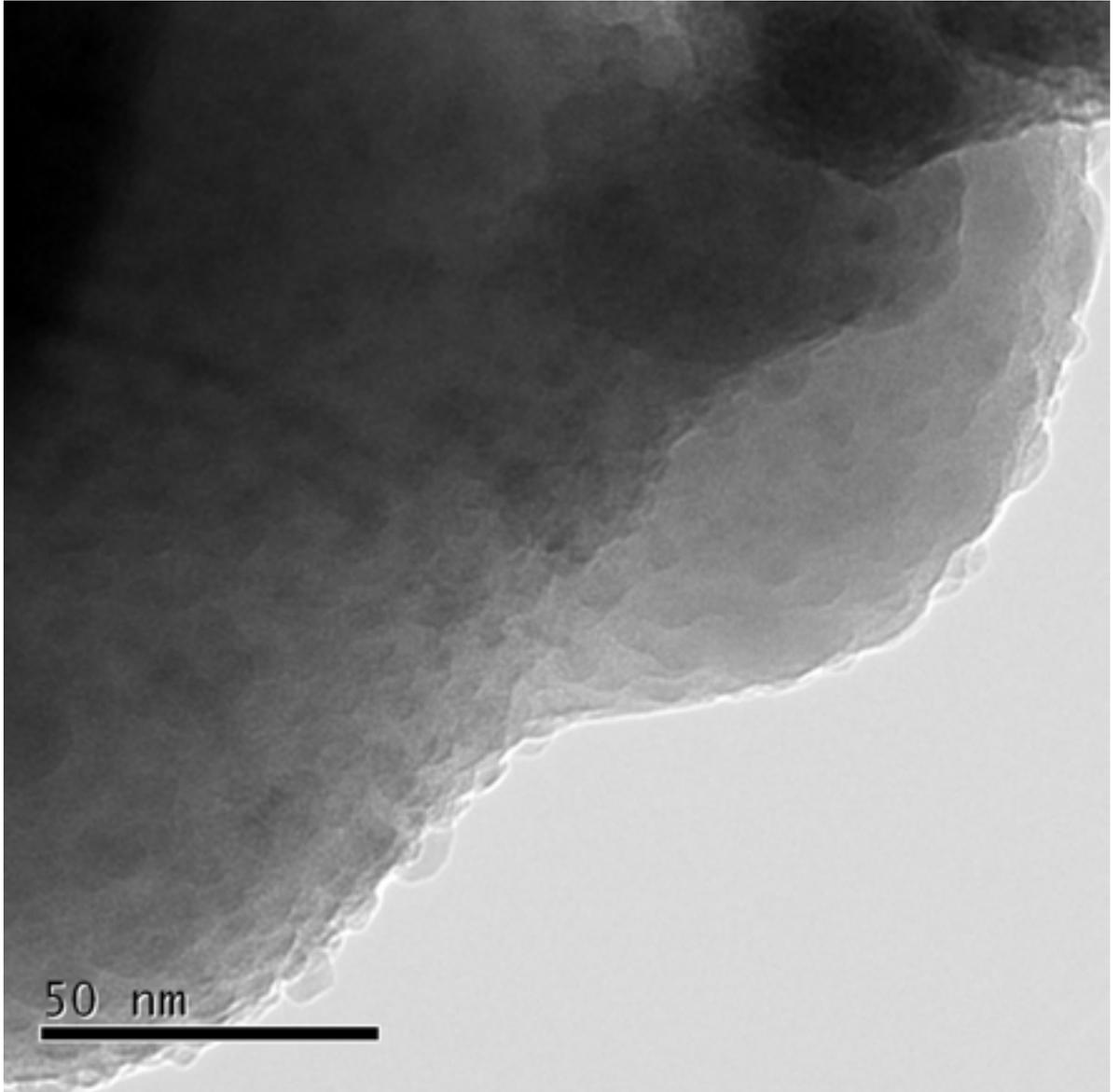


Figura 30 Micrografia da amostra 1% Fe/KL.

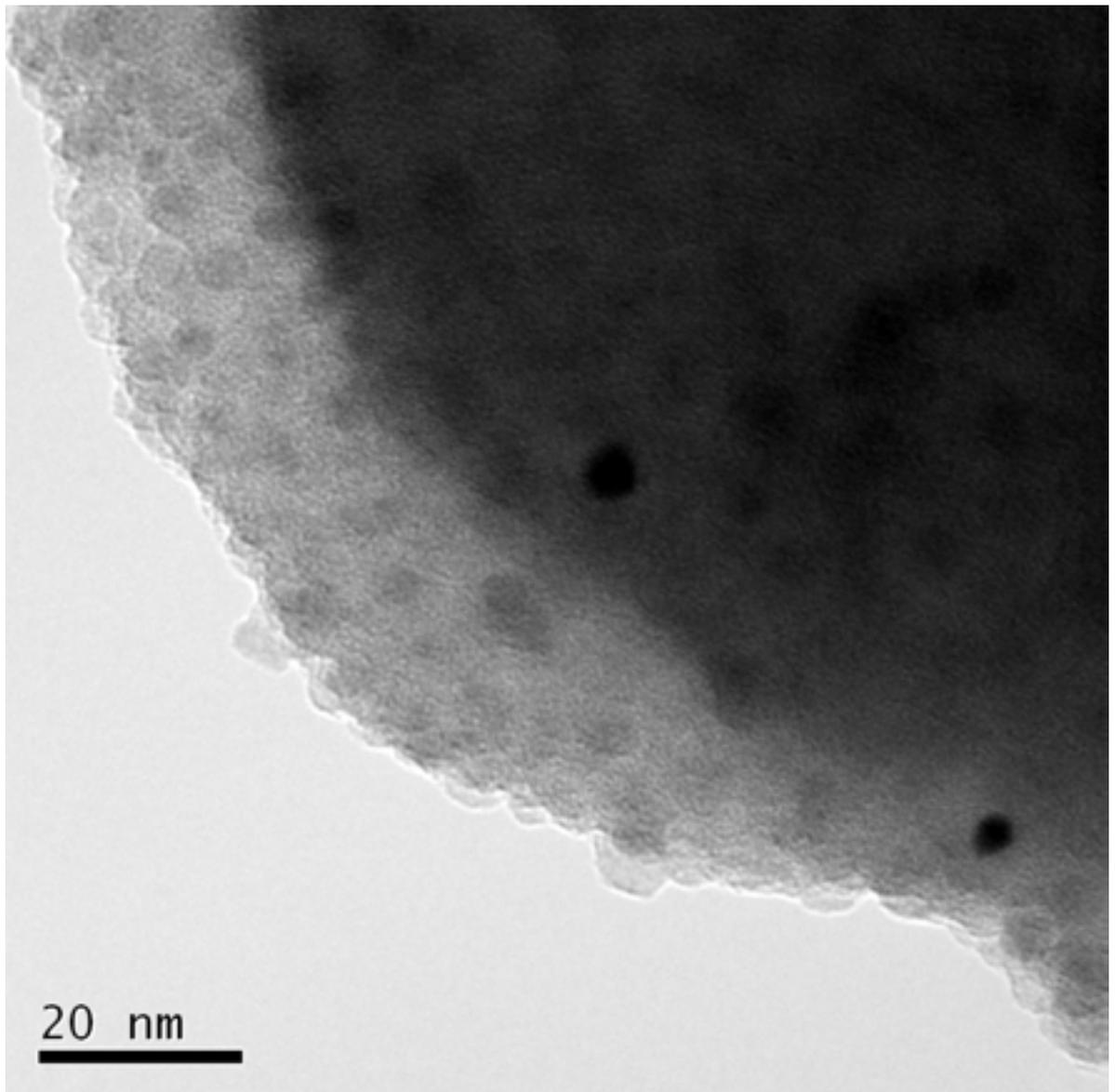


Figura 31 Micrografia da amostra 1% Fe/KL.

A amostra 5% Co/KL apresentou partículas de cobalto bem definidas com diâmetro variando de 8 a 20 nm (figuras 32, 33 e 34). As partículas maiores devem ser de Co aglomerado em forma de óxido ou metal, podendo-se observar ainda que o Co encontra-se, em grande parte na superfície da zeólita, de forma bem dispersa. Este alto grau de dispersão do cobalto pode ser explicado pelo fato de que nem todo o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  teria sido reduzido a  $\text{Co}^0$ , ficando parte na forma de  $\text{CoO}$ .

Pode-se observar que a amostra de 5% Co/KL apresentou micrografias mais nítidas que a mostra de 1% Fe/KL visto ter um teor maior de metal.

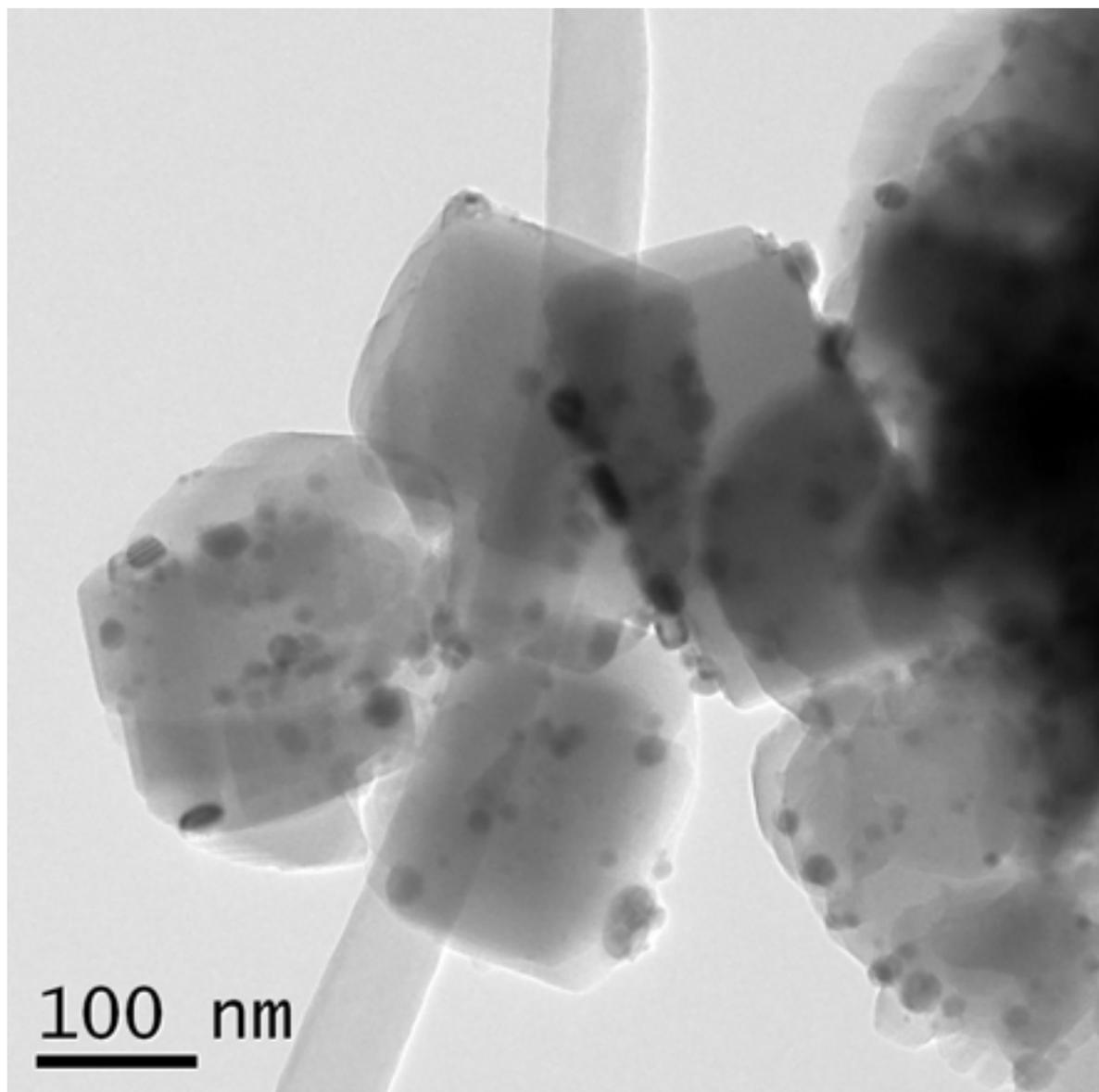


Figura 32 Micrografia da amostra 5% Co/KL.

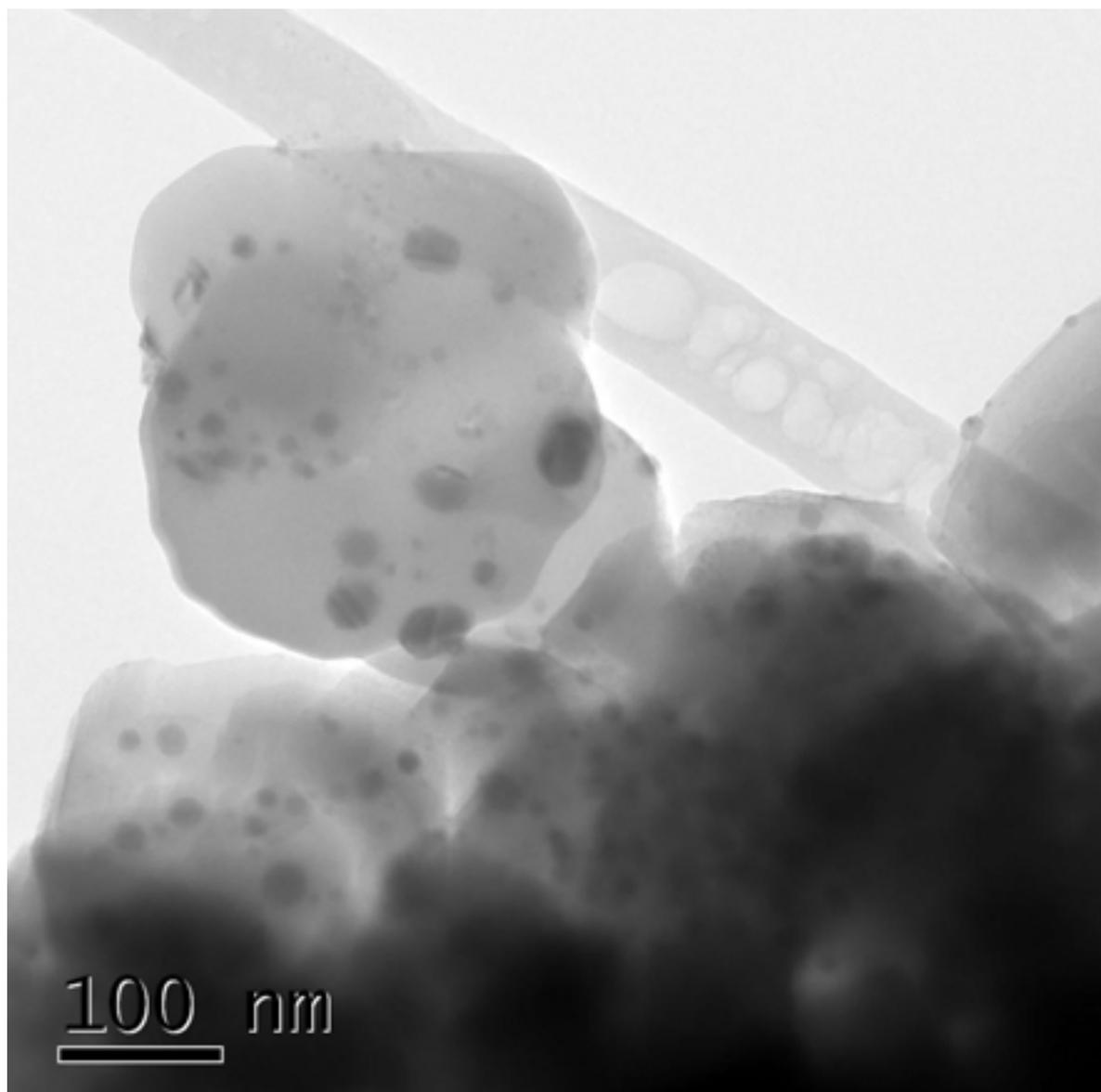


Figura 33 Micrografia da amostra 5% Co/KL.

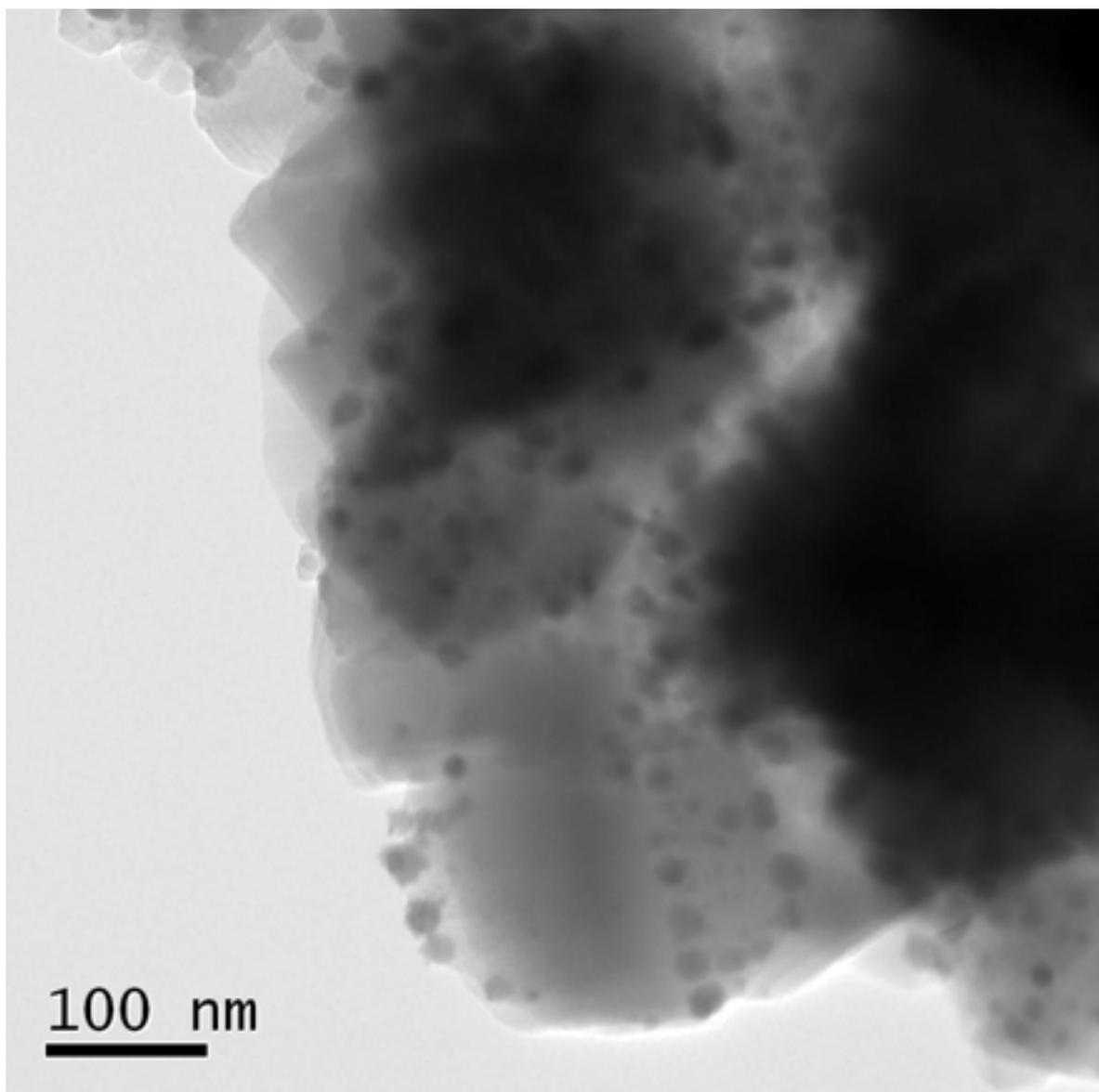


Figura 34 Micrografia da amostra 5% Co/KL.

## **4.7. ADSORÇÃO DE PIRIDINA ACOMPANHADA POR ESPECTROSCÓPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO**

### **4.7.1. SUPORTE KL**

Na amostra KL pura (figuras 35 e 36) foram observadas duas bandas na região de  $3800-3600\text{ cm}^{-1}$ . A primeira em  $3738\text{ cm}^{-1}$  é relativa aos grupos OH (silanóis terminais) não ácidos, encontrados em sílicas puras que são consideradas não ácidas (70).

A segunda banda em  $3679\text{ cm}^{-1}$  pode ser creditada à forte interação entre a água e zeólita KL. Tsitsishvili (71) mostrou que devido a esta forte interação ainda restam grupos hidroxilas mesmo após um tratamento térmico severo durante 15 horas sob oxigênio, seguido de vácuo a  $500^{\circ}\text{C}$ . Esta conclusão foi confirmada por Su (72) que mostrou que a adição de quantidades progressivas de água à zeólita KL aumentava a intensidade da banda em torno de  $3670 - 3680\text{ cm}^{-1}$ .

Após a adsorção de piridina (figura 37), verificou-se o desaparecimento da banda em  $3679\text{ cm}^{-1}$ , confirmando que ela seria devido a hidroxilas ácidas provenientes de adsorção de água na zeólita, já que após a evacuação da amostra a  $250^{\circ}\text{C}$ , a piridina foi praticamente toda removida, restaurando o espectro de antes da adsorção de piridina.

A acidez proveniente da interação de água com a zeólita é bem pequena e fraca, pois foi removida a  $250^{\circ}\text{C}$  e não se observaram as bandas relativas à adsorção de piridina em sítios de Bronsted e de Lewis (bandas em  $1540$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Somente foram detectadas bandas da piridina relativas à adsorção do íon piridínio ligado a hidrogênio (adsorção física), cujo espectro pode ser observado na figura 36.

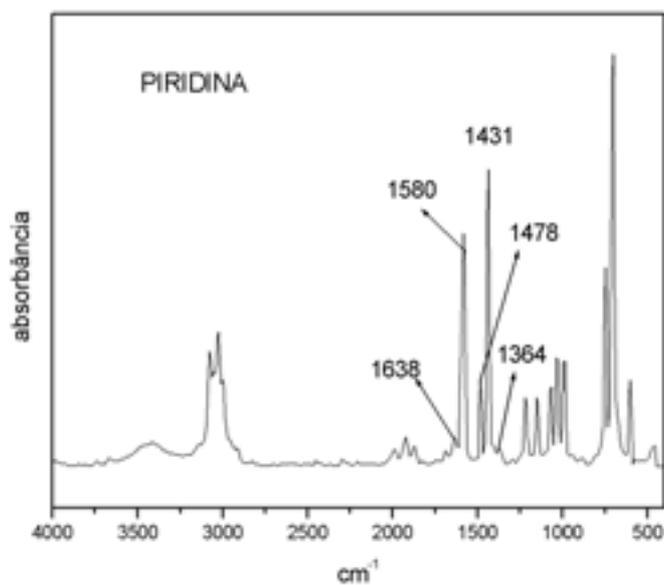


Figura 35 Espectro na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  da piridina pura.

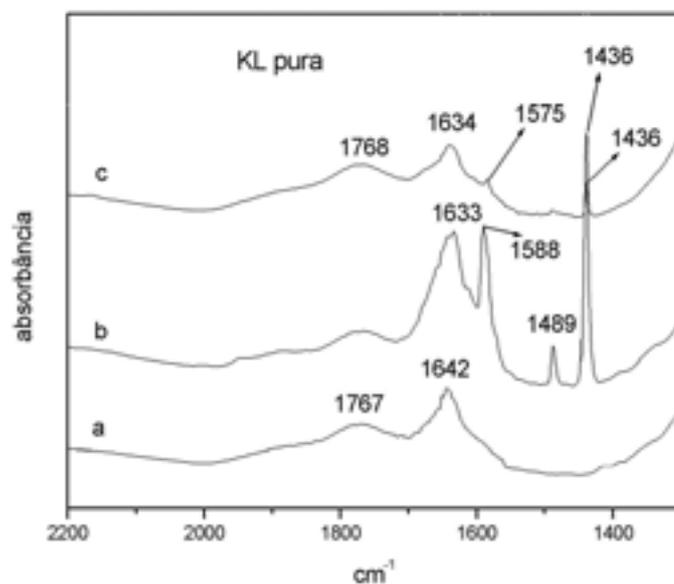


Figura 36 Espectro na região de 2000 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  da amostra KL pura (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250 $^{\circ}\text{C}$ .

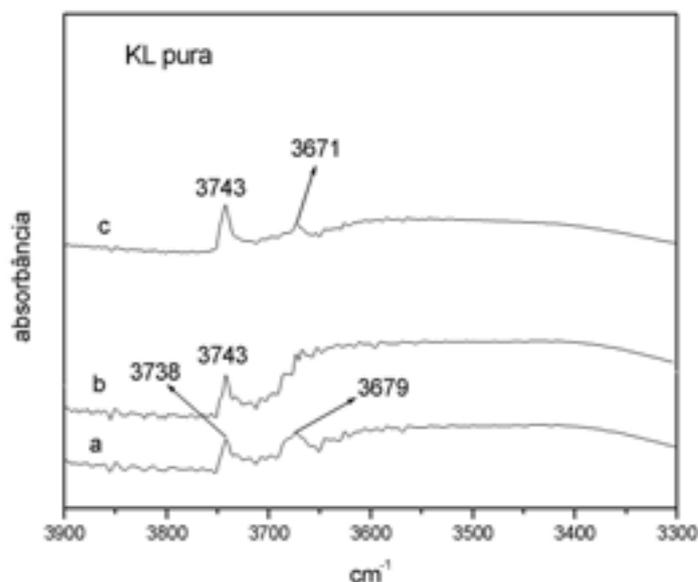


Figura 37 Espectro na região de 3800 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  da amostra KL pura (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

#### 4.7.2 SUPORTES HL 0,1 (49% TROCA) E 1,0 M (68% TROCA)

Nestes suportes foi possível observar as bandas relativas aos sítios ácidos de Bronsted e Lewis (1545–1547 e 1443–1453  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) após adsorção de piridina (figuras 38 a 41). Este resultado era esperado em função de troca iônica realizada para introduzir prótons  $\text{H}^+$  na zeólita.

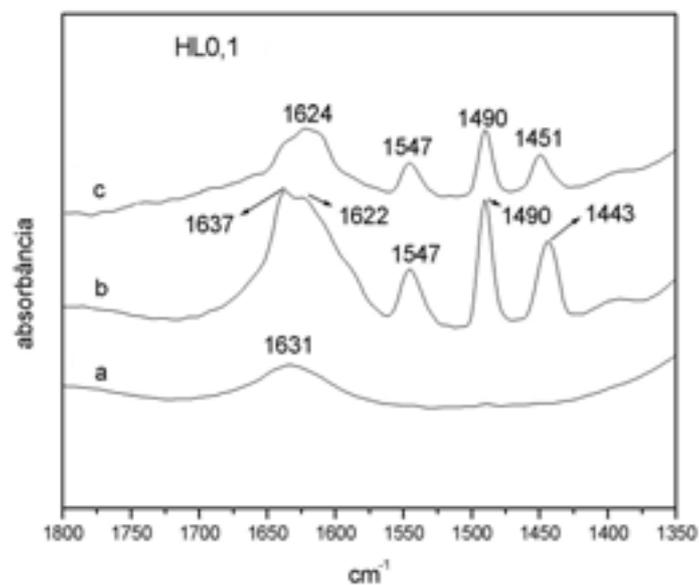


Figura 38 Espectro na região de 1800 a 1350  $\text{cm}^{-1}$  da amostra HL 0,1 (49%) M (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250 $^{\circ}$ C.

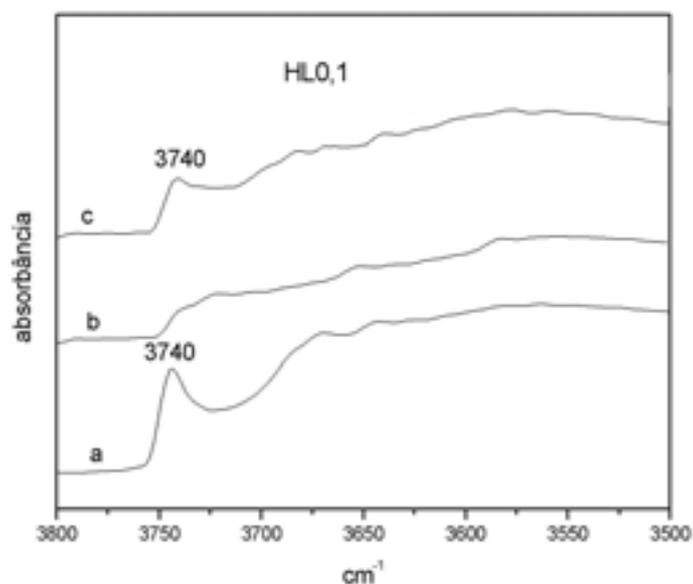


Figura 39 Espectro na região de 3800 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  da amostra HL 0,1 (49%) M (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250 $^{\circ}$ C.

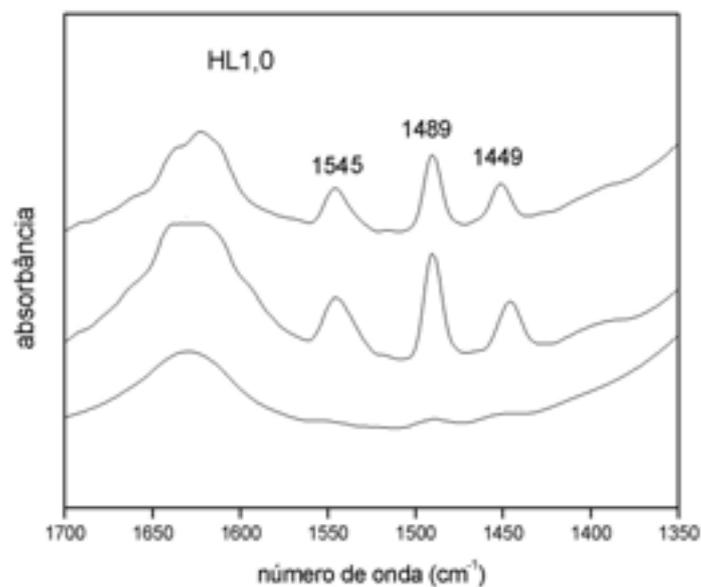


Figura 40 Espectro na região de 1700 a 1350  $\text{cm}^{-1}$  da amostra HL 1,0 M (68% troca): (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

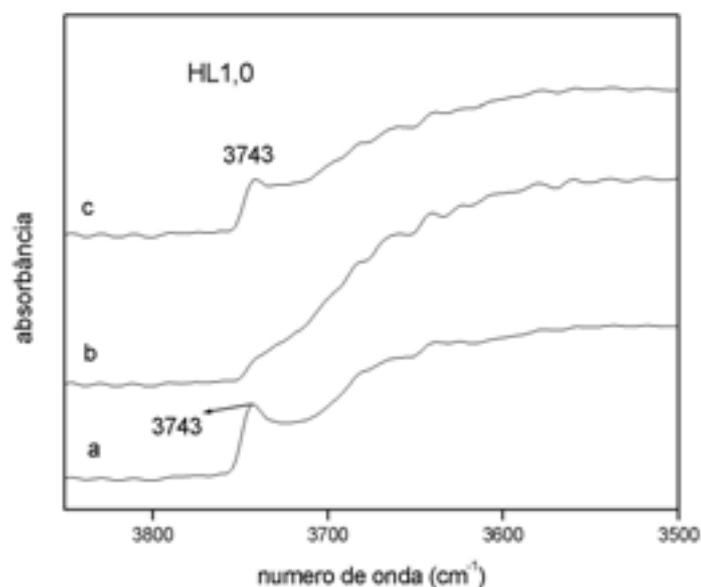


Figura 41 Espectro na região de 3850 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  da amostra HL 1,0 M (68% troca): (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

### 4.7.3 AMOSTRAS DE Fe e Co SUPORTADAS NA ZEÓLITA KL

Nas figuras 42, 43, 44 e 45 para o Fe e nas figuras 46, 47, 48 e 49 para o Co são mostrados os espectros para as amostras suportadas na zeólita KL.

Neste caso, continuou-se observando as duas bandas na região das hidroxilas antes da piridina ser adsorvida (figuras 43, 45, 47, 49).

Na amostra 1% Fe/KL (figura 44) não se detectaram as bandas associadas aos sítios ácidos de Bronsted e Lewis após a adsorção de piridina. Somente foram observadas as bandas relativas à piridina não adsorvida nos sítios ácidos (1583, 1486 e 1439  $\text{cm}^{-1}$ ). No caso da amostra contendo 5 % de Fe (figura 42), praticamente não foram observadas as bandas associadas à adsorção de piridina nos sítios ácidos, indicando que o Fé, nos níveis introduzidos neste trabalho (até 5%), não acarretou algum tipo de acidez ao suporte zeolítico.

Quanto ao caso dos catalisadores de Co, também não foi observada a presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, assim o Co não estaria gerando acidez à zeólita com os teores usados.

A banda observada nos espectros para as amostras contendo Fe e Co em 1439  $\text{cm}^{-1}$ , devida à ligação do íon piridínio a hidrogênio (adsorção física), desapareceu quando o vácuo foi realizado a 250<sup>0</sup>C, comprovando a fraca interação com a amostra.

Vale observar que esta banda em 1439  $\text{cm}^{-1}$  poderia ser confundida com a banda associada a Lewis (1450  $\text{cm}^{-1}$ ), mas como ela foi facilmente removida com vácuo a 250°C, acredita-se que ela seja realmente a banda de ligação da piridina com o hidrogênio devida à adsorção física.

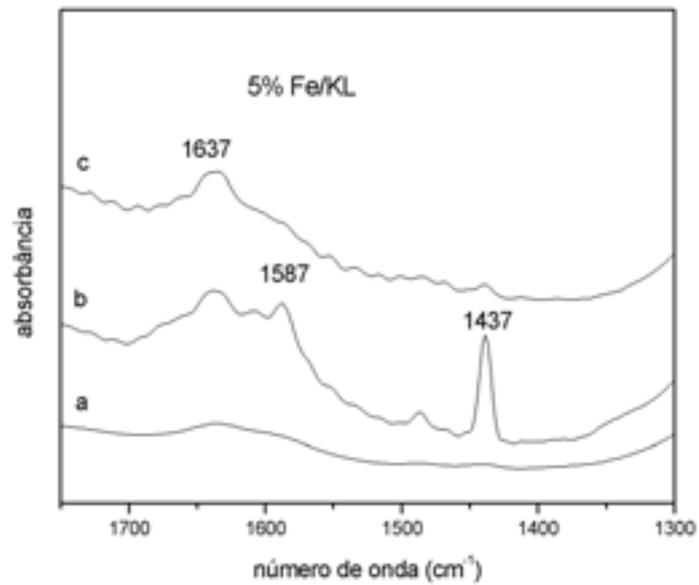


Figura 42 Espectro na região de 1750 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 5% Fe/KL (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

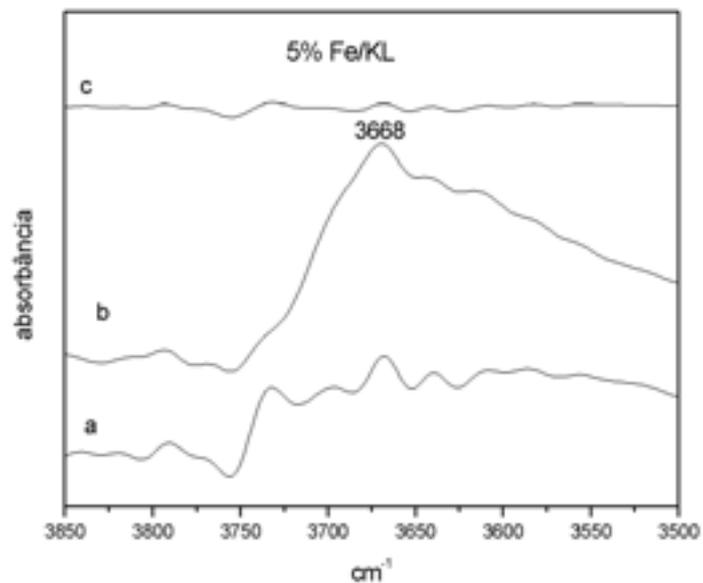


Figura 43 Espectro na região de 3850 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 5% Fe/KL (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

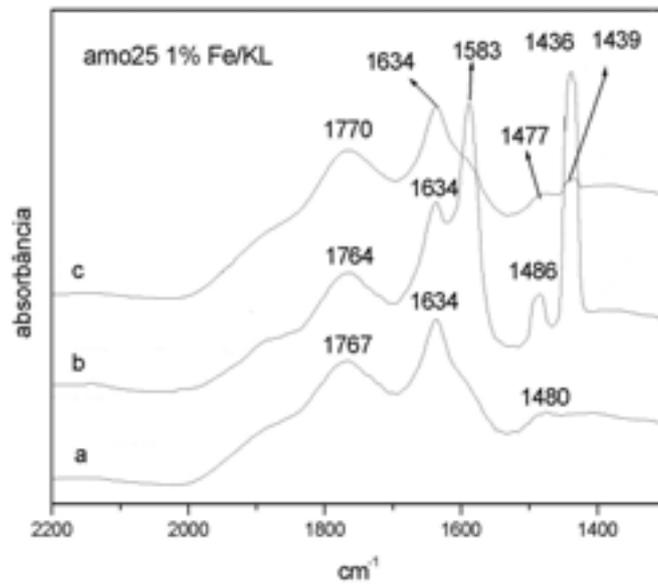


Figura 44 Espectro na região de 2200 a 1300 cm<sup>-1</sup> da amostra 1% Fe/KL (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

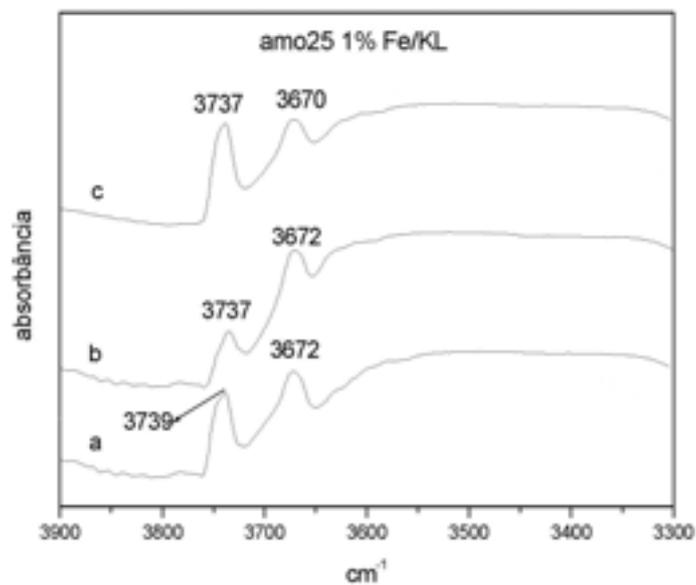


Figura 45 Espectro na região de 3900 a 3300 cm<sup>-1</sup> da amostra 1% Fe/KL (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

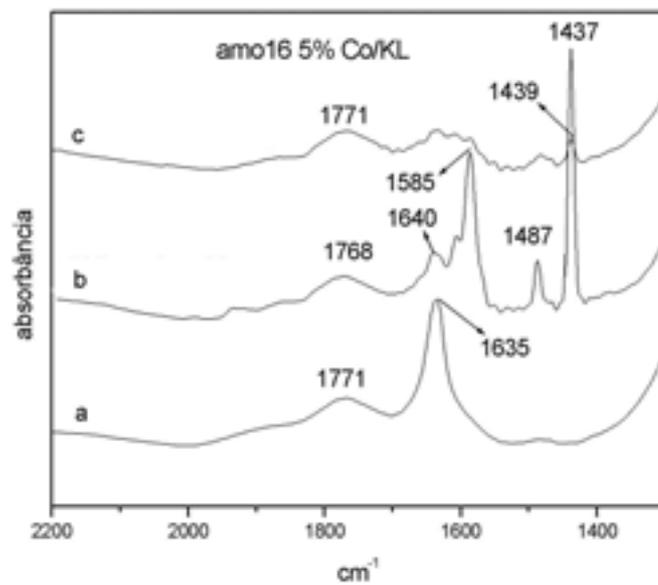


Figura 46 Espectro na região de 2200 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 5% Co/KL (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

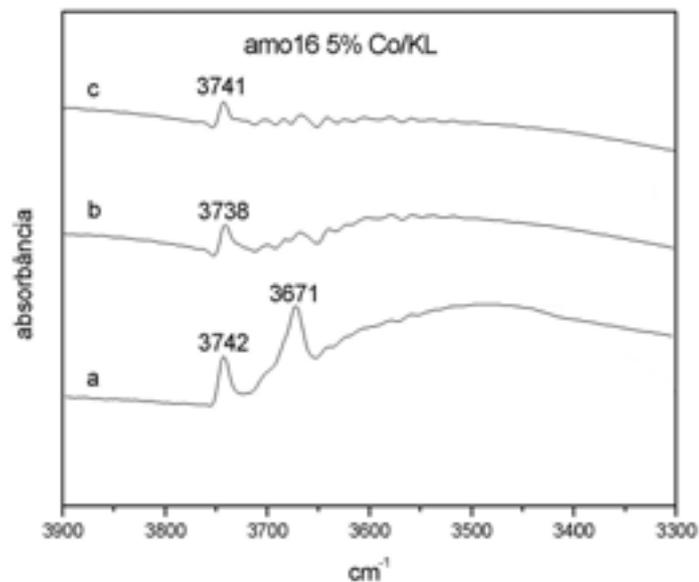


Figura 47 Espectro na região de 3900 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 5% Co/KL (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

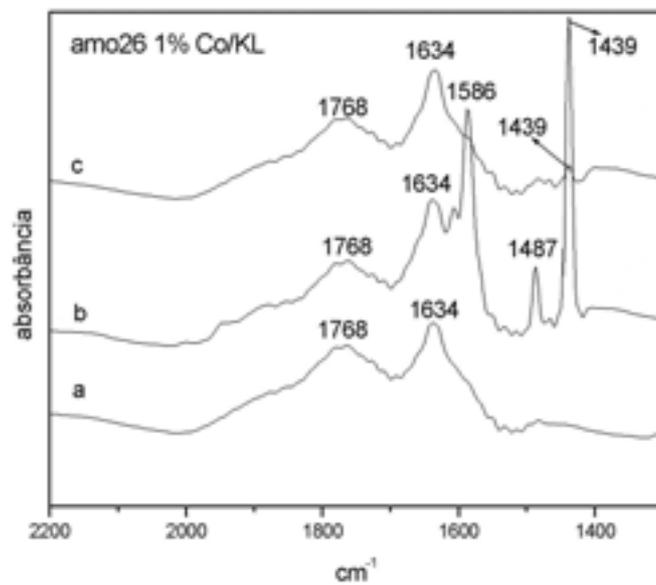


Figura 48 Espectro na região de 2200 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 1% Co/KL (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

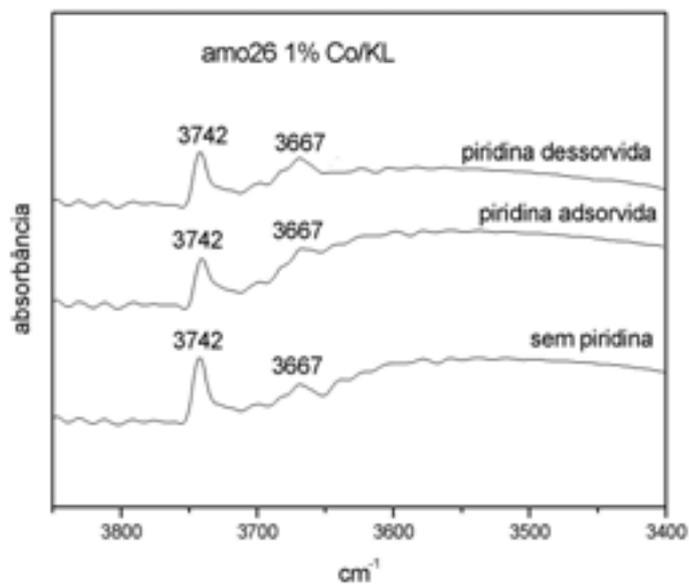


Figura 49 Espectro na região de 3900 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 1% Co/KL (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

#### 4.7.4 AMOSTRAS DE Fe SUPORTADAS NA ZEÓLITA HL

Neste caso (figuras 50, 51, 52 e 53) foram observadas as bandas relativas à adsorção de piridina nos sítios ácidos de Bronsted e Lewis tanto para o caso do suporte HL mais ácido (68% troca) ou menos ácido (49% troca). Pode-se observar, ao comparar com o espectro da zeólita HL (figura 39), que não houve alteração provocada pela introdução do ferro no suporte.

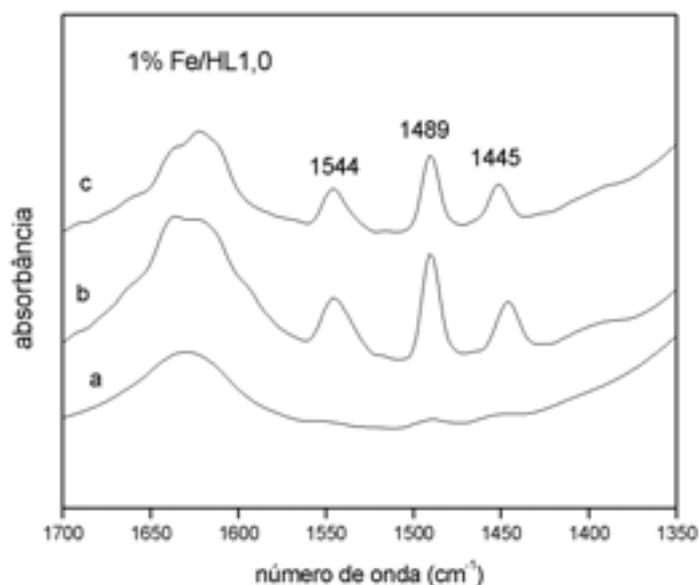


Figura 50 Espectro na região de 1700 a 1350 cm<sup>-1</sup> da amostra 1% Fe/HL 1,0M (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

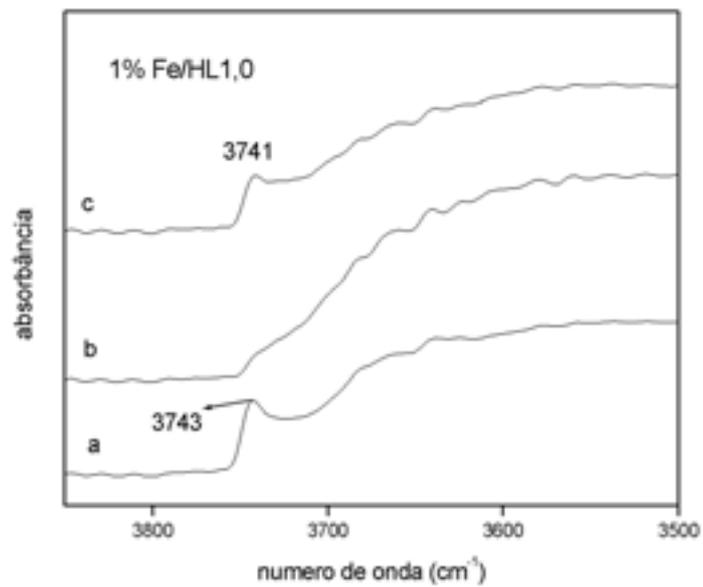


Figura 51 Espectro na região de 3850 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 1% Fe/HL 1,0M (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

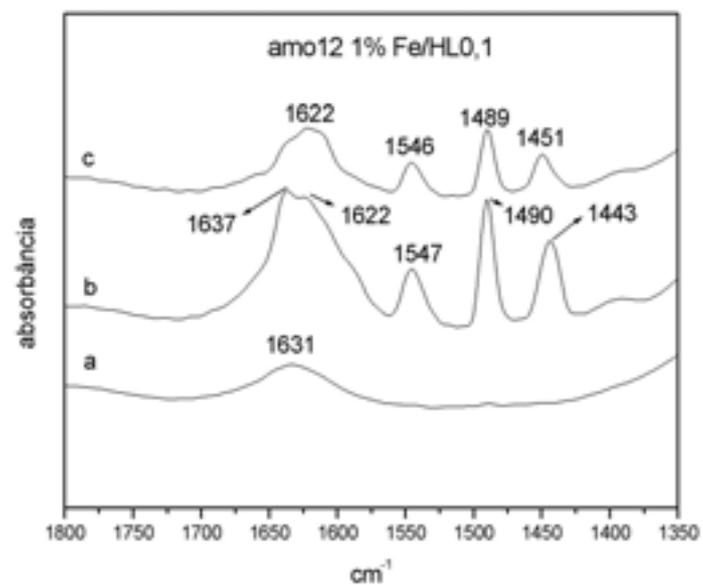


Figura 52 Espectro na região de 1800 a 1350  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 1% Fe/HL 0,1 M (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

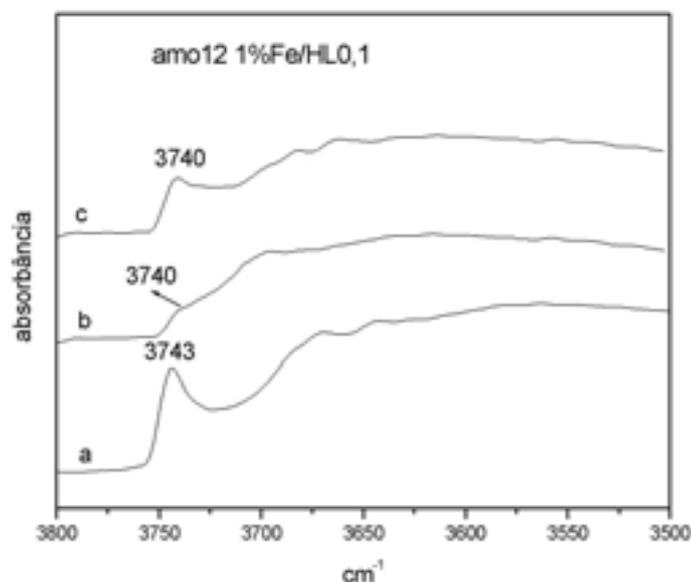


Figura 53 Espectro na região de 3800 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  da amostra 1% Fe/HL 0,1M (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

#### 4.7.5 AMOSTRAS DE Fe E Co SUPORTADAS NA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41

Analisando os espectros dos catalisadores de Co (figuras 54 e 55) e Fe (figuras 56 e 57) suportados na MCM-41 na região das hidroxilas, para as amostras de 1% Co/MCM-41 e 1% Fe/MCM-41, foram observadas as bandas: 3739 e 3743  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, referentes aos grupos silanóis terminais isolados (SiOH), por tratar-se de um material silicioso.

Após a adsorção de piridina, verificou-se a presença das seguintes bandas: 1441, 1444, 1595 e 1598  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à piridina não adsorvida nos sítios ácidos de Bronsted e Lewis mostrando que as amostras não apresentam acidez, pois o suporte não é considerado ácido, e a presença do Fe e Co parece não trazer acidez, igualmente ao observado no caso da zeólita KL.

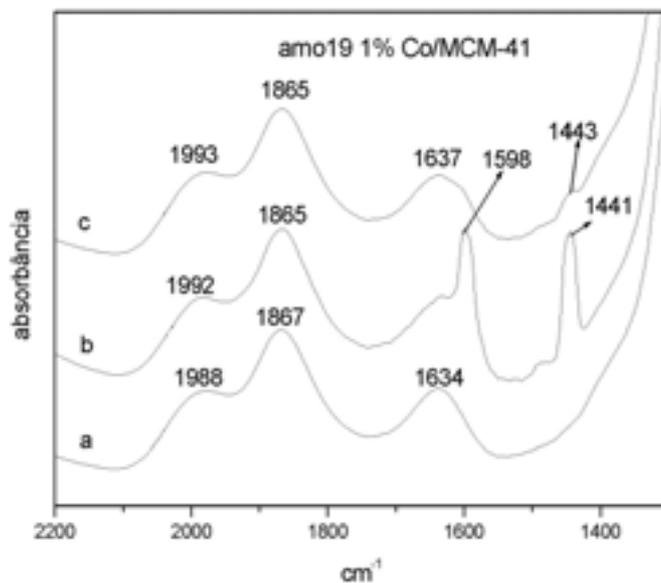


Figura 54 Espectro na região de 2200 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  da amostra com 1% Co/MCM-41 (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

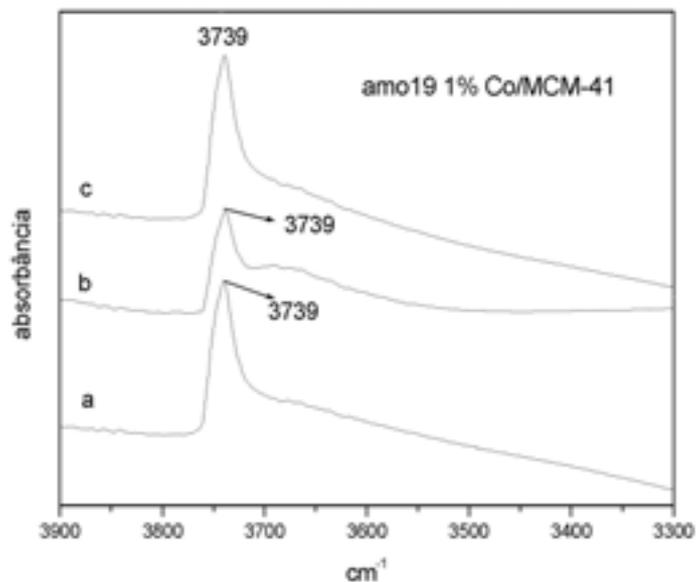


Figura 55 Espectro na região de 3900 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  da amostra com 1% Co/MCM-41 (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

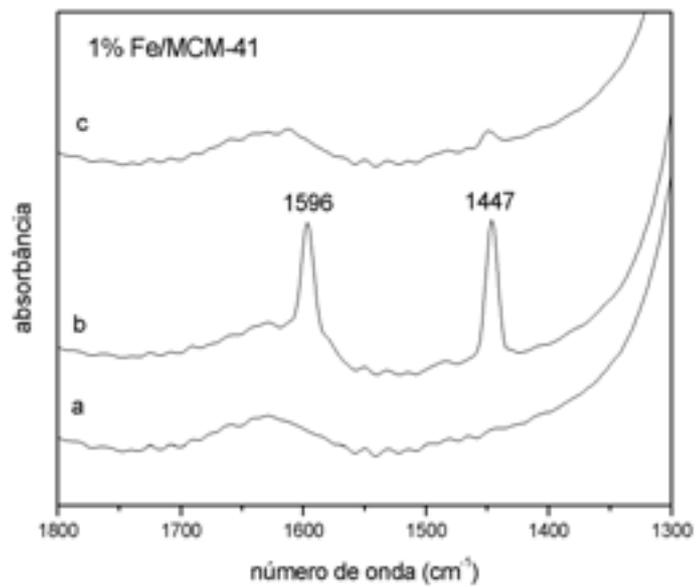


Figura 56 Espectro na região de 2200 a 1300 cm<sup>-1</sup> da amostra 1% Fe/MCM-41: (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

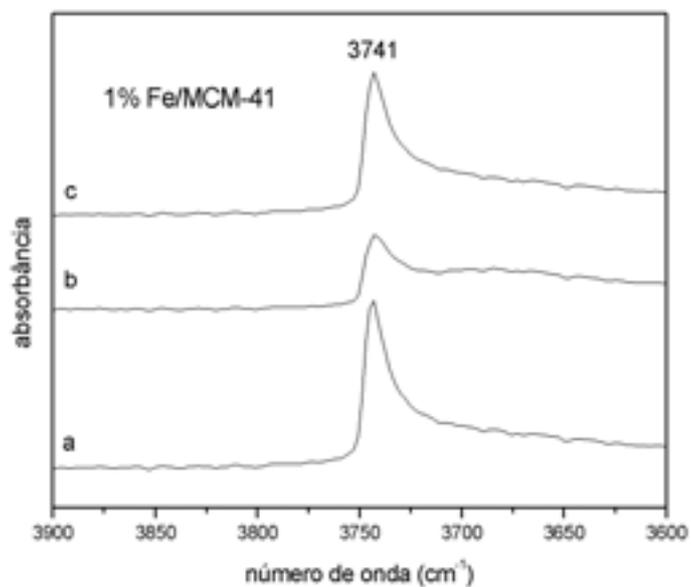


Figura 57 Espectro na região de 3900 a 3600 cm<sup>-1</sup> da amostra 1% Fe/MCM-41 (a) sem piridina, (b) com piridina adsorvida, (c) com piridina adsorvida após evacuação a 250°C.

Szegedi *et al.* (60) identificaram para a amostra Fe-MCM-41 bandas de OH na faixa de 3400- 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo esses autores, geralmente os espectros contém uma banda intensa em 3740  $\text{cm}^{-1}$  devido a grupos SiOH situados dentro e fora das paredes como grupos OH terminais. A segunda banda aparece em número de onda mais baixo (3400  $\text{cm}^{-1}$ ) e sua posição é influenciada pela incorporação de Fe.

Após a adsorção de piridina, Szegedi *et al.* (60), também, não encontraram a banda de piridina em 1540  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à acidez de Bronsted, nem em 1450  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à piridina coordenada ligada a sítios ácidos de Lewis, concluindo que a Fe- MCM-41 não possui acidez de Lewis nem Bronsted. Já para as amostras com Co (Co-MCM-41), estes autores verificaram a ausência de acidez de Bronsted e a presença da acidez de Lewis, já que elas não apresentam a banda em torno de 1540  $\text{cm}^{-1}$ , mas sim a de 1450  $\text{cm}^{-1}$ . No caso das amostras contendo ferro, encontraram acidez de Lewis para todos os teores de ferro (1 e 5%) utilizados e de Bronsted para teores elevados (> 5% de ferro). Este último resultado não concorda com os encontrados neste trabalho, que para um teor de Co de 1 % na MCM-41 não detectou nenhum tipo de acidez.

Zhang *et al.* (73) utilizaram três tipos diferentes de alumina comercial como suporte para a preparação de catalisadores com 12% de Co. Eles identificaram, pela análise de infravermelho, bandas relativas a acidez de Lewis.

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

A avaliação dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch foi realizada somente para as amostras com 1%Fe/KL, 5%Fe/KL, 5%Co/KL e 1% Fe/MCM-41, sendo que para amostra com 1% Fe/MCM-41 só foi determinada a conversão. Foi avaliada a conversão de CO na reação, assim como a distribuição de produtos obtidos.

A amostra com 1% Fe/KL foi mais seletiva para  $\text{C}_{5+}$  (54,7%, soma da porcentagem de gasolina mais diesel mais  $\text{C}_{19+}$ ), porém apresentou valores muito

próximos para leves ( $C_2-C_5$ ), gasolina e diesel, 28,8%; 28,1%; 20,9%; respectivamente. Os produtos obtidos em menor quantidade foram os pesados  $C_{19}^+$  (cera, 5,7%), tendo sido a seletividade para metano de 16,5 % (figura 58).

Para a amostra com 5% Fe/KL, a maior seletividade foi também para  $C_5^+$  (46,9%), sendo os resultados obtidos para leves e gasolina muito parecidos, de 34,9% e 31,4%, respectivamente. O produto obtido em menor quantidade foi o diesel, de 3,1% (figura 59).

A amostra com 5% Co/KL, assim como as outras amostras, também apresentou uma maior seletividade para  $C_5^+$  (62,0%), sendo os valores encontrados para metano, gasolina e diesel de 22,4%, 27,6% e 23,6%, respectivamente. O produto obtido em menor quantidade foi à fração  $C_{19}^+$  (10,8%), tendo sido a seletividade para leves muito parecida (15,6%) (figura 60).

Conforme se pode observar, entre os três catalisadores o que apresentou uma maior conversão de CO foi o de 5% Fe/KL e, também, uma maior seletividade para leves (tabela 18 e figura 61).

A seletividade para gasolina foi ligeiramente maior para a amostra com 5%Fe/KL, sendo os valores muito próximos para as três amostras. A amostra com 5%Fe/KL apresentou a menor seletividade para diesel, enquanto o valor mais alto foi obtido quando se testou a amostra com 5%Co/KL.

O catalisador de Co suportado na zeólita KL, apesar de apresentar a mais baixa conversão, apresentou altas seletividades para gasolina e diesel.

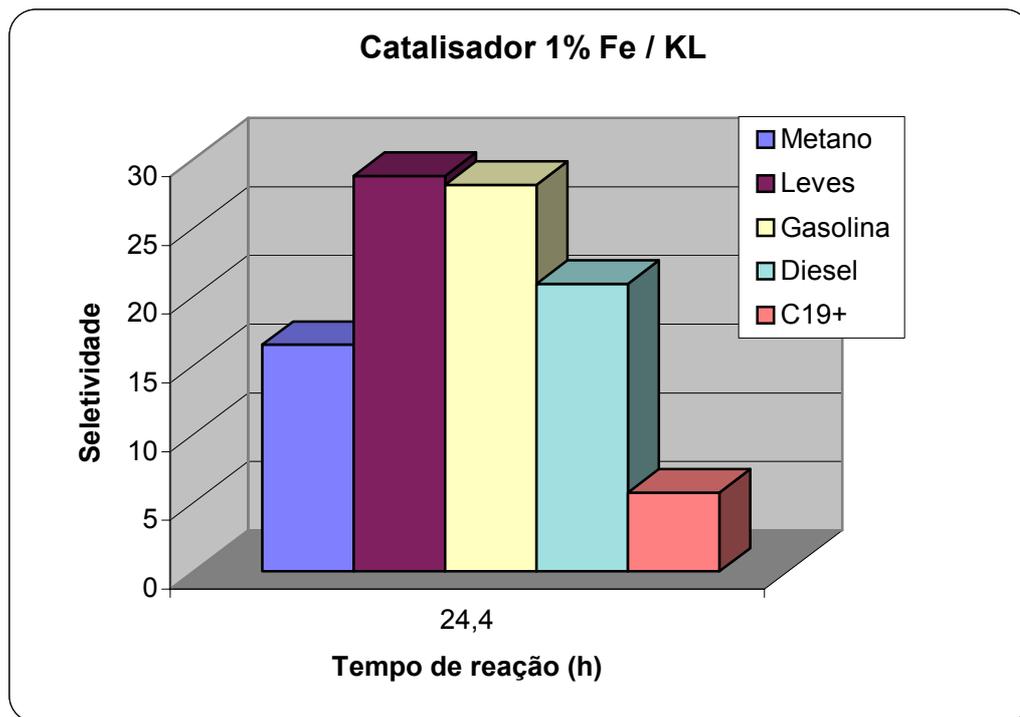


Figura 58 Distribuição de produtos da amostra com 1% Fe/KL.

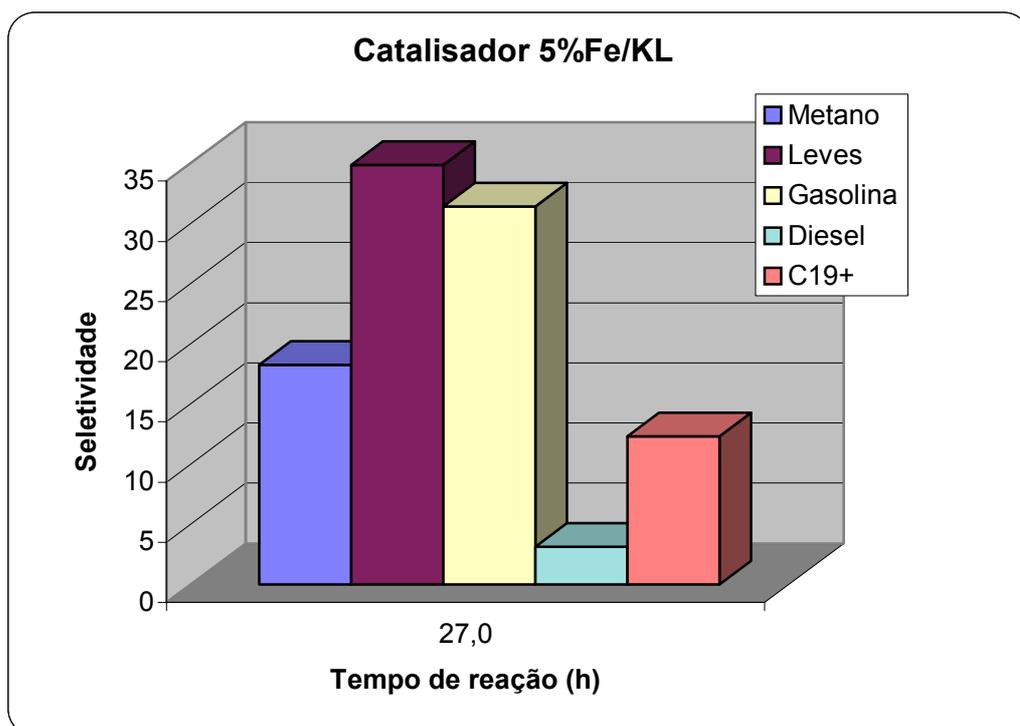


Figura 59 Distribuição de produtos da amostra com 5% Fe/KL.

Ao se comparar os resultados obtidos para a amostra 5 % Fe/KL e para a amostra 5 % Co/KL (tabela 18 e figura 62) verifica-se que a seletividade para leves quando o metal impregnado foi Fe foi quase o dobro do obtido quando foi o Co, ao mesmo tempo em que a seletividade para C<sub>5+</sub> foi bem maior para as amostras com Co. Este resultado comprova trabalhos anteriores de que catalisadores de Co promovem a formação de hidrocarbonetos mais pesados que os de Fe (63).

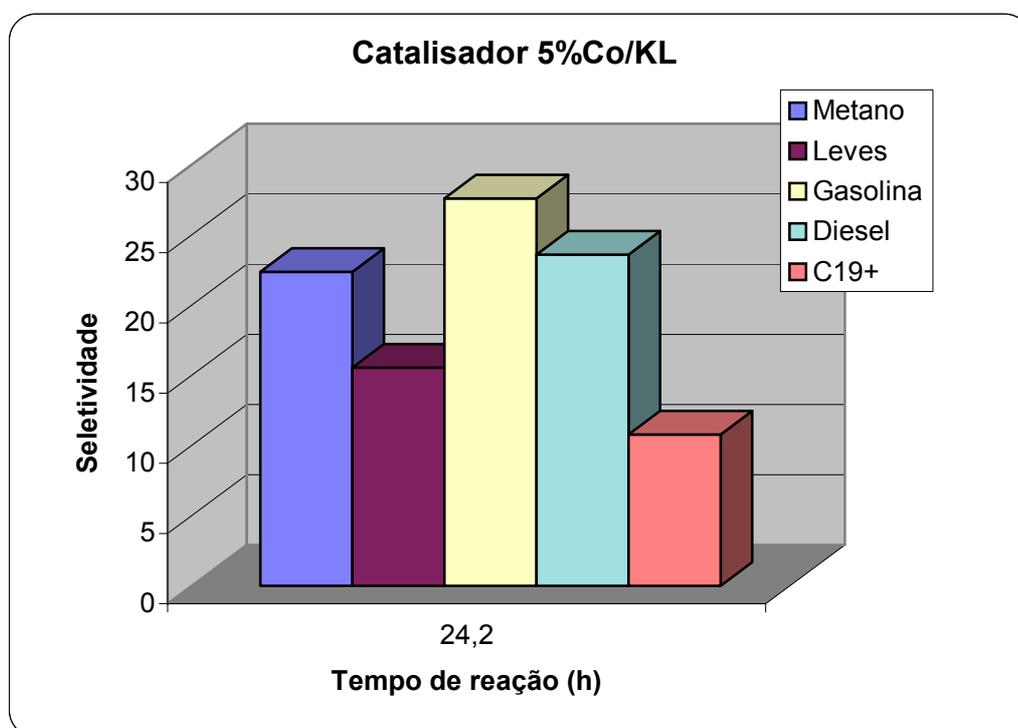


Figura 60 Distribuição de produtos da amostra com 5% Co/KL.

Para o catalisador de ferro suportado em MCM-41 não foi possível obter os resultados de distribuição de produtos devido a uma interrupção no teste, que foi ocasionado por uma falta de energia.

Mas pode-se observar que o catalisador atingiu a estabilidade na conversão de CO com poucas horas de uso, ao contrário dos catalisadores suportados na

zeólita KL. Este fato deve-se, provavelmente, ao fato da MCM-41 ter poros muito maiores que a zeólita L, o que facilitaria a difusão dos reagentes e produtos no interior do catalisador.

Ao se comparar os resultados de conversão, percebe-se que o catalisador suportado em MCM-41 atingiu valores muito próximos ao do catalisador de Co (5%) suportado em KL e inferior ao do catalisador de Fe suportado na KL, com teor de ferro equivalente.

### **Influência do teor de Ferro**

Verificou-se que o catalisador com maior teor maior (5% Fe/KL) proporcionou uma maior conversão. Esse fato foi, provavelmente, devido ao maior número de sítios ativos na superfície conforme comprovado pelo resultado de quimissorção que indicou uma maior dispersão no catalisador com 5% de Fe.

Mas, por outro lado, a distribuição de produtos foi deslocada para as frações mais leves, aumentando a porcentagem de leves e gasolina em detrimento da fração diesel.

Tabela 18 - Conversão e distribuição de produtos para as amostras com 1%Fe/KL, 5%Fe/KL, 5%Co/KL e 1%Fe/MCM-41.

Amostras	Conversão (%)	Metano	Leves	Gasolina	Diesel	C <sub>5+</sub>	C <sub>19+</sub>
1% Fe/KL	19	16,5	28,8	28,1	20,9	54,8	5,7
5% Fe/KL	32	18,2	34,9	31,4	3,1	46,9	12,3
5% Co/KL	13	22,4	15,6	27,6	23,6	62,0	10,8
1% Fe/MCM-41	19	-	-	-	-	-	-

### **Influência do suporte**

Comparando os catalisadores de 1% de Fe suportados na zeólita KL (microporosa) e na MCM-41 (mesoporosa), pode-se concluir que as conversões foram da mesma ordem de grandeza. Cabe mencionar que no caso da MCM-41, o

teste foi interrompido com 7 horas e não se pode afirmar nada em relação à manutenção dos níveis de conversão para tempos maiores.

Também não foi possível fazer uma avaliação da influência do tamanho de poros do suporte na distribuição de produtos.

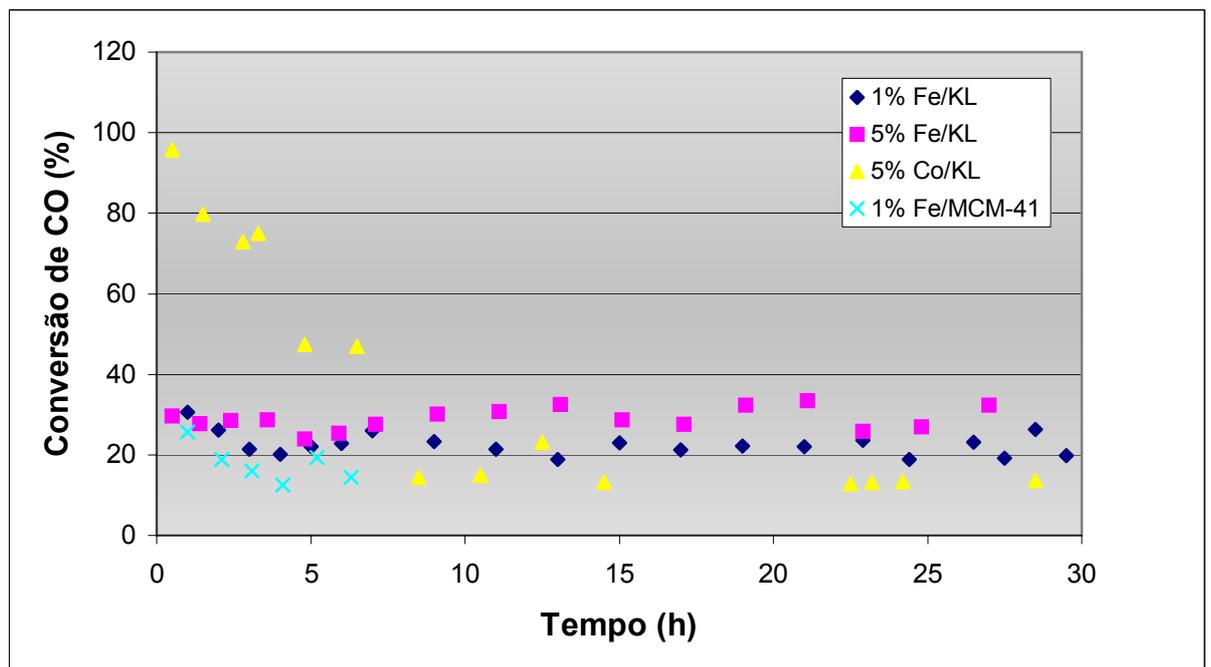


Figura 61 Conversão das amostras com 1%Fe/KL, 5% Fe/KL, 5% Co/KL e 1% Fe/MCM-41.

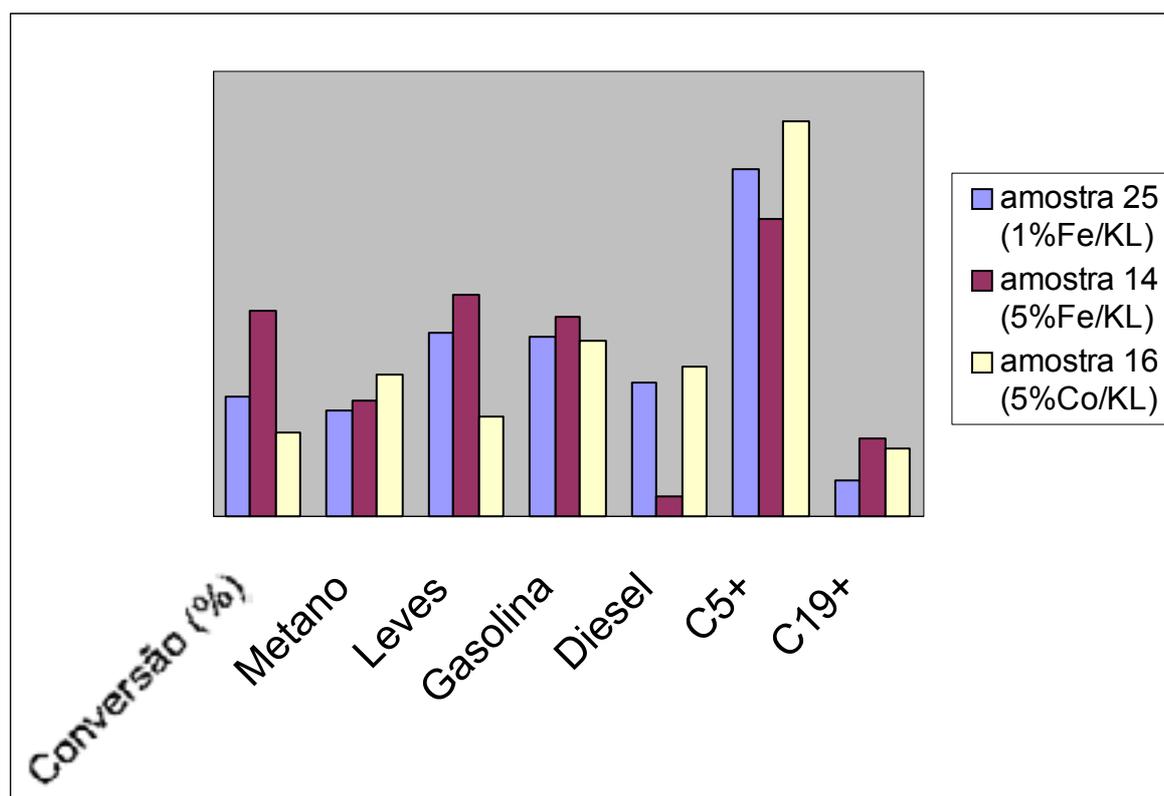


Figura 62 Seletividade das amostras com 1%Fe/KL, 5%Fe/KL, 5%Co/KL e 1%Fe/MCM-41.

### Influência do metal

Verificou-se que o Fe foi mais ativo que o Co em termos de conversão de CO. É possível que este resultado se deva à boa dispersão encontrada para o Fe, superior às observadas na literatura para catalisadores de Co, considerando que a atividade destes catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch está relacionada diretamente com a dispersão do metal sobre o suporte (55).

Já no caso da distribuição de produtos, observa-se que o Co promoveu uma maior quantidade de produtos na faixa de diesel, assim como uma menor quantidade de leves. Este resultado está de acordo com a literatura (26), que diz que o catalisador de cobalto conduz a uma distribuição mais ampla de produtos, com maior quantidade de frações mais pesadas (diesel e cera).

Segundo O'Brien *et al.* (44), que prepararam catalisadores de Fe suportados em sílica, alumina, silicato de magnésio e aluminato de magnésio contendo cerca de 23 % do metal, a taxa de produtividade de hidrocarbonetos diminui à medida que a conversão do CO aumenta. Eles obtiveram resultados diferentes para os catalisadores de Fe suportados em sílica e silicato de magnésio, de 32 e 7 %, respectivamente, porém essas amostras exibiram uma fraca estabilidade em suas atividades. As amostras suportadas em alumina e aluminato de magnésio obtiveram altas conversões. Não é possível comparar os resultados obtidos por esses autores com os desse trabalho, visto que o teor de ferro é diferente e as condições de reação também.

Bengoa *et al.* (45) prepararam catalisadores com 5% de Fe suportados na zeolita L em sua forma potássica (ZLK) e ácida (ZLH) para a síntese de FT, tendo sido realizada em 48 horas, usando um reator de leito fixo a 270°C 250°C em pressão atmosférica. Eles obtiveram valores de conversão de CO para a KHL (4,8%) quase duas vezes maiores que para a ZLK (2,6%). No entanto uma maior quantidade de olefinas foi produzida pelo catalisador ZLK. Uma alta razão olefina/ parafina pode ser atribuída à basicidade do suporte. Essa razão foi de 2,4 para a Fe/ZLK e de 1,4 para a Fe/ZLH. Esses valores de conversão são muito mais baixos do que os obtidos nesse trabalho.

Kraum e Baerns (14) estudaram a influência de vários precursores de Co aplicados na preparação de catalisadores de Co (12 % de teor) suportados em titânio, cério e zircônio. Para os catalisadores preparados com nitrato de cobalto (Co-NIT) eles observaram que após um período de 18 horas, a conversão de CO foi de aproximadamente 7%, e depois de 70- 140 horas, essa conversão passou a se manter constante entre 14 e 15%. Enquanto a conversão do CO aumentou, a seletividade para metano variou de 15% para aproximadamente 10%, permanecendo constante neste valor. Concomitantemente, a seletividade para C<sub>5</sub><sup>+</sup> aumentou de 75% para 80%.

O resultado obtido para a conversão de CO por Kraum e Baerns depois de 70- 140 horas foi muito próximo ao obtido neste trabalho para o catalisador Co/KL, que foi de 13%. Já a seletividade para metano apresentou valores mais

altos que os apresentados por Kraum e Baerns e a seletividade para  $C_5^+$  foi mais baixa.